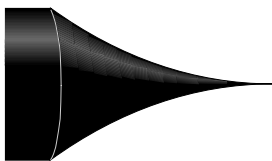


**Zeitaufgelöste STM-Untersuchungen
zur Silizid- und Metall-Epitaxie der Systeme
Fe-, Cu-, Pt/Si(111) und Cu/W(110)**

**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

vorgelegt von
Klaus Reshöft

Kiel 2001



Ich danke Prof. Dr. U. Köhler für stete Förderung sowie allen Mitarbeitern am Projekt, die durch kleine und große Taten zum Gelingen der Messungen beigetragen haben: Dr. C. Jensen, M. Mozaffari-Afshar, K. Büscher (Meßbetrieb); V. Bernard, W. Jöhnk (Feinmechanik); H. Köpp (Pumpenwartung).

Für die persönliche Unterstützung gilt mein besonderer Dank B. Schulze sowie L. & K. Reshöft.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Reaktive und nichtreaktive Systeme	2
1.2	Eisen, Kupfer und Platin auf Silizium(111)	3
1.3	Kupfer auf Wolfram(110)	4
1.4	Warum MBE?	5
1.5	Zeitauflösendes Hochtemperatur-STM	6
2	Experimenteller Aufbau	9
2.1	Die UHV-Apparatur	9
2.2	Das Hochtemperatur-STM	12
2.2.1	Funktionsprinzip	12
2.2.2	Mechanischer Aufbau	14
2.2.3	Tunnelbildaufnahme bei hoher Temperatur	21
2.3	Das Transfersystem	23
2.3.1	Manipulator	23
2.3.2	Probenhalter	24
2.3.3	Probenmagazin	25
2.4	Die Verdampfer	26
2.4.1	Verdampfer-Flansch	26
2.4.2	Verdampfer-Inlays für Kupfer, Eisen und Platin	28
2.4.3	Abschattungseffekte der Tunnelspitze	29
3	Substrat & Adsorbat	31
3.1	Silizium(111)-(7×7)	31
3.1.1	Die reine Si(111)-Oberfläche	31
3.1.2	Präparation der Si(111)-Startfläche	34

3.2	Wolfram(110)	35
3.2.1	Die reine W(110)-Oberfläche	35
3.2.2	Präparation der W(110)-Startfläche	36
3.3	Aufbringen der Adsorbate	37
3.3.1	MBE-Prinzip	37
3.3.2	Betreiben der Verdampfer	37
3.3.3	Bedeckungsseichung	38
4	Kristallwachstum	43
4.1	MBE-Epitaxiemethoden – RDE, SPE	43
4.2	Theorie des Kristallwachstums	44
4.2.1	Thermodynamisches Wachstum	44
4.2.2	Statistisch kinetische Nukleationstheorie	45
4.3	Pseudomorphe Phasen	51
5	Eisen auf Silizium(111)-(7×7)	53
5.1	Strukturen und Phasendiagramme	53
5.1.1	Volumenphasen	53
5.1.2	Pseudomorphe Phasen auf Si(111)	56
5.2	Silizidepitaxie unter reaktiver Deposition (RDE)	62
5.2.1	Keimformen im Temperaturbereich 400-560°C	62
5.2.2	Keimformen im Temperaturbereich 235-350°C	78
5.2.3	Nukleation, Lagenwachstum, Koaleszenz	81
5.2.4	Silizium-Bilanz für Typ-H	94
5.2.5	Stöchiometrische Zusammensetzung für Typ-H	99
5.2.6	Kritische Keimgröße und Gesamtaktivierungsenergie	102
5.2.7	Wachstum bei 160°C	108
5.2.8	MBE-Abscheidung bei RT	110
5.3	Silizidepitaxie aus der festen Phase (SPE)	116
5.3.1	Bedeckung im Submonolagenbereich	116
5.3.2	Bedeckung von 1 ML _{Si(111)}	118
5.3.3	Bedeckungen oberhalb 1.55 ML _{Si(111)}	126
5.3.4	Höhere Bedeckung	131
5.3.5	Silizium-Bilanz für Typ-I	135

5.3.6	Stöchiometrische Zusammensetzung für Typ-I	137
5.3.7	Silizium-Bilanz für Typ-S	138
5.3.8	Stöchiometrische Zusammensetzung für Typ-S	138
5.4	Fazit und Ausblick	140
6	Kupfer auf Silizium(111)-(7×7)	148
6.1	Einführung	148
6.2	Silizidepitaxie unter reaktiver Deposition (RDE)	149
6.2.1	Wachstum im Temperaturbereich 130-300°C	149
6.2.2	Wachstum bei 460°C	156
6.2.3	Oberflächenstruktur	159
6.2.4	Silizium-Bilanz	164
6.2.5	Stöchiometrische Zusammensetzung	166
6.2.6	Kritische Keimgröße und Gesamtaktivierungsenergie	168
6.2.7	MBE-Abscheidung bei RT	171
6.3	Silizidepitaxie aus der festen Phase (SPE)	176
6.4	Fazit und Ausblick	179
7	Platin auf Silizium(111)-(7×7)	183
7.1	Einführung	183
7.2	RDE-Wachstum im Temperaturbereich 385-445°C	184
7.2.1	Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase	185
7.2.2	Die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Phase	192
7.2.3	Metastabile Strukturtypen	196
7.2.4	Die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase	201
7.2.5	Wachstumsprozeß in der Übersicht	204
7.3	RDE-Wachstum bei 530°C	208
7.4	MBE-Abscheidung bei RT	211
7.5	Hochtemperaturflashen	213
7.6	Fazit und Ausblick	214
8	Kupfer auf Wolfram(110)	217
8.1	Einführung	217
8.2	Wachstumsprozeß in der Übersicht	219

8.3	Erste Lage	221
8.4	Zweite Lage	226
8.5	Dritte und vierte Lage	232
8.6	Höhere Lagen	237
8.7	Wachstum oberhalb RT	238
8.8	Einfluß von Verunreinigungen	240
8.9	Fazit und Ausblick	241
	Zusammenfassung	245
	Abkürzungen	247

Kapitel 1

Einleitung

Festkörperoberflächen haben in der Technologie einen bedeutenden Stellenwert. Sie treten bei der industriellen Umsetzung von Stoffen in Form von Katalysatoren in Erscheinung. Im Rahmen der Halbleitertechnologie und Informationstechnik werden über gesteuerte Oberflächenprozesse dünne, teilweise nur wenige Atomlagen umfassende Schichten bzw. Schichtsysteme aus unterschiedlichen Materialien aufgewachsen. Auf diese Weise wird die Herstellung elektronischer Bauelemente (z.B. Dioden, Transistoren) oder 3-dimensionaler, hochintegrierter Schaltkreise in der Halbleitermatrix (z.B. Mikroprozessoren, Speicherchips) vorgenommen. Auch bei der Werkstoffherstellung spielen Dünnschichtverfahren zunehmend eine Rolle. Beispielsweise kann der Verschleiß von Präzisionswerkzeugen oder der Gasdurchtritt durch Kunststoffmembranen mit dünnen Hartschichten erheblich reduziert werden. Katalysatoroberflächen, die oftmals spezielle Filme auf einer Substratunterlage darstellen, werden selbst wiederum durch einen Oberflächen-Abscheidungs- bzw. Wachstumsprozeß erzeugt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen gemäß ihrer hohen Bedeutung Wachstumsprozesse und die sich hierbei primär ausbildenden Strukturen an Oberflächen zeitaufgelöst untersucht werden. Darüber hinaus wurde das Ziel verfolgt, durch definierte Variation der Präparationsparameter kinetische Größen unter Heranziehung einer von Venables et al. eingeführten Nukleationstheorie [Ven84, Ven94] zu bestimmen. Das grundlegende Verständnis dieses Teilgebietes der Physik ist der Schlüssel zur weiteren Miniaturisierung in der Mikroelektronik und zur Realisierung neuartiger und schnellerer Bauelemente. Auf dem Gebiet oberflächenaktiver Schichten ist es der Schlüssel zum Verständnis der Wirkungsweise von Katalysatoren und zu deren gezielter Weiterentwicklung.

Mit der Methode der bildgebenden Rastertunnelmikroskopie (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*), die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommt, kann dabei ein tiefgreifendes Verständnis erzielt werden. Zum einen stellen STM-Bilder im Gegensatz zu Beugungsmethoden den realen Raum dar, die Topographie und die sich ausbildenden Strukturen können also direkt gesehen werden. Andererseits ist es möglich, wegen der extrem hohen, bis in atomare Dimensionen hineinreichenden Ortsauflösung dieser Methode auch elementare, im Submikroskopischen stattfindende Prozesse noch zu erfassen. Zeitliche Abhängigkeiten ergeben sich generell aus der Aufnahme ganzer Bildsequenzen.

1.1 Reaktive und nichtreaktive Systeme

Grundsätzlich läßt sich das Wachstum von Adsorbaten auf Festkörperoberflächen in zwei Kategorien unterteilen. Es können legierungsbildende Prozesse ablaufen, d.h., die auf die Oberfläche auftreffenden Atome bzw. Moleküle reagieren mit dem Substrat, und es kommt zur Ausbildung einer neuen Stoffart. Auf der anderen Seite kann eine nichtreaktive Abscheidung vonstatten gehen, bei der der auftreffende Stoff zwar unter Wechselwirkung mit der Substratoberfläche, nicht aber unter Mischung nukleiert. Beide Kategorien sollen in der vorliegenden Arbeit exemplarisch untersucht werden.

Als Systeme für den reaktiven Fall sind u.a. Adsorptionen von Metallen auf thermisch erwärmten Halbleiteroberflächen anzuführen. In der Regel sind hierbei einige 100°C erforderlich. Im Fall von Silizium als Substrat führt die Reaktion auf der Oberfläche zur Bildung von Metall-Silizium-Verbindungen, die unter dem Begriff *Silizide* zusammengefaßt werden. Der nichtreaktive Fall wird durch die gleichen Systeme bei niedrigen Temperaturen, in der Regel bereits Raumtemperatur (RT, *Room Temperature*), repräsentiert oder aber durch reine Metall-Metall-Systeme mit hochschmelzenden Substraten, wie z.B. Wolfram. Im letztgenannten Beispiel kann selbst bei sehr hohen Temperaturen von weit über 1000°C bis hin zur Desorptionsgrenze des Adsorbates eine Reaktion ausbleiben. Des weiteren beinhaltet die Kategorie der nichtreaktiven Systeme die Sättigung einer Oberfläche mit leicht flüchtigen Stoffen. Ein Beispiel stellt die ausführlich untersuchte Adsorption von Wasser auf Silizium(001) dar [And94].

	<i>Metalle auf Halbleitern</i>	<i>Metalle auf Metallen</i>
	<i>Fe/Si(111) Cu/Si(111) Pt/Si(111)</i>	<i>Cu/W(110)</i>
<i>Raumtemperatur</i>	<i>nicht reaktiv</i>	<i>nicht reaktiv</i>
<i>einige 100°C</i>	<i>reaktiv</i>	<i>nicht reaktiv</i>

Tabelle 1.1: Untersuchte Systeme in den beiden Gruppen ‘Metalle auf Halbleitern’ und ‘Metalle auf Metallen’, klassifiziert hinsichtlich reaktiver und nichtreaktiver Bedingungen.

Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden gemäß Tabelle 1.1 die folgenden Systeme ausgewählt. Aus der Gruppe ‘Metalle auf Halbleitern’ die Systeme ‘Eisen...’, ‘Kupfer...’ und ‘Platin auf Silizium(111)-(7×7)’, aus der Gruppe ‘Metalle auf Metallen’ das System ‘Kupfer auf Wolfram(110)’.

Metall-Halbleiter-Systeme können, wie bereits gesagt, reaktiv und nichtreaktiv sein. Beide Fälle sind in der Informationstechnik von Bedeutung, so daß Verständnis und Beherrschung beider Wachstumsprozesse von fundamentalem Interesse sind. Epitaktische, halbleitende Silizide sind für den Aufbau schneller Mikrowellenbauelemente und die Herstellung optoelektronischer Bauelemente interessant. Epitaktische, metallische Silizide sind bei der Metallisierung von Mikrochips von Bedeutung oder finden Anwendung als Schottky-Kontakt und der Gate-Metallisierung mit niedrigem Widerstand. Des weiteren kommen sie auch bei neuen ultraschnellen Bauelementen, wie dem Metall-Basis- oder dem Permeable-Basis-Transistor, zum Einsatz. Auf der anderen Seite finden reine, nicht reagierte Metallfilme wegen ihrer hohen Leitfähigkeit ebenfalls bei der

Metallisierung Anwendung. Der Begriff ‘Metallisierung’ bezieht sich auf diejenigen Strukturen auf einem Halbleiterchip, die der Kontaktierung (Ohmscher Kontakt) und elektrischen Verbindung (Leiterbahn) der auf dem Chip integrierten Bauelemente dienen.

1.2 Eisen, Kupfer und Platin auf Silizium(111)

In der Mikroelektronik gehören Schaltkreise auf Silizium-Basis immer noch zum Standard. In diesem Zusammenhang werden heute verstärkt Materialien erforscht, mit denen sich neuartige oder leistungsfähigere Silizium-Bauelemente realisieren lassen. Hinsichtlich ihrer speziellen Eigenschaften sind die ausgewählten Systeme in jüngerer Zeit für eine Anwendung interessant geworden.

Eisensilizid gehört zur Gruppe der $3d$ -Übergangsmetallsilizide. Zwei bekannte Vertreter sind die Disilizide CoSi_2 und NiSi_2 , die aufgrund ihrer guten Epitaxiefähigkeit [Kän93] bereits seit vielen Jahren ausgiebig untersucht wurden und wegen ihres metallischen Verhaltens und ihrer hohen thermischen Stabilität längst Eingang in technologische Anwendungen gefunden haben. CoSi_2 ist eines der Silizide mit dem niedrigsten spezifischen Widerstand, $13 - 14 \mu\Omega\text{cm}$ bei RT. Diese Eigenschaft wird hinunter bis zu einer Filmdicke von 10 \AA beobachtet [Sch94]. Eisensilizid erhielt demgegenüber erst in den letzten 10 Jahren verstärkte Aufmerksamkeit. Es existieren mehrere Phasen mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Mögliche Anwendungen kommen für das metallische $\alpha\text{-FeSi}_2$ in Betracht. Sofern es epitaktisch aufgewachsen werden kann, wären dies die Schottky-Diode oder der Permeable-Basis-Transistor auf Silizium-Basis, für den das verwandte CoSi_2 bereits eingesetzt wird. Das größere technologische Interesse gilt allerdings dem halbleitenden $\beta\text{-FeSi}_2$, ein Silizid, das zu den wenigen halbleitenden Übergangsmetallsiliziden überhaupt gehört. Die schmale direkte Bandlücke von etwa 0.85 eV mit der entsprechenden Wellenlänge von etwa $1.46 \mu\text{m}$ läßt den Einsatz für infrarotnahe optische Bauelemente (Emitter und Detektoren) möglich erscheinen. Da die Wellenlänge zudem im Fenster maximaler Transmission optischer Glasfaserkabel liegt [Sze81], könnte dieses Silizid in der Zukunft eine bedeutende Rolle für die Datenübertragung spielen. Des weiteren ist $\beta\text{-FeSi}_2$ innerhalb der Silizium-Technologie ein potentieller Kandidat für das Basis-Material eines Hetero-Bipolar-Transistors. Voraussetzung bei alledem ist die Herstellung qualitativ hochwertiger, epitaktischer Schichten. Gerade dieses gestaltet sich jedoch aufgrund vergleichsweise großer Gitterfehlanpassung zum Silizium schwierig.

Auch dem System ‘Kupfer auf Silizium’ kommt in jüngerer Zeit erhöhte Bedeutung zu. Seit mehr als 30 Jahren wurde ausschließlich Aluminium für Metallfilm-Leiterbahnen auf Silizium-Chips eingesetzt. Obwohl Kupfer ein wesentlich besserer elektrischer Leiter ist, wodurch elektrische Signale im Vergleich zu Aluminium um bis zu 40% schneller übertragen werden können, konnte es in der Vergangenheit nicht eingesetzt werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß das Kupfer sich mit Silizium verbindet und seine Atome über den gesamten Silizium-Chip verbreitet, wodurch die halbleitenden Eigenschaften und somit die Funktion der Transistoren zerstört werden. Den Entwicklern von IBM ist es 1997 gelungen, dieses Problem durch Einkapselung der Kupferleitungen zu lösen. Dieses erfolgt durch Auflegen einer Barriere aus einer speziell entwick-

kelten Metall-Legierung, welche auf Silizium gleichzeitig die Haftung des Kupfers verbessert. Zusätzlich wurde das Problem der höheren Rauigkeit von Kupferfilmen durch chemisch-mechanisches Polieren gelöst. Neben einer höheren Performance der Kupfer-Cips wird mit dieser neuen Technologie auch in Zukunft eine weitere Miniaturisierung, und damit höhere Packungsdichte, erreichbar sein. Die Mindestbreite von 0.25 - 0.35 μm bei Aluminium-Leiterbahnen kann bei Kupfer nämlich mit etwa 50% deutlich unterschritten werden.

Platinsilizid ist aufgrund ausgezeichneter Schottky- und Ohm-Charakteristiken mit Typ-n- und Typ-p-Silizium eines der am häufigsten verwendeten Kontaktmaterialien bei Silizium-Bauelementen. Darüber hinaus ist Platinsilizid in der letzten Dekade für den Einsatz bei Infrarot-Detektoren interessant geworden, die im mittleren Infrarot-Fenster der Atmosphäre (3 - 5 μm) arbeiten. Die niedrige Schottky-Barrierenhöhe auf p-dotiertem Silizium(001) liegt im Bereich zwischen 220 und 240 meV und liefert eine 'cut-off'-Wellenlänge von $\sim 5.4 \mu\text{m}$. Der Vorteil dieses Detektors gegenüber anderen Materialien ist seine Kompatibilität mit der Silizium-Technologie, so daß sich integrierte Arrays für Wärmebildkameras realisieren lassen.

Die moderne Mikroelektronik wird, trotz aller Bemühungen um neue Materialien, derzeit immer noch vom Silizium dominiert. Technologisch wird immer noch die Silizium(001)-Fläche zur Bauelementeproduktion eingesetzt. Die Untersuchungen dieser Arbeit erfolgen demgegenüber ausschließlich auf der Silizium(111)-Fläche. Dies entspricht nicht unmittelbar den Voraussetzungen in der Technologie. Die hier verwendete Silizium(111)-(7 \times 7)-Fläche ist aber gegenüber der Silizium(001)-Fläche experimentell von Vorteil. Ihre Stabilität gegenüber Adsorption der meisten Kontaminationen aus dem Restgas und ihre hohe Korrugation machen sie zu einer geeigneten Fläche, um das Wachstum mit dem STM bei hohen Temperaturen zu verfolgen.

1.3 Kupfer auf Wolfram(110)

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit widmet sich einem System aus der Metall-Metall-Epitaxie. Anwendungsbezogen stellt das 'Kupfer auf Wolfram(110)'-System als bimetallisches Substrat einen potentiell interessanten Katalysator dar [Lin88]. Im übrigen finden Kupferfilme Anwendung als Zwischenschicht in magnetischen Sandwich- und Vielfachschichten [Bau96], die unter Ausbildung des GMR-Effektes (*Giant Magneto Resistance*) als Festplattenleseköpfe bedeutsam sind. Eine weitere Rolle für diese Arbeit spielen die Systeme 'Kupfer...', aber auch 'Eisen...' und 'Platin auf Wolfram(110)' hinsichtlich quantitativer stöchiometrischer Aussagen über die entsprechenden Silizidsysteme. So konnte mit Kenntnis der atomaren Struktur der nicht mischenden Metall-Metall-Systeme eine absolute Bedeckungsrechnung der Adsorbate auf einem Wolfram(110)-Einkristall vorgenommen werden.

Der Themenkreis der Metall-Metall-Epitaxie findet seinen Ausgangspunkt in den ersten Elektronen-Beugungsuntersuchungen von Lassen und Brück [Las34, Las35]. Aufgrund der schlechten Vakuumbedingungen konnten allerdings lange Zeit keine glaubwürdigen theoretischen Analysen der experimentellen Daten vorgenommen werden, da Kontaminationen extremen Einfluß auf die Struktur und das Wachstumsverhalten bei der Metall-Metall-Epitaxie haben. Das System 'Kupfer auf Wolfram(110)' wurde mit dem Aufkommen der UHV-Technik (*Ultrahochvakuum*,

Ultra High Vacuum) frühzeitig untersucht. Sowohl LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) als auch eine Reihe anderer oberflächensensitiver Techniken wurden von Taylor [Tay66], Moss und Blott [Mos69] sowie Bauer et al. [Bau74] hierauf angewendet. Die LEED-Messungen zeigen beim Wachstumsprozeß innerhalb der ersten Kupferlagen eine Satelliten-Reflexstruktur, was Taylor zunächst veranlaßte, fälschlicherweise die Bildung einer Oberflächenlegierung zu postulieren. Auch sollte bei einer Hitzebehandlung das Kupfer in die Tiefe des Wolfram-Substrates diffundieren. Erst Moss und Blott sowie Bauer et al. schlossen eine Legierungsbildung beim ‘Kupfer auf Wolfram(110)’-System aus, indem sie das Beugungsmuster als Resultat einer Vielfachstreuung zwischen dem Wolfram-Substrat und einer verzerrten Kupfer-Epilage interpretierten. Obwohl das System über die Jahrzehnte immer wieder untersucht worden ist, konnte die Struktur der Übergangsschichten bis heute nicht zweifelsfrei geklärt werden. Darüber hinaus liegen bisher nur unvollständige STM-Untersuchungen vor, die ausschließlich die elektronische Struktur der ersten Kupferlage behandeln [Him94, Mo94, Jun95]. Diese beiden Fakten lassen eine erneute ausführliche und insbesondere *in situ zeitaufgelöste* STM-Untersuchung sinnvoll erscheinen.

1.4 Warum MBE?

Es gibt eine Anzahl wohlbeherrschter Verfahren zur standardmäßigen Herstellung extrem dünner Schichten. Hierzu zählen die Molekularstrahlepitaxie (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), die Niedrigdruck-Gasphasenepitaxie (LP-VPE, *Low Pressure VaPor Epitaxy*) und die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD, *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Bei diesen Verfahren erfolgt das Wachstum der Schichten epitaktisch, was bei der Herstellung moderner Bauelemente von zentraler Bedeutung ist. Da die Strukturen teilweise nur wenige Atomlagen dick sind, können nämlich die atomaren Rauigkeiten der Schichten, die wiederum von atomaren Prozessen abhängen, die Qualität der Bauteile maßgeblich beeinflussen. Die genannten Verfahren eignen sich für eine *in situ zeitaufgelöste* STM-Studie, bei der nachvollziehbare STM-Bildsequenzen aufgenommen werden sollen, generell deswegen, weil mit ihnen extrem niedrige Wachstumsraten erzielt werden können.

Auch wenn in der Technologie die chemische Gasphasenepitaxie (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) dominiert, so soll in dieser Arbeit einzig das MBE-Verfahren zur Anwendung kommen, das wegen einiger spezieller Vorteile in der Grundlagenforschung bevorzugt eingesetzt wird. Bei der MBE entstehen gegenüber der CVD auf der Oberfläche keine Nebenprodukte der chemischen Reaktion aus den Trägergasen. Diese können bei der CVD zum einen die Wachstumskinetik modifizieren oder Einfluß auf die Strukturbildung nehmen. Die Interpretation der Ergebnisse wird daher bei der MBE im Gegensatz hierzu nicht erschwert. Außerdem ist eine Abscheidung bei allen Substrattemperaturen, so auch bei Raumtemperatur, möglich. Die Metall-Halbleiter-Systeme können folglich im nichtreaktiven Regime untersucht werden, darüber hinaus ermöglicht dies neben der RDE (*Reactive Deposition Epitaxy*), bei der die Deposition direkt bei erhöhter Temperatur mit sofort ablaufender Reaktion erfolgt, einen weiteren Epitaxiemodus, nämlich die SPE (*Solid Phase Epitaxy*). Bei dieser wird zunächst ein nichtreaktives Abscheiden des Adsorbates bei Raumtemperatur vorgenommen und erst nachfolgend durch Tempern des

Substrates eine Legierungsbildung eingeleitet. Ein weiterer Vorteil des MBE-Verfahrens liegt in der gezielten Unterbrechung des Molekularstrahls bei Zuhilfenahme eines Shutters, wodurch ein Wachstumsprozeß spontan begonnen bzw. abrupt beendet werden kann. Eine genaue Kalibrierung des Teilchenflusses ist mittels einer Quarzoszillatorwaage nach der Vorwegnahme einer Absoluteichung möglich. Damit können, was bei der CVD nicht möglich ist, quantitative Aussagen bezüglich stöchiometrischer Zusammensetzungen gemacht werden.

Die Vorteile der CVD für die Technologie sind gegenüber der MBE darin zu sehen, daß die Erlangung defektfreier Schichten mit geeigneten Prozeßgasen bei geringeren Prozeßtemperaturen möglich ist. Eine Veränderung bereits strukturierter Teile des Bauelementes aufgrund Diffusion wird somit vermieden. Darüber hinaus werden durch den isotropen Gasfluß Abschattungseffekte an scharfen Kanten der Bauteile ausgeschlossen. Ein dritter Vorteil ist die Selektivität der CVD, wodurch der Wachstumsprozeß durch die Beschaffenheit der Unterlage gesteuert werden kann.

1.5 Zeitauflösendes Hochtemperatur-STM

Seit der Erfindung des STM durch Binnig und Rohrer et al. [Bin82] im Jahre 1982 konnten viele ungeklärte Fragen hinsichtlich der Struktur von Festkörperoberflächen beantwortet werden. Ergebnisse von STM-Untersuchungen hatten einen entscheidenden Anteil an der Durchsetzung heute allgemein akzeptierter Strukturmodelle, so z.B. auch des DAS-Modells (*Dimer-Adatom-Stacking fault*) von Takayanagi für die Silizium(111)-(7×7)-Oberfläche [Tak85, Ham86]. Auch konnte das Verständnis von Adsorptions- und Wachstumsvorgängen erweitert werden. Allerdings beruhten diese Erkenntnisse in der anfänglichen Zeit nur auf statischen Messungen. So wurde die Adsorption außerhalb des STM *ex situ* durchgeführt, die Probe ggf. abgekühlt und erst anschließend im STM untersucht. Ein grundlegendes Problem bei der Beurteilung solcher Messungen ergibt sich daraus, daß Relaxationsvorgänge aufgrund endlicher Zeitkonstanten beim Abkühlen der Probe oder beim Abschalten eines Gaszuflusses die Meßergebnisse verfälschen können.

Seit etwa 1993 wurde begonnen, auch zeitaufgelöste Untersuchungen an dynamischen Systemen, im folgenden als *in situ zeitaufgelöstes* Vorgehen bezeichnet, vorzunehmen. Dieses erweiterte Meßprinzip wurde maßgeblich von Köhler et al. [Köh93] vorbereitet. Zeitaufgelöste Untersuchungen, bei denen nacheinander viele Bilder während der Adsorption bzw. Epitaxie von derselben Stelle der Oberfläche aufgenommen werden, vermeiden grundsätzlich die Relaxationseffekte einer *ex situ* Untersuchung. Detaillierte Erkenntnisse über zeitliche Abhängigkeiten beim Nukleations- und Wachstumsprozeß können aus den Bilderfolgen direkt entnommen werden und das Wachstum betreffende Modellvorstellungen überprüft werden. Auf der anderen Seite stellen zeitaufgelöste Untersuchungen eine erhebliche experimentelle Herausforderung dar. Sie liegt im Festhalten der Oberfläche, insbesondere bei hohen Substrattemperaturen oder beim Durchfahren von Temperaturrampen, wie beispielsweise bei SPE-Experimenten, begründet und macht spezielle konstruktive Details im mechanischen Aufbau des STM und zusätzliche Kompensationsroutinen in der Steuerungssoftware erforderlich. Nichtstationäre Temperaturverteilungen

im STM führen nämlich aufgrund von thermischen Expansionen der STM-Bauteile zu starken Driften. Selbst bei Raumtemperaturmessungen reagiert ein STM schon empfindlich auf Temperaturunterschiede, wie sie z.B. durch Öffnen und Schließen von Verdampfer-Shuttern hervorgerufen werden.

Neben den oben genannten Vorteilen des MBE-Verfahrens für eine Grundlagenuntersuchung treten allerdings im Zusammenhang mit einer *in situ zeitaufgelösten* STM-Untersuchung entscheidende experimentelle Nachteile auf. Der geometrische Aufbau des STM muß so ausgelegt sein, daß eine direkte Sichtlinie vom Verdampfer zur Substratoberfläche, die sich in Meßposition befindet, vorliegt. Zusätzlich kommt hinzu, daß eine mögliche Abschattung des Teilchenstrahles durch die Tunnelspitze selbst verhindert werden muß. Der Teilchenstrahl darf demzufolge nur unter einem sehr flachen Winkel auf die Oberfläche treffen und in Abhängigkeit der mikroskopischen Spitzenmorphologie kann eine Abziehprozedur zwischen den einzelnen Aufnahmen einer Bilderfolge notwendig werden.

Entsprechend den geschilderten Problematiken ergab sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst die grundlegende Aufgabenstellung, ein den Anforderungen genügendes *in situ*- und MBE-fähiges Hochtemperatur-STM zu entwickeln. Mehrere Verdampferquellen für verschiedene Materialien waren dabei direkt in das System zu integrieren. Das STM sollte unter Berücksichtigung des geometrischen Aufbaus und spezieller Materialien besonders thermisch stabil ausgelegt werden, damit sich bei hohen Substrattemperaturen bereits nach wenigen Stunden stabile Verhältnisse mit vernachlässigbaren Driften einstellen und hohe Durchsatzraten bei den Experimenten erzielt werden können. Für die Probenmanipulation der Metall- und Halbleiter-Substrate mußte ein universelles Transfer- und Halter-System entwickelt werden, das gleichzeitig die hohen Anforderungen für einen *in situ* STM-Betrieb erfüllt. Die Notwendigkeit für den Aufbau eines solchen Gesamtsystems ergab sich aus der Tatsache heraus, daß kommerzielle Geräte entweder die Hochtemperatur- oder die MBE-Fähigkeit nicht beinhalteten. Auf apparativer Seite wurden darüber hinaus kompakte Effusionszellen für die Verdampfung der verschiedenen Metall-Adsorbate entwickelt. Um die Beeinflussung durch Restgaskontaminationen bei den im UHV durchzuführenden STM-Messungen zu minimieren, konnte bei der Konstruktion generell nur auf ausgewählte, UHV-taugliche Materialien zurückgegriffen werden.

Literatur

- [And94] L. Andersohn, *Zeitaufgelöste STM Untersuchungen zu Adsorption und Wachstum auf Silicium*, Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, Fortschrittberichte VDI, VDI Verlag, Reihe 9: Elektronik **188**, (1994)
- [Bau74] E. Bauer, H. Poppa, G. Todd, F. Bonczek, *Adsorption and Condensation of Cu on W Single-Crystal Surfaces*, J. Appl. Phys. **45**, 5164, (1974)
- [Bau96] E. Bauer, T. Duden, H. Pinkvos, H. Poppa, K. Wurm, *LEEM Studies of the Microstructure and Magnetic Domain Structure of Ultrathin Films*, J. Magn. and Magn. Mat. **156**, 1, (1996)

- [Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57, (1982)
- [Ham86] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Surface Electronic Structure of Si(111)-(7×7) resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **56**, 1972, (1986)
- [Him94] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, *Edge State and Terrace State for Cu on W(331) and W(110)*, Phys. Rev. B **50**, 4992, (1994)
- [Jun95] T. Jung, R. Schlittler, J. K. Gimzewski, F. J. Himpsel, *One-dimensional Metal Structures at Decorated Steps*, Appl. Phys. A **61**, 467, (1995)
- [Kän93] H. von Känel, H. Sirringhaus, R. Stalder, *Scanning Tunneling Microscopy Study of Epitaxial Silicide Thin Films*, Physica Scripta T**49**, 568, (1993)
- [Köh93] U. Köhler, L. Andersohn, B. Dahlheimer, *Time-resolved Observation of CVD-Growth of Silicon on Si(111) with STM*, Appl. Phys. A **57**, 491, (1993)
- [Las34] H. Lassen, *Flächengitterinterferenzen mit Elektronenstrahlen an dünnen Silberschichten*, Physik. Z. **35**, 172, (1934)
- [Las35] H. Lassen, L. Brück, *Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen*, Ann. Physik **22**, 65, (1935)
- [Lin88] J. C. Lin, N. Shamir, R. Gomer, *Interaction of Oxygen and Copper on a W(110) Surface – I. Segregation*, Surf. Sci. **206**, 61, (1988)
- [Mo94] Y. W. Mo, F. J. Himpsel, *Spectroscopic Signature of Cu on W(110) from Scanning Tunneling Microscopy and Inverse Photoemission*, Phys. Rev. B **50**, 7868, (1994)
- [Mos69] A. R. L. Moss, B. H. Blott, *The Epitaxial Growth of Copper on the (110) Surface of Tungsten Single Crystal studied by LEED, Auger Electron, and Work Function Techniques*, Surf. Sci. **17**, 240, (1969)
- [Sch94] C. Schwarz, N. Onda, S. Goncalves-Conto, H. Sirringhaus, H. von Känel, R. E. Pixley, *Ion Channeling Studies of Epitaxial Fe and Co Silicides on Si*, J. Appl. Phys. **76**, 7256, (1994)
- [Sze81] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition, Wiley, New York, (1981)
- [Tak85] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, *Structure Analysis of Si(111)-(7×7) reconstructed Surface by Transmission Electron Diffraction*, Surf. Sci. **164**, 367, (1985)
- [Tay66] N. J. Taylor, *A LEED Study of the Epitaxial Growth of Copper on the (110) Surface of Tungsten*, Surf. Sci. **4**, 161, (1966)
- [Ven84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Rep. Prog. Phys. **47**, 399, (1984)
- [Ven94] J. A. Venables, *Atomic Processes in Crystal Growth*, Surf. Sci. **299/300**, 798, (1994)

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Apparatur, mit der die vorliegenden zeitaufgelösten STM-Messungen angefertigt werden konnten, wurde speziell entwickelt und komplett neu aufgebaut. Sie umfaßt als zentralen Teil das eigentliche STM, das in eine schwingungsgedämpfte UHV-Apparatur eingliedert ist. Weiterhin gehören ein Schleusssystem, bestehend aus einem Manipulator und einem Probenmagazin, Probenhalter für Silizium- und Wolfram-Kristalle sowie Effusionszellen für die verschiedenen zu verdampfenden Elemente dazu. Auf den Aufbau und die Funktionsweise der verschiedenen Komponenten soll in diesem Kapitel im einzelnen eingegangen werden. Die in Kapitel 8 gezeigten LEED-Messungen wurden mit einem SPALEED (*Spot Profile Analysis LEED*) der Firma Omicron in einer separaten UHV-Kammer vorgenommen; sie ist in [Heu94] beschrieben.

2.1 Die UHV-Apparatur

Die Experimente müssen unter UHV-Bedingungen, teilweise bei Basisdrücken unterhalb von 10^{-10} mbar durchgeführt werden. Dies ist erforderlich, um zunächst einmal saubere Oberflächen als Ausgangssubstrat präparieren zu können, des weiteren um Verunreinigungen durch Restgase während der anschließenden, manchmal über Stunden andauernden Messungen so klein wie möglich zu halten. Bild 2.1 zeigt eine schematische Übersicht über die gesamte Edelstahlapparatur. Sie verzichtet, von der Aufnahme des STM abgesehen, auf die Integration weiterer oberflächensensitiver Techniken und konnte daher extrem kompakt ausgelegt werden.

Im Zentrum der Anlage steht als Kammer zur Aufnahme des STM ein senkrecht gestelltes DN150CF-T-Stück, das nach oben hin mit einem entsprechend großen Fenster verschlossen ist. Das Transferieren von Proben in das STM hinein bzw. aus dem STM heraus kann so unter maximaler Sicht problemlos vorgenommen werden. Auch kann die Substrattemperatur während des STM-Betriebes oder während der Probenpräparation, die ebenfalls in dieser Kammer erfolgt, durch das Fenster hindurch mit einem Infrarot-Pyrometer (Impac ID4) gemessen werden. Nach unten hin steht die T-Kammer auf einer Ionenzerstäuberpumpe mit 220 l/sec Saugleistung (Perkin Elmer), die allein für die kontinuierliche Aufrechterhaltung des UHV zuständig

ist. Schwingungs- und Vibrationseinflüsse, wie bei mechanischen Pumpen üblich, treten bei diesem Pumpentyp nicht auf. Das STM selbst wird an dem verbleibenden, horizontal stehenden Flansch der T-Kammer von der Seite her eingebaut.

Die Druckmessung kann relativ über die Anzeige des Ionenpumpen-Netzgerätes (Perkin Elmer DIGITAL 500) erfolgen sowie absolut über zusätzliche Meßröhren (Leybold IONIVAC IM 520), die über ein DN38CF-Einfachkreuz an der zentralen Kammer angeflanscht sind.

Das Transferieren von Probenhaltern wird über einen radial zur Kammer stehenden Manipulator-Stab vorgenommen. Innerhalb der kleinen Transferkammer aus einem DN38CF-Kubus mit Fenster können weitere Proben aus einem senkrecht zur Manipulatorachse stehenden, verschiebbaren Probenmagazin entnommen werden. Zwischen Transferkammer und Probenmagazin befindet sich ein erstes DN38CF-Durchgangsventil, das das Abtrennen des Magazins von dem übrigen Teil der Apparatur erlaubt. Auf diese Weise können Proben unter Erhalt des Vakuums in der Hauptkammer neu in das System eingeschleust werden. Das Abpumpen des Magazins erfolgt am gegenüberliegenden Ende über ein zweites Eckventil mit einem Turbomolekularpumpstand (Balzers TPU 240). Nach einem etwaigen Belüften der gesamten Anlage erfolgt das primäre Evakuieren auf gleiche Weise, zusätzlich wird jedoch das Durchgangsventil geöffnet. Erst nach dem Erreichen eines erforderlichen Druckes von etwa 10^{-5} mbar wird die Ionenzerstäuberpumpe in Betrieb genommen.

Um den gewünschten Basisdruck möglichst schnell zu erreichen, werden während eines Abpumpprozesses die mit Adsorbaten kontaminierten Kammerteile erwärmt. Wurde die gesamte Apparatur belüftet, wird diese bei 180°C über 24 h ausgeheizt. Während dieser Zeit wird mit beiden Pumpsystemen gearbeitet. Beim Einschleusen von Proben wird lediglich das Magazin und der angeschlossene Wellschlauch zum Turbomolekularpumpstand für wenige Stunden ausgeheizt. Das Probenmagazin kann der Kammer nach erfolgtem Abkühlen ohne nennenswerte Druckbeeinträchtigung wieder zugeschaltet werden.

Da ein STM empfindlich auf Gebäudeschwingungen und Erschütterungen des Fußbodens reagiert, empfiehlt es sich, neben einer obligatorischen im STM integrierten Dämpfung eine zusätzliche Entkopplung der gesamten Anlage vorzunehmen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Verwendung kommerziell angebotener pneumatischer Dämpfer (Newport), auf denen die Anlage, von einem Stahlgestell getragen, ruht [And94]. Die Eigenfrequenz eines solchen Systems läßt sich durch zusätzliche Belastung mit Bleiplatten auf etwa 1.5 Hz erniedrigen, das Dämpfungsverhalten ist aperiodisch.

Für die hier vorgestellte, in ihren Abmessungen kompakte Anlage sollte demgegenüber eine weit aus einfachere und insbesondere kostengünstigere Variante der Dämpfung entwickelt werden. Dieses System basiert auf von Manschetten gefaßten, luftgefüllten Gummireifen (Radschläuche der Größe 3.50/4.00-8). Zwei, von jeweils vier Reifen getragene Ebenen (Holzplatten) sind vertikal aufeinander aufgestockt und durch vier bzw. zwei jeweils 35 kg schwere Betonplatten zur Absenkung der Eigenfrequenz zusätzlich beschwert. Auf der oberen Ebene steht die Anlage. Die Analyse mittels Schwingungssensor zeigt im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen, kommerziell basierten System ein etwas schlechteres Dämpfungsverhalten; bei starker vertikaler Anregung tritt ein kurzzeitiges Nachschwingen mit einer oberen Resonanzspitze bei etwa 10 Hz

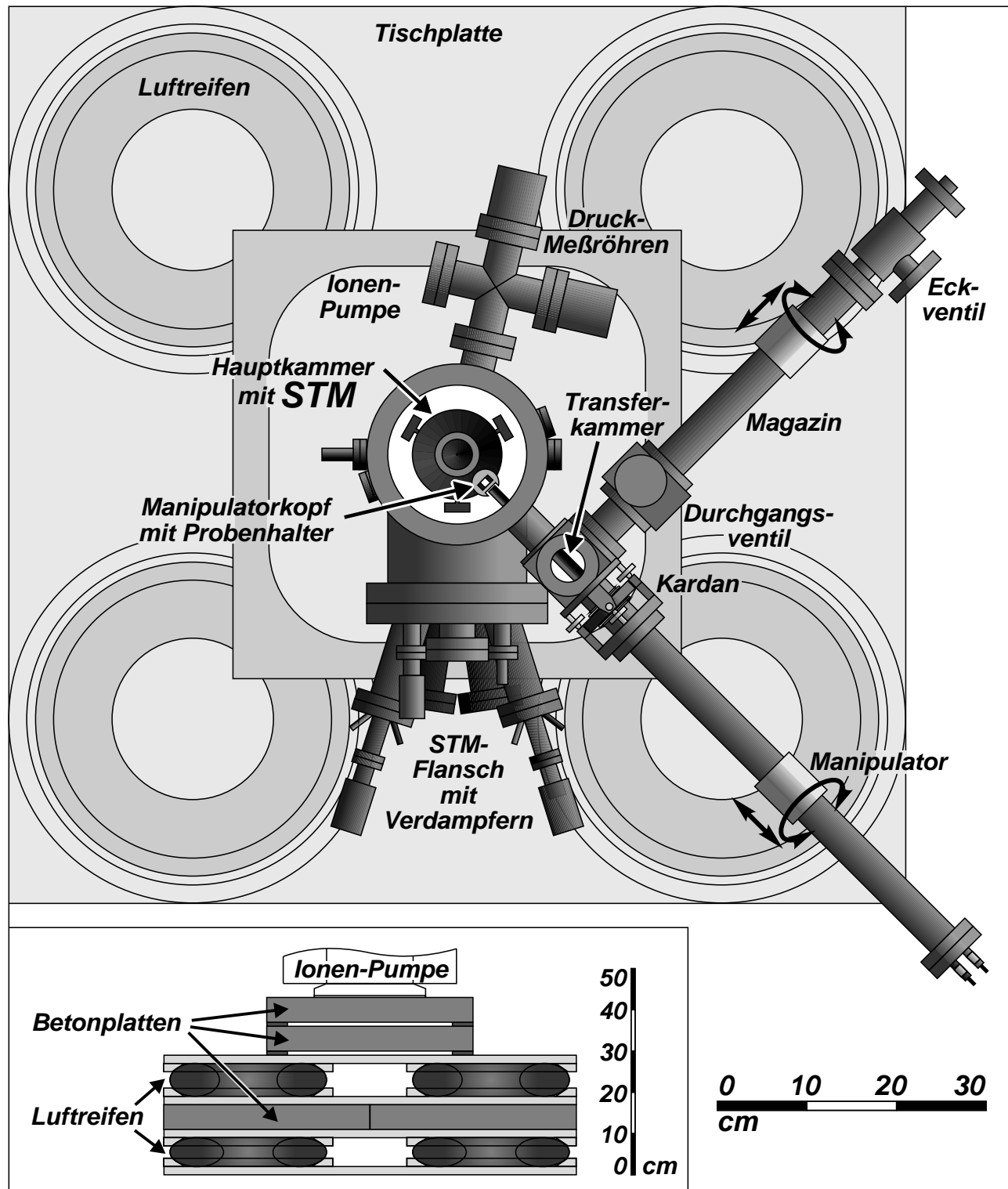


Bild 2.1: Schematische Darstellung der UHV-Apparatur in der Aufsicht. Das Einsatzbild zeigt die pneumatische Schwingungsdämpfung in Seitenansicht.

auf. In bezug auf den STM-Betrieb spielen aber diese tiefen Frequenzen keine Rolle, da die viel höheren Eigenfrequenzen des kompakten STM nicht angeregt werden. Zudem sind die tatsächlich auftretenden Amplituden von Gebäudeschwingungen und Trittschall wesentlich geringer. In

der Praxis hat sich demzufolge das aufgebaute System als Schwingungsisolierung ausgezeichnet bewährt. Es ermöglicht ein gutes Signal-Rauschverhältnis im STM mit sauberer atomarer Auflösung und bietet als ‘low cost’-Konstruktion (ca. 350 DM) eine kostengünstige Alternative.

2.2 Das Hochtemperatur-STM

Auf das generelle Funktionsprinzip der Rastertunnelmikroskopie soll im folgenden nur kurz eingegangen werden. Ausführliche Beschreibungen finden sich in [Bin85, Han87, Fuc89, Che93]. Die elektronische Steuerung des hier beschriebenen STM sowie die software-mäßige Datenerfassung erfolgte mit einem bereits früher aufgebauten System. Beide Einheiten sind in [And94] ausführlich beschrieben.

2.2.1 Funktionsprinzip

Beim STM wird der quantenmechanische Tunneleffekt ausgenutzt, um von Oberflächen Ortsraumdarstellungen mit hoher lateraler und vertikaler Auflösung zu erhalten. Eine scharfe Metallspitze mit einem geschätzten Krümmungsradius von $r \approx 1000 \text{ \AA}$ wird sehr dicht vor die entsprechende Oberfläche gebracht. Bei kleinsten Abständen von $d \approx 10 \text{ \AA}$ kommt es zum quantenmechanischen Tunneln von Elektronen zwischen Oberfläche und Spitze. Dieses Tunneln wird elektronisch nutzbar gemacht, indem eine Biasspannung U_B zwischen Spitze und der notwendigerweise elektrisch leitenden Oberfläche angelegt wird, wodurch es zum Fließen eines Nettotunnelstromes I_T kommt. Der Tunnelstrom zeigt eine starke exponentielle Abhängigkeit vom Abstand d gemäß:

$$I_T \sim \exp(-2\kappa d) \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$$

ϕ gibt die Austrittsarbeit der Oberfläche an¹. Die exponentielle Abhängigkeit folgt theoretisch bereits aus elementaren quantenmechanischen Rechnungen für das Durchdringen einer rechteckigen Potentialbarriere der Breite d und der Höhe ϕ . Praktisch bedeutet dies, daß nur Elektronen aus einem sehr kleinen Bereich direkt unter der Spitze zum Gesamtstrom beitragen, da lateral liegende Punkte einen größeren Abstand zur Spitze haben. Die lineare Ausdehnung dieses Bereiches wird nach [Roh90] in der Größenordnung von $\sqrt{(d+r)/\kappa} \approx 20 \text{ \AA}$ angegeben, was eine grobe Abschätzung des lateralen Auflösungsvermögens des STM darstellt. In der Praxis zeigt sich, daß die Auflösung wesentlich besser sein kann und Werte von 1 \AA erreicht. In vertikaler Richtung ist die Auflösung praktisch nur durch das Rauschen im Tunnelstrom und die Stabilität des Systems gegenüber mechanischen Schwingungen begrenzt und mindestens um einen Faktor 10 besser. Man erreicht also eine mit anderen Meßmethoden der Oberflächenphysik nicht zu vergleichende hohe laterale und vertikale Auflösung.

Die praktische Umsetzung im Experiment ist in Bild 2.2 schematisch dargestellt. Während der Messung wird die Spitze zeilenweise über die Oberfläche gerastert (*Scanning*). Die laterale Be-

¹Die lineare Abhängigkeit des logarithmierten Tunnelstromes vom Tunnelabstand d kann zur Bestimmung der Austrittsarbeit ϕ herangezogen werden.

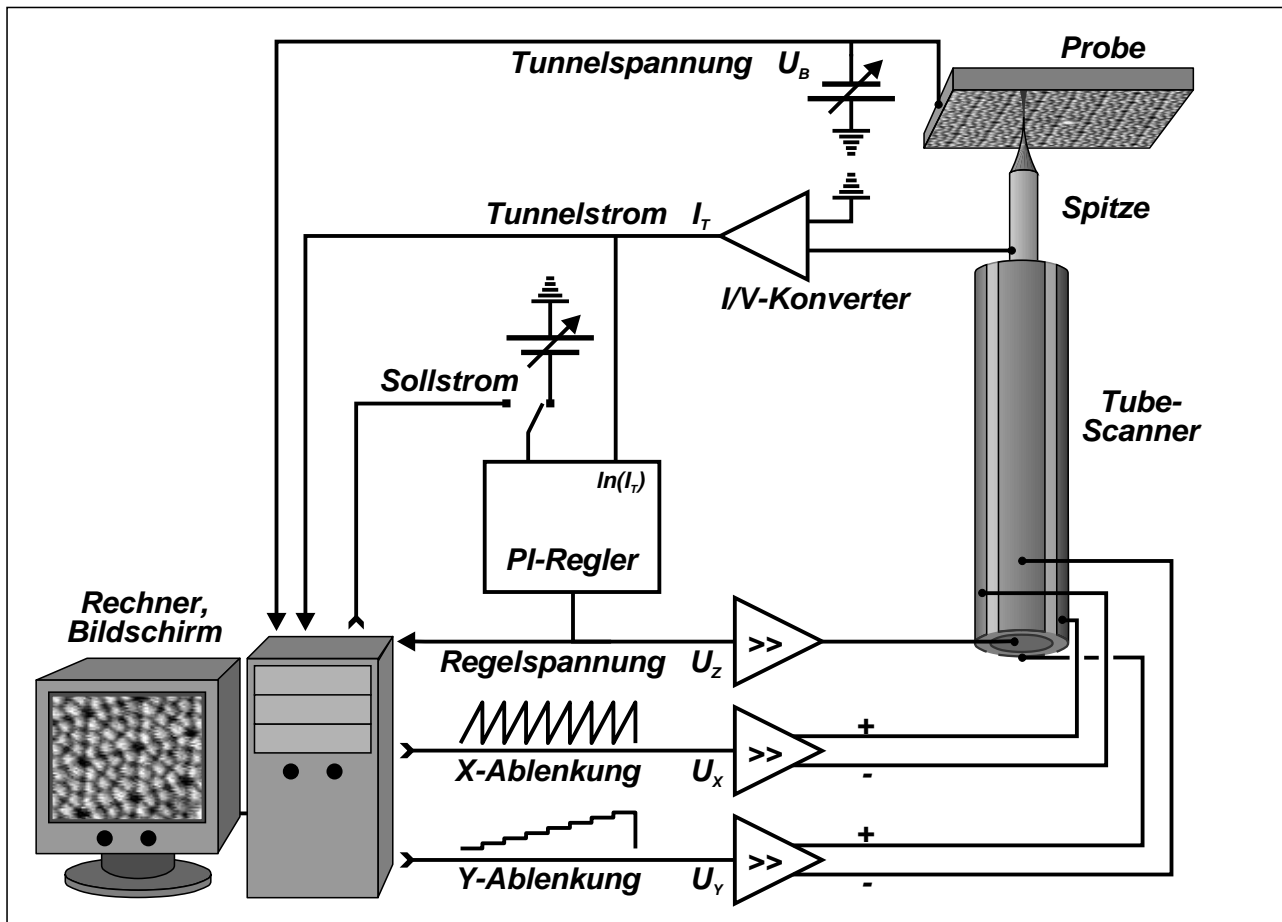


Bild 2.2: Prinzipskizze zur Steuerung der STM-Messung, siehe Text. Die Eingabe von U_B und I_T in den Rechner ist nur für Spektroskopie-Messungen erforderlich.

wegung der Spitze wird durch piezoelektrische Stellelemente, hier in Form eines segmentierten Piezorohres (*Tube-Scanner*), realisiert. Die X/Y-Ablenkspannungen werden durch einen Computer vorgegeben. Dabei werden für jede Richtung jeweils zwei gegenüberliegende Elektroden der vierfach segmentierten Außenseite des Piezorohres bipolar angesteuert. Die vertikale Position der Spitze wird gleichzeitig durch einen Proportional-Integral-Regler gesteuert, der den Tunnelstrom – und damit den Abstand zur Probenoberfläche – durch eine Variation der Z-Spannung auf einem konstanten Sollwert hält (*constant current mode*)². Die Z-Spannung liegt an der unsegmentierten Innenelektrode des Piezorohres an. Der Tunnelstrom wird von der Tunnelspitze abgeleitet und liegt in der Regel in der Größenordnung von 1 - 10 nA. Vor der Rückführung auf den Proportional-Integral-Regler wird er durch einen I/V-Konverter (HMS-Electronic MODEL 564) verstärkt und in ein Spannungssignal umgewandelt. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Strom und Abstand wird durch die Logarithmierung des Stromes am Eingang der Regelung berücksichtigt.

Das ortsabhängig dargestellte Ausgangssignal der Z-Regelung, die Regelspannung, ergibt schließlich das STM-Bild. Die Darstellung erfolgt in Graustufen, wobei herausstehende Gegenden der Oberfläche, die eine initiale Stromerhöhung bewirken (Zurückziehen der Spitze), hell darge-

²Eine Übersicht über weitere mögliche Meßmodi ist beispielsweise in [Roh90] gegeben.

stellt werden. Eingesenkte Gegenden, mit initial geringerem Strom (Vorschieben der Spitze) werden dunkel dargestellt. Bei positiver Biasspannung an der Probe erhält man ein Bild der unbesetzten, bei negativer Spannung der besetzten elektronischen Zustände.

Bei den zeitaufgelösten STM-Messungen werden Bildfolgen von ein und derselben Stelle der Oberfläche aufgenommen. Die Problematik besteht insbesondere bei Hochtemperaturmessungen darin, daß es – selbst bei optimiertem mechanischen Aufbau – aufgrund thermischer Driften zu Verschiebungen zwischen aufeinanderfolgenden Bildern kommen kann, so daß der anfänglich gewählte Ausschnitt bereits nach einer kurzen Sequenz verlassen wird. Durch softwareimplementierte Kompensationsroutinen und manuelles Nachregulieren kann dieser Effekt ausgeglichen werden, so daß eine Sequenz über mehrere Stunden stabil gehalten wird. Sequenzen werden in Abhängigkeit der gewählten Bildgröße mit typischen Scangeschwindigkeiten von 30-150 sec/Bild aufgenommen.

Es ist zu beachten, daß ein STM-Bild auf atomarer Skala, d.h. auf einer atomar ebenen Terrasse, nicht die Anordnung von Atomen wiedergibt. Der Tunnelstrom wird nämlich maßgeblich durch die lokal variierende elektronische Zustandsdichte in der Probe mitbestimmt. Er ist exakterweise ein Integral der Energie über das Produkt aus den elektronischen Zustandsdichten in Probe und Spitze, den Fermiverteilungen und der Tunnelwahrscheinlichkeit. Die durch die Fermiverteilungen vorgenommene Auswahl besetzter und unbesetzter, am Tunnelprozeß beteiligter Zustände schränkt die zum Tunnelstrom beitragenden Zustände auf solche ein, die innerhalb eines Bereiches von eU_B um die Fermienergie ϵ_F liegen. Schon die erste theoretische Arbeit zum STM von Tersoff et al. [Ter85] zeigt, daß im *constant current mode* mit geringer Biasspannung auf Metallen eine Fläche konstanter elektronischer Zustandsdichte und nicht die atomare Anordnung abgebildet wird.

Spätere Arbeiten [Mol91, Tsu91] erweitern dieses einfache Bild und zeigen insbesondere die Bedeutung der mikroskopischen Spitzenstruktur für das Auflösungsvermögen auf. Die Kernaussage behält jedoch in allen Theorien ihre Gültigkeit:

Das STM bildet nicht Atome ab, sondern die elektronische Zustandsdichte.

Eine auf atomarer Größenordnung liegende dunkle bzw. helle Stelle im Bild muß daher nicht notwendigerweise auf eine topographische Vertiefung bzw. Erhebung zurückzuführen sein, sondern kann ihre Ursache in einer verringerten oder erhöhten lokalen Zustandsdichte im Tunnelintervall haben. Im allgemeinen sind topographische Effekte mit nur einer Messung nicht von elektronischen Effekten zu unterscheiden. Vielmehr müssen dazu mehrere Messungen mit unterschiedlichen Tunnelspannungen durchgeführt werden.

2.2.2 Mechanischer Aufbau

Der Aufbau von STM, Probenhaltern und Manipulatorsystem, siehe Abschnitt 2.3, wurde so konzipiert und aufeinander abgestimmt, daß die verschiedenen Operationen

- Meßbetrieb bei hoher Temperatur,

- Transferierbarkeit des STM-Meßkopfes mit dem Manipulatorkopf,
- Probenpräparation am Manipulatorkopf,
- Probenmanipulation und -bevorratung

optimiert wurden und störungsfrei ausgeführt werden können. Darüber hinaus gab es für den mechanischen Aufbau des STM im speziellen folgende Punkte zu berücksichtigen:

- ① Integration mehrerer Verdampfer-Flansche am STM-Flansch mit dem Zweck eines Hauptkammer-unabhängigen Präparations- und Meßsystems mit definierter Geometrie.
- ② Integration einer leicht justierbaren, unanfälligen Schwingungsdämpfung, die das Ein- und Ausschleusen des STM-Kopfes erlaubt, siehe Punkt ③.
- ③ Realisierung der Austauschmöglichkeit von kompletten STM-Meßköpfen, um ein Belüften der Hauptkammer im Falle des Spitzenwechsels oder beim Einbringen einer neuen Scanner-Einheit für geänderte Anforderungen zu umgehen. Dabei Übergabe diverser elektrischer Kontakte.
- ④ Erlangung einer hohen thermischen Stabilität durch symmetrischen Aufbau, Wahl spezieller Werkstoffe und Kapselung der Scanner-Einheit innerhalb eines STM-Meßkopfes.
- ⑤ Schutz des Scanners gegenüber Bedampfung, um die Gefahr elektrischer Kurzschlüsse auszuschließen.
- ⑥ Übergabe von elektrischen Kontakten an den eingeschleusten Probenhalter für *in situ* zeitaufgelöste Hochtemperaturexperimente.
- ⑦ Abstimmung der Geometrie von STM-Meßkopf und Schwingungsdämpfung mit den Verdampfer-Flanschen, so daß ein *in situ* Bedampfen unter flachem Winkel möglich ist.
- ⑧ Integration eines Glühfilamentes zum Elektronenbeschuß der Tunnelspitze, damit die Regeneration einer bedampften oder evtl. beschädigten Spitze vorgenommen werden kann.
- ⑨ Leichte und betriebssichere Ein- und Ausschleusbarkeit von Probenhaltern.

Bild 2.3 zeigt den DN150CF-STM-Flansch einschließlich angebauter Verdampfer. Die Orientierung des Flansches wurde in vertikaler Position vorgenommen, wodurch neben mehreren DN16CF-Flanschen für Stromdurchführungen und einem DN38CF-Fenster-Flansch mit Sicht auf den Probenhalter vier schräg gestellte DN38CF-Verdampfer-Flansche integriert werden konnten (①). In bezug auf die im STM horizontal liegende Probe weisen die oberen zwei Flansche einen Aufdampfwinkel von $\approx 15^\circ$, die unteren beiden einen Winkel von $\approx 28^\circ$ auf.

Das eigentliche STM mit integrierter Dämpfung ist in Bild 2.4 schematisch skizziert. Es ist auf einem Stahltisch positioniert, der über drei horizontal stehende, massive Stahlträger mit dem STM-Flansch solide verbunden ist. Bei der Schwingungsdämpfung wurde auf eine übliche Spiralfeder-Konstruktion bewußt verzichtet, da ein solches System gerade in Hinblick auf einen

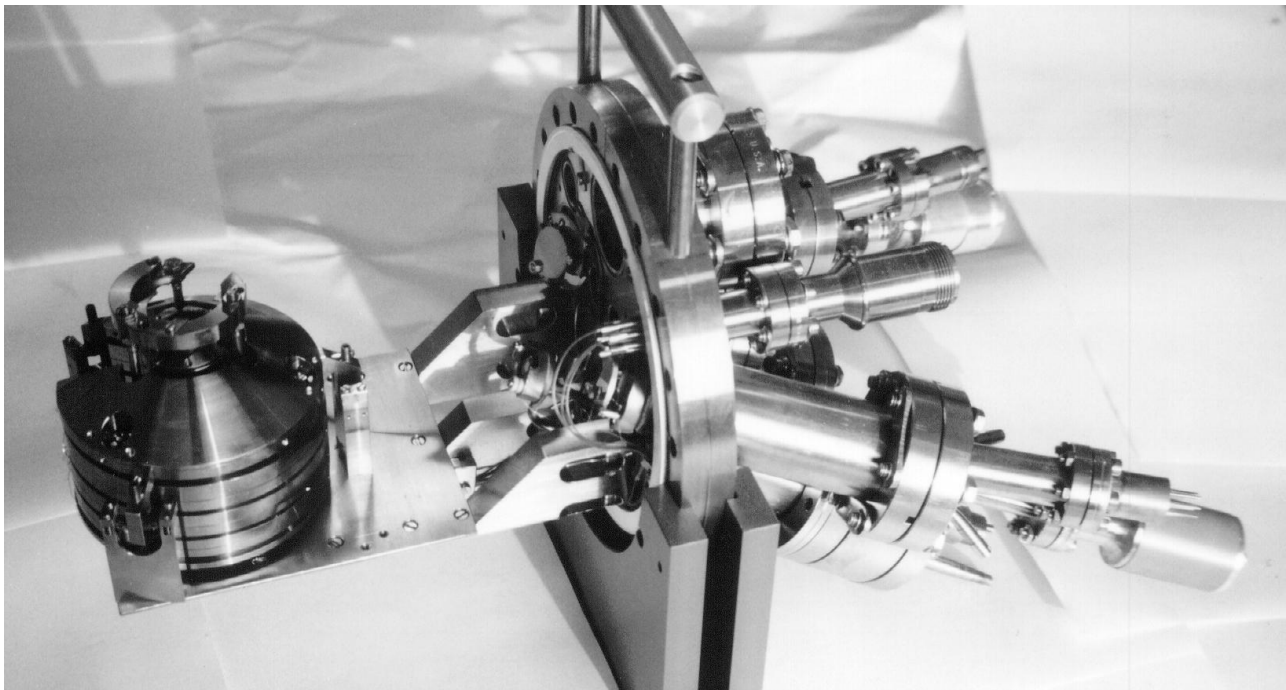


Bild 2.3: Integrierter DN150CF-STM-Flansch mit Anschlußmöglichkeit für vier DN35CF-Verdampfer. Die Flanschwinkel betragen etwa 15 und 28°.

schleusbaren STM-Kopf leicht dejustiert. Stattdessen wurde ein spezieller *Vitonstack* entwickelt, der ein ebenso gutes Dämpfungsvermögen aufweist (②).

Die zentrale STM-Meßeinheit unterteilt sich in den eigentlichen STM-Meßkopf und einen angeschraubten STM-Sockel. Der Sockel hat die Aufgabe, die Schleusbarkeit des STM-Kopfes möglich zu machen (③). Dies wird über eine Schwalbenschwanz-Fassung erreicht, durch die der Sockel mit einem Bajonett-Verschluß lösbar auf der Grundplatte der Schwingungsdämpfung verankert ist. Der Verschluß wird über den in den Sockel steckbaren Manipulatorkopf betätigt. Nach dem Entriegeln ist die Einheit am Manipulatorkopf automatisch arretiert und kann mit dem Manipulator abgezogen werden³. Zum Ausschleusen wird die Maßeinheit auf eine entsprechende Schwalbenschwanz-Fassung auf dem Dach des senkrecht zur Manipulatorachse verschiebbaren Probenmagazins gesteckt und kann über einen DN35CF-Flansch entnommen werden.

Die Übergabe elektrischer Zuführungen erfolgt im Boden des STM-Sockels über eine 12polige Kontaktplatte. Das entsprechende Gegenstück einer 12poligen Federplatte mit vergoldeten Blattfederkontakten ist in die Sockelfassung der Grundplatte integriert. Von hier führen durch Kapton[®] isolierte, geglühte Kupferkabel zu den UHV-Stromdurchführungen. Um das Übertragen von Vibrationen auf die Grundplatte auszuschließen, entspringen die Kabel in einer weiten, freihängenden Schlaufe. Der Kabeldurchmesser ist mit 0.127 mm sehr klein gewählt.

Der STM-Meßkopf ist weitestgehend kreissymmetrisch aufgebaut, um thermische Expansionen in bezug auf den direkt im Zentrum stehenden *Tube-Scanner* gleichzuteilen und eine Abso-

³Das Abziehen des STM-Kopfes ist für den Betrieb in größeren UHV-Anlagen konzipiert. In der in Abschnitt 2.1 beschriebenen kompakten Anlage ist dies aus Raummangel nicht möglich.

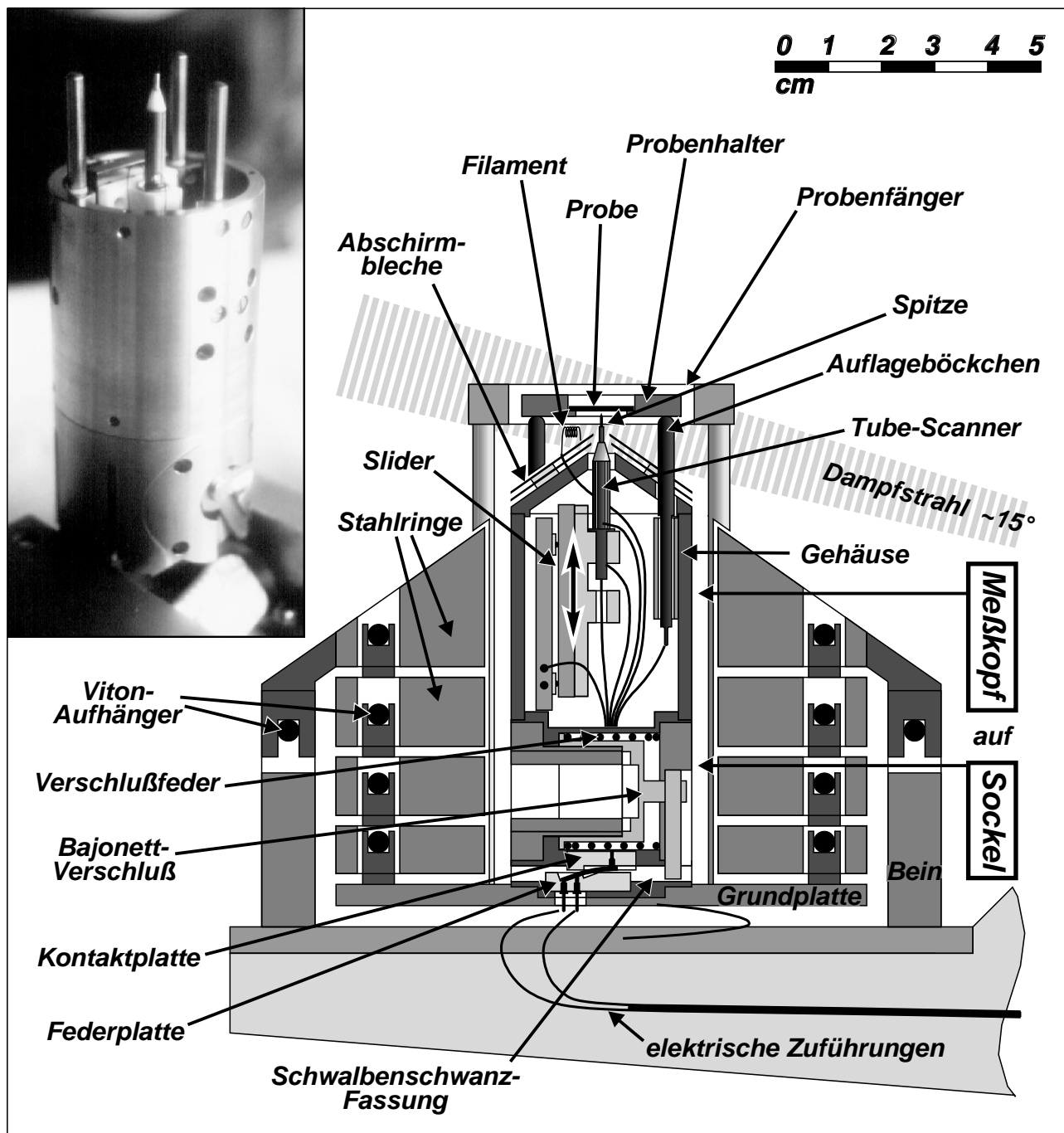


Bild 2.4: Schematische Darstellung des mechanischen STM-Aufbaus. Die Schwingungsdämpfung erfolgt durch an Viton-Rollen aufgehängte massive Stahlringe. Im Zentrum der Anordnung steht der STM-Meßkopf, montiert auf einem transferierbaren Sockel. Das Einsatzbild zeigt den austauschbaren Meßkopf; die Meßkopfabdeckung mit Abschirmblechen wurde zur Einsicht entfernt.

lutbewegung zur Probenoberfläche zu reduzieren (④). Tragendes Teil des Meßkopfes ist das Gehäuse, das aus einem Hohlzylinder mit Deckel besteht. Es schützt gleichzeitig den Scanner gegen Bedampfung (⑤). Die in einem Probenhalter gefaßte Probe ist oberhalb des Kopfes auf drei im gleichschenkligen Dreieck angeordneten Auflageböckchen abgelegt. Die Böckchen sind elektrisch isoliert mit dem Hohlzylinder verschraubt und dienen gleichzeitig der elektri-

schen Kontaktierung des Probenhalters mit Bias- und Heizspannungen ((6)). Um den Einfluß der Wärmestrahlung auf den *Tube-Scanner* beim Probenheizen so klein wie möglich zu halten, ist der Hohlzylinder nach oben durch den Deckel verschlossen, welcher zusätzlich mit zwei keramikisolierten Tantal-Abschirmblechen bestückt ist ((4)). Scanner und Tunnelspitze werden lediglich durch kleinste zentrale Lochaussparungen in der Abschirmung ausgefahren. Um die thermischen Einflüsse noch weiter zu minimieren, sind das Gehäuse und die Auflageböckchen mit ihren Halterungen aus der ausdehnungsniedrigen Legierung Invar[®] (Fe64/Ni36) gefertigt ((4)). Der Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 90°C ist mit 1.7 bis $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ etwa 9mal kleiner als der von rostfreiem Stahl und beträgt auch bei hoher Temperatur von 600°C erst $1.75 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Die Tunnelspitze ist austauschbar in einer feinen Titan-Kanüle verklemmt, die wiederum durch einen auf das obere Ende des Piezorohres geklebten Keramikträger aus Macor[®] gehalten wird. Das elektrische Kabel für den Tunnelstrom ist mit Silberkleber an der Kanüle befestigt. Es verläuft durch das Innere des Piezorohres und ist auf seiner gesamten Länge bis zur Stromdurchführung hin gegen Störimpulse geschirmt, auch im Innern des Piezorohres gegen die dort unmittelbar nah liegende Z-Elektrode. Das untere Ende des Piezorohres ist auf einen Halter aus Edelstahl geklebt. Über eine Trägerplatte aus Macor ist der Scanner an einem *Slider* befestigt, der wiederum mit dem Gehäuse fest verschraubt ist. Der Annäherungsmechanismus ist weiter unten beschrieben.

Der Gehäusedeckel und die umgreifende Schwingungsdämpfung sind gegenüber der horizontalen Probenoberfläche um 35° abgeschrägt und soweit abgesenkt, daß aus den definierten Verdampferpositionen die gesamte Probenoberfläche terminiert werden kann ((7)). Dies erlaubt, durch laterale Verschiebung der Probe, auch die Untersuchung anderer topographischer Bereiche der Oberfläche, ohne daß sich die lokale Bedeckung durch das vorherige Bedampfungsexperiment ändert. Durch die Abschrägung des Gehäuses ist außerdem zum Probenhalter hin genügend Platz, um ein kleines Filament für den Elektronenbeschuß der Tunnelspitze anzubauen ((8)).

Beim Schleusen von Probenhaltern erlaubt ein vom STM-Meßkopf entkoppelter Probenfänger die Ausübung des nötigen Preßdruckes zum Ver- und Entriegeln des Manipulatorkopfes. Danach werden die Probenhalter in einfacher Weise vertikal eindeutig definiert auf dem Dreibein der Auflageböckchen abgelegt ((9)). Ein Abgleiten der Probenhalter wird ebenfalls durch den zentrierenden Probenfänger verhindert.

Schwingungsdämpfung

Bei dem entwickelten *Vitonstack* handelt es sich um eine fünfelementige Konstruktion aus Stahlringen, welche über gefaßte Viton-Rollen mit Blattfederunterlage aneinander aufgehängt sind. Der oberste Stahlring ist zum Schluß in gleicher Weise flexibel an drei auf dem Stahltisch montierten Beinen verankert. Viton[®] ist ein gummiartiges Material mit ausgezeichneten Dämpfungseigenschaften. Die Verwendung dieses Materials macht den Einsatz einer aufwändigen magnetischen Wirbelstombremse überflüssig. Die Dämpfung ist aus Platzgründen hufeisenförmig um die auf der Grundplatte stehende, zentrale STM-Einheit herum gebaut. Durch die verbleibende Aussparung erfolgt der Zugang im Falle des Meßkopfwechsels.

Vom Gesamtaufbau betrachtet, ist das STM somit durch ein zweistufiges Dämpfungssystem, nämlich einerseits die Gummireifendämpfung der gesamten Anlage, siehe Abschnitt 2.1, und andererseits den *Vitonstack*, gegen mechanische Schwingungen der Umgebung isoliert. Da eine Schwingungsdämpfung nur für Frequenzen oberhalb der Resonanzfrequenz eines schwingenden Systems erreicht wird [Par86, Heu90], ist die niedrige Resonanz der ersten Stufe (10 Hz) gegenüber der zweiten Stufe (50 Hz) entscheidend. In beiden Systemen ist aber die Entkopplung sehr effektiv, da eine Unterteilung in zwei bzw. fünf Subsysteme mit nahezu gleichen Resonanzfrequenzen vorgenommen wurde. Nach [Par86] wird eine optimale Dämpfung in einem mehrstufigen System bei gleichen Resonanzen der Subsysteme erreicht.

Mechanische Annäherung

Die vertikale Regelung des STM kann nur innerhalb des Ausdehnungsbereiches des Piezorohres mit einem typischen Hub von $\pm 5000 \text{ \AA}$ arbeiten. Die Tunnelspitze muß bis in diesen Bereich an die Probe angenähert werden. Da der Piezo zur Vermeidung von Nichtlinearitäten generell nur mit geringen Spannungen betrieben werden soll, muß die mechanische Annäherung in entsprechend kleinen Schritten vollzogen werden. Dazu wird hier ein von der Firma Omicron angebotener piezoelektrischer Trägheitsmotor (Piezo Micro Slide MS5), auch *Slider* genannt, verwendet. Er ermöglicht kleinste Annäherungsschritte von 200 \AA .

Der *Slider* besteht aus zwei linear gegeneinander verschiebbaren Metallplatten, die durch eine Dreipunktauflage mit Scheerpiezos separiert sind. Durch Magnete wird der Zusammenhalt beider Platten gewährleistet. Die Funktionsweise des Motors basiert auf dem Trägheitsprinzip. Durch Anlegen einer langsam steigenden Scheerspannung bewegen sich die Platten zunächst lateral gegeneinander. Anschließend wird durch abruptes Umpolen der Spannung eine schlagartige Scheerbewegung der Piezos in entgegengesetzter Richtung erreicht, die die verschiebbaren Platten aufgrund ihrer Trägheit nicht nachvollziehen können. Sie bleiben relativ zueinander stehen und die Auflagepunkte auf den Scheerpiezos gleiten über die Oberfläche der Linearlager. Der Vorgang kann für weitere Schritte wiederholt werden. Durch Anlegen von sägezahnartigen Spannungen (Omicron Micro Slide Control) lassen sich auf diese Weise makroskopische Entfernungen schnell zurücklegen. Der Piezo Micro Slide MS5 hat dabei einen maximalen Hub von 5 mm.

Die Annäherung im STM-Betrieb muß auf kontrollierte Weise erfolgen, um eine Beschädigung der Tunnelspitze zu vermeiden. Es wird so verfahren, daß die Spitze in einer ersten Grobannäherung nur knapp vor die Probenoberfläche gefahren wird. Dies geschieht manuell über ein Sichtfenster mit Stereomikroskop. Anschließend übernimmt ein Computerprogramm die weitere Feinannäherung, bei der schrittweise vorgegangen wird. Das Verfahren sieht so aus, daß die Tunnelspitze durch den *Tube-Scanner* zunächst zurückgezogen wird. Anschließend erfolgt eine Sequenz von *Slider*-Schritten, die vom Gesamtbetrag her kleiner ist, als die Strecke der vorherigen Abziehbewegung, so daß die Probenoberfläche keinesfalls erreicht wird. Jetzt wird die Tunnelspitze über den *Tube-Scanner* wieder vorgeschoben, allerdings sehr langsam, so daß im Falle des Erreichens der Oberfläche die Regelung reagieren kann und die Spitze auf definiertem Abstand hält. Wird die Probe noch nicht erreicht, so wird die beschriebene Prozedur sukzessive

wiederholt, in der Regel einige hundertmal.

Exakterweise wird auch nach dem Erreichen der Oberfläche der Feinannäherungsprozeß noch einige Male wiederholt, bis die Spitze in etwa der Mitte des verfügbaren Z-Spannungsintervalls tunnelt. Beim Abrastern der Oberfläche können somit auch noch große Höhen und Senken erfaßt werden, auch eine thermische Drift in Z-Richtung führt nicht bereits nach kurzer Zeit zum Beenden des Tunnelprozesses.

Der Scanner

Zentraler Bestandteil des verwendeten *Tube-Scanners* ist ein Rohr (Länge $\frac{1}{2}$ " , Außendurchmesser $\frac{1}{8}$ " , Wandstärke $\frac{1}{50}$ ") aus keramischem Piezomaterial (EBL-2, entspr. Vernitron PZT 5H). Die Zylinderflächen sind durch Nickel metallisiert und werden als Elektroden benutzt. Die Außenelektrode ist 4fach radial segmentiert, die Innenseite ist einheitlich metallisiert und bildet eine gemeinsame Innenelektrode für alle vier Segmente. Die Funktionsweise beruht auf dem piezoelektrischen Effekt. Wird an gegenüberliegende Außenelektroden eine Ablenkspannung bipolar angelegt ($U_x, -U_x$), so verkürzt sich die eine Seite des Zylinders und die andere verlängert sich. Die resultierende Verkrümmung führt zu der lateralen Bewegung der Spitze. Die an der Innenelektrode angelegte Spannung U_z verlängert oder verkürzt alle Segmente gleichermaßen und kontrolliert so die vertikale Position der Spitze. Abweichungen vom linearen Ausdehnungsverhalten machen sich bei nicht zu großen Scanbereichen von nur wenigen 1000 Å nicht störend bemerkbar. Die Wahl eines kurzen, kompakten Piezorohres hat den Vorteil, daß thermische Einflüsse geringere Auswirkungen auf die Drift des Scanners haben. Auch ist durch die höhere Resonanzfrequenz die Gefahr für eine resonante Anregung durch äußere mechanische Störschwingungen oder den internen Rastervorgang geringer.

Der nutzbare Scanbereich wird durch die digitale Ansteuerung des Ablenkverstärkers in 65 536 ($2^{16} \hat{=} 16 \text{ bit}$) diskrete Schritte zerteilt. Um unter dem lateralen physikalischen Auflösungsvermögen des STM zu liegen, wird im größten Teil dieser Arbeit ein Verstärkungsfaktor am Ablenkverstärker gewählt, der einem Einzelschritt $\approx 0.12 \text{ Å}$ zuordnet. Der maximale Scanbereich wird so auf $\approx 7800 \times 7800 \text{ Å}^2$ festgelegt. Er ist ausreichend groß, um bei einem Scanbereich von einigen 100 Å eine software-gestützte Driftkorrektur auch in langen Bildsequenzen vornehmen zu können.

Bei SPE-Experimenten treten beim Durchfahren einer Temperaturrampe ganz enorme, nicht-lineare Driften auf. Die Aufnahme von Bildsequenzen unter diesen Bedingungen ist mit konventionellen STM-Anlagen undenkbar. Mit dem hier beschriebenen, für solche Ansprüche konzipierten STM konnten SPE-Bildsequenzen erstmals überhaupt aufgenommen werden, allerdings ist der Regelaufwand immer noch anspruchsvoll. So muß das verfügbare Intervall der Z-Regelspannung manuell an dem Offsetpotentiometer des Ablenkverstärkers nachgeführt werden, um bei größeren Rampen von einigen hundert Grad nicht einen *tip crash* bzw. ein Abreißen des Tunnelkontaktes zu erleiden. Auch können bei SPE-Experimenten die lateralen, sprungartigen Driften wirkungsvoll nur mit manueller Sofortkorrektur an den Offsetpotentiometern ausgeglichen werden.

Die Tunnelspitze

Die Spitze wird durch elektrochemisches Ätzen eines polykristallinen Wolfram-Drahtes von 0.3 mm Durchmesser in 2 M NaOH hergestellt, siehe [Jus91, Pie92] und dortige Referenzen. Bevor eine Spitze in das STM eingesetzt werden kann, wird sie unter Vakuumbedingungen ≈ 1 min bei $\approx 1000^\circ\text{C}$ geglüht und ihre Struktur mikroskopisch geprüft. Danach wird die Drahtspitze durch Brechen auf etwa 8 mm verkürzt und in die Kanüle auf dem Scanner geschoben. Durch einen vor dem Glühen angebrachten leichten Knick läßt sich ausreichend Friktion zum Festsetzen erzielen.

Das Ausglühen ist dazu da, Verunreinigungen vom Ätzprozeß zu desorbieren und durch innere Rekristallisation Verspannungen des Drahtes abzubauen. Ohne Glühprozeß kann es bei einem eventuellen *tip crash* zu einem sprunghaften Formwechsel der Spitze kommen, indem sich der Draht durch Relaxation der inneren Verspannungen korkenzieherartig aufrollt. Kommt es nicht zu einem Aufrollen, so führt ein *tip crash* durch Stauchung der polykristallinen Spitze zur Ausbildung eines Plateaus, das sich oftmals kaum regenerieren läßt, so daß das Auflösungsvermögen unwiederbringlich verlorenggeht oder Mehrfachspitzen-Bilder die Folge sind. Ein durchgeführter Glühprozeß sorgt hingegen dafür, daß oberste Anteile der rekristallisierten, spröden Spitze beim *tip crash* frakturieren und sich ablösen, worauf in der Regel wieder eine ausgebildete Spitzenstruktur zurückbleibt. Falls trotzdem erforderlich, so besteht im STM die Möglichkeit, die Spitze durch Elektronenbeschuß zu heizen. Dies kann auch dann sinnvoll sein, wenn nach Bedampfungsexperimenten die Spitze durch das Adsorbat kontaminiert ist. Werden diese Schichten nicht desorbiert, so lösen sich beim weiteren Tunneln oftmals Cluster ab und zerstören immer wieder lokal die Probenoberfläche.

2.2.3 Tunnelbildaufnahme bei hoher Temperatur

Das Heizen der Proben während des Tunnelprozesses im STM erfolgt auf zweierlei Weise, siehe auch Bild 2.8. Die Wolfram-Probe wird durch ein separat kontaktiertes glühendes Filament (U_{Fil}) strahlungsmäßig geheizt. Dies ist der einfachere Fall, da die Probe von der Heizquelle elektrisch isoliert bleibt und normal an die Biasspannung U_B (Knick Präzisions-Spannungsgeber S11) angeschlossen werden kann. Im zweiten Fall, bei den Silizium-Proben, erfolgt das Heizen jedoch durch direkten Stromdurchgang. Dadurch, daß die Heizspannung U_{Heiz} über der gesamten Probe abfällt, ist das Potential an der Oberfläche ortsabhängig und am Ort der Tunnelspitze zunächst undefiniert. Dieses Problem wird mit Hilfe des in Bild 2.5 skizzierten Prinzips behoben. Parallel zur Probe wird ein hochohmiges Potentiometer mit dem Gesamtwiderstand R geschaltet. Am Mittelabgriff des Potentiometers wird die gewünschte Biasspannung U_B angelegt. Damit kann durch eine Änderung von R_1 der gesamte Potentialverlauf⁴ zwischen den Punkten li und re entlang der vertikalen Achse im Diagramm verschoben werden, d.h., die exakte Biasspannung U_B kann an jede beliebige Stelle der Oberfläche verschoben werden.

⁴Wegen Inhomogenitäten der Probe und auch kälterer Randbereiche fällt die Heizspannung in der Regel nicht, wie skizziert, streng linear ab.

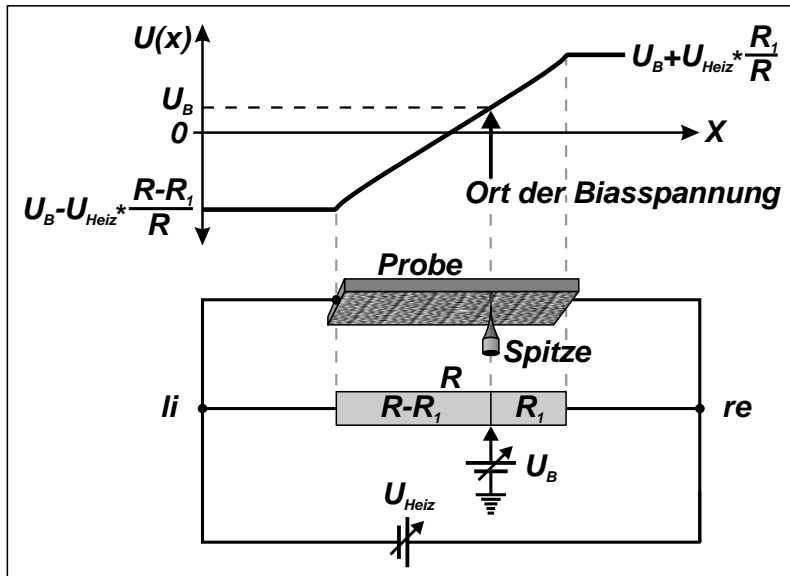


Bild 2.5: Prinzip der Potentialeinstellung während der STM-Messung geheizter Silizium-Proben.

Um U_B exakt an den Ort der Tunnelspitze zu schieben, wird folgendes Verfahren durchgeführt: Die Spitze wird zum Tunneln gebracht und U_B zunächst auf 0 V gesetzt. Dann wird R_1 solange variiert, bis es gerade zum Umspringen der Tunnelrichtung kommt, d.h., der Tunnelstrom ändert am Meßinstrument sein Vorzeichen. In diesem Moment liegen am Ort der Spitze mehr oder weniger genau die eingestellten 0 V an und U_B kann auf den gewünschten Wert heraufgesetzt werden.

Ein weiteres Problem beim direkten Stromdurchgang von Halbleitern ist der negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes. Zum einen müssen die bei RT hochohmigen Proben (hier $\approx 10 \text{ k}\Omega$) zunächst mit hohen Spannungen von etwa 200 V gezündet werden (FUG Mittelspannungs-Netzgerät NCN 350-2000). Zum anderen kann aufgrund des instabilen Verhaltens ein Heizen nicht mit konstanter Heizspannung erfolgen, da es zu Temperaturschwankungen und Drifteffekten kommen würde. Eine Leistungsregelung wäre somit erforderlich, es zeigt sich aber, daß in den untersuchten Temperaturbereichen die Spannung sich in Abhängigkeit des Stromes nur sehr geringfügig verändert, wenn eine Probe erst einmal im thermischen Gleichgewicht ist. Demzufolge ist in diesem Fall die Probentemperatur in erster Näherung eine lineare Funktion des Heizstromes, und eine Konstantstromquelle reicht aus, um die Temperatur an der Oberfläche stabil zu halten. In Bild 2.5 ist der Ausgang dieser Quelle mit U_{Heiz} angegeben.

Die Konstantstromregelung wird im Experiment von vier in Reihe geschalteten LKW-Batterien (jeweils 12 V, 88 Ah) versorgt. Bei typischen Heizströmen von $< 1 \text{ A}$ ermöglicht die Kapazität der Batterien Meßzeiten von einigen Tagen. Das geschilderte Verfahren zur Potentialeinstellung ist durch die Massefreiheit der Batterien möglich; die beiden Pole der Batterie *floaten* über U_B . Darüber hinaus bringt der Einsatz von Batterien den Vorteil, daß die bei Netzgeräten übliche Einkopplung von 50 Hz-Netzbrummen, wodurch die Tunnelspannung direkt gestört werden würde, von vornherein ausgeschlossen wird.

Bei RDE-Experimenten, siehe Abschnitt 4.1, wird die Probe nach der Präparation zur Vorbereitung der Messung sofort in das STM transferiert. Die gewünscht Temperatur wird mit einem Infrarot-Pyrometer eingestellt, und die Tunnelspitze wird optisch bis kurz vor die Oberfläche

gefahren. In diesem Zustand verbleibt das STM wenige Stunden, bis sich für das System aus Probenhalter, STM-Meßkopf und Scanner ein mehr oder weniger stationärer Zustand, $\dot{T}(\vec{r}, t) \approx 0$, eingestellt hat.

Bei SPE-Experimenten, siehe Abschnitt 4.1, soll die Probe nach der Präparation der Startfläche zunächst ≈ 45 min lang bis auf RT abkühlen. Nach dem Transferieren und Bedampfen wird die Probe gezündet. Nun kann sogleich auf die Konstantstromquelle umgeschaltet und der Meßbetrieb begonnen werden. Um auch Ordnungsprozesse aufnehmen zu können, die bereits bei niedrigen Temperaturen stattfinden, wurde die Konstantstromquelle mit 48 V gespeist (4 LKW-Batterien). Wegen der Hochohmigkeit der Silizium-Proben bei niedrigen Stromstärken sind, wie bereits erwähnt, hohe Voltzahlen erforderlich. Beim weiteren Vorgehen muß bei SPE-Experimenten darauf geachtet werden, daß nach jeder Temperaturänderung die Biasspannung U_B nachgeführt wird, da sich sonst aufgrund der geänderten Heizspannung U_{Heiz} die effektive Tunnelspannung ändert.

2.3 Das Transfersystem

Das Transfersystem soll den Austausch von Proben gewährleisten und gleichzeitig die Möglichkeit bieten, die Proben zu Präparationszwecken an beliebigen Orten in der UHV-Kammer zu heizen. Zu diesem Zweck werden die kleinen Proben in speziellen Probenhaltern eingefast, in die der Heizmechanismus integriert ist. Die Probenhalter werden von einem Manipulatorkopf durch einen lösbaren Verschuß aufgenommen, dabei werden gleichzeitig die elektrischen Kontakte für die Heizung übergeben.

2.3.1 Manipulator

Der Manipulator ist kardanisches aufgehängt (zwei Kipp-Freiheitsgrade) und besteht aus einem magnetisch gekoppelten Stab (ein Translations- und ein Rotationsfreiheitsgrad). Der Manipulatorkopf ist in Bild 2.6 gezeigt. Er wurde so ausgelegt, daß neben den Probenhaltern auch der STM-Kopf transferiert werden kann. Der Manipulatorkopf ist zylindrisch aufgebaut; an seinem Ende stehen elektrisch isolierte Pins hervor. Im Zentrum des Zylinders befindet sich ein isolierendes Keramikrohr, in das ein Spiralfeder-Stift eingelassen ist. Das Fassen der Probenhalter

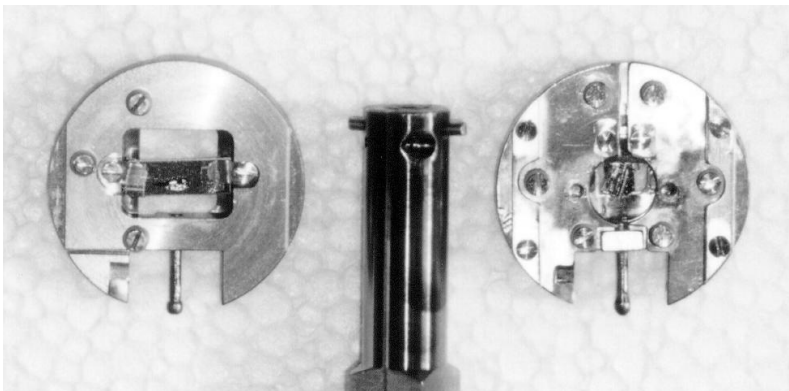


Bild 2.6: Manipulatorkopf (Mitte) sowie unterschiedliche Probenhalter für Halbleiter-Proben (links) und Metall-Proben (rechts).

erfolgt durch Aufnahme des Probenhalter-Dornes in das zentrale Rohr. Dies geschieht unter Druckaufwendung, um der Federkraft des Spiralfeder-Stiftes entgegenzuwirken. Anschließend werden die Pins durch eine Drehbewegung in die entsprechenden Ausnehmungen am Probenhalter gedreht. Durch die Federspannung wird ein Entriegeln der Halter verhindert.

Durch die beiden herausstehenden Pins und den zentralen Spiralfeder-Stift können insgesamt drei elektrische Kontakte an den Probenhalter übergeben werden. Bei dem Gesamtsystem ist eine Erweiterung um weitere Pins möglich, so daß zusätzliche Kontakte, beispielsweise für ein im Probenhalter integriertes Thermoelement, realisierbar wären. Die Versorgung des Manipulatorkopfes erfolgt über elektrische Kabel, die einer Stromdurchführung am Manipulatorende entspringen. Ein Pin-Pol ist hier auf Masse gelegt. Die hervorstehenden Pins haben eine weitere Funktion; sie erlauben, Probenhalter im STM lateral verschieben zu können.



Bild 2.7: Manipulator-Kopf mit Flipmechanismus und aufgenommenem Probenhalter.

Ein zweiter, erweiterter Manipulator wurde für eine zweite UHV-Anlage konzipiert, in der die in Kapitel 8 gezeigten SPALEED-Experimente durchgeführt wurden. Die Anforderung besteht darin, die Probenoberfläche parallel ausrichten zu können, nachdem der Probenhalter durch kardanisches Kippen in die SPALEED-Meßposition gebracht worden ist. Dies wurde durch den Einsatz eines vormals beschriebenen Manipulators mit zusätzlichem Rotationsfreiheitsgrad erreicht [Pie92]. Die Drehbewegung wird auf ein Geschiebe übertragen, das ein zentrisches Kippen der Probenhalter erlaubt, also um eine Achse, die direkt durch die Probenoberfläche verläuft, siehe Bild 2.7.

2.3.2 Probenhalter

Die Probenhalter für die Silizium-Proben und die Wolfram-Probe sind in Bild 2.6 gezeigt. Der Aufbau aus zwei bzw. drei Metallsegmenten ist bestimmt durch die Übergabe der Stromkontakte am Manipulator bzw. auf den STM-Auflageböckchen, siehe Bild 2.8. Bei den Silizium-Proben erfolgt die Heizung sowohl bei der Präparation am Manipulatorkopf als auch beim Tunneln im STM durch elektrischen Stromdurchfluß. Es müssen hier nur zwei elektrische Kontakte übergeben werden, der Spiralfeder-Stift am Manipulator wird nicht gebraucht. Bei der Wolfram-Probe erfolgt die Heizung bei der Präparation am Manipulatorkopf durch Elektronenbeschuß. Mit den beiden Pin-Kontakten des Kopfes wird das im Probenhalter integrierte Filament betrieben; die Probe liegt auf positiver Hochspannung U_{HV} , die über den Spiralfeder-Stift anliegt. Über ihn

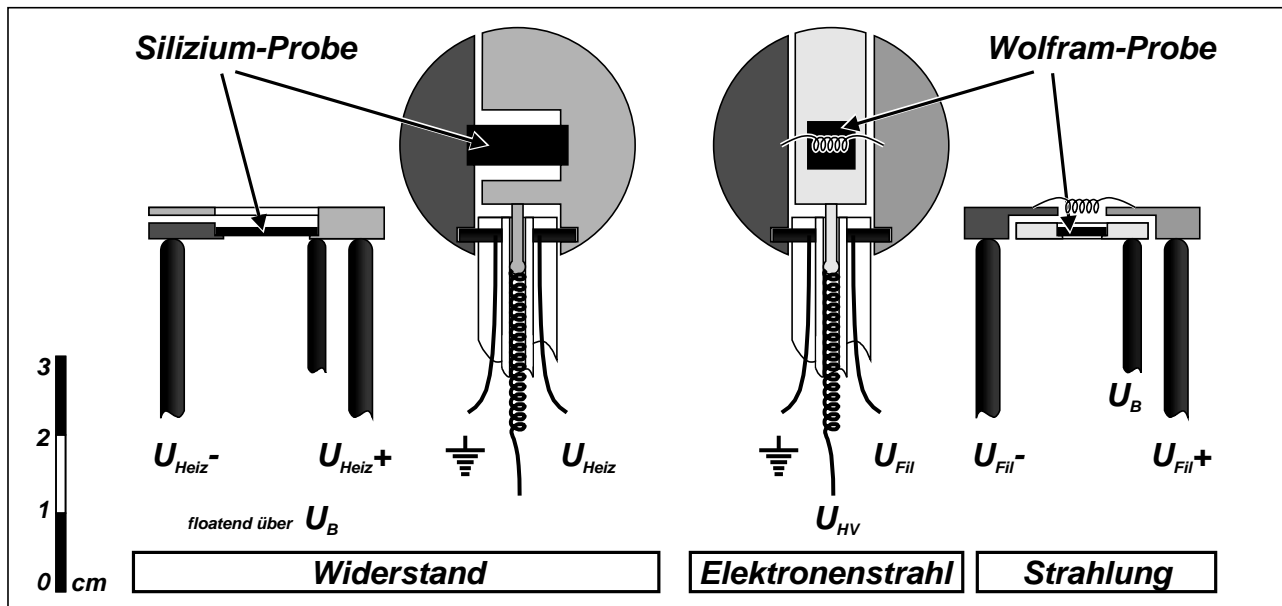


Bild 2.8: Schematischer Aufbau der Probenhalter für die gewählten Halbleiter- und Metall-Proben und deren elektrische Kontaktierung im STM und am Manipulatorkopf. Die verschiedenen Prinzipien des thermischen Heizens sind jeweils unterlegt.

fließt nur ein kleiner Emissionsstrom von max. 150 mA. Während des STM-Betriebes wird nur ein Strahlungsheizen mit dem Filament vorgenommen; das Metallsegment der Probe ist dann an die Biasspannung angeschlossen.

Die einzelnen Molybdän-Metallsegmente der Probenhalter werden durch Schrauben zusammengehalten und sind durch Keramikscheiben elektrisch isoliert. Die Proben liegen mit ihren Rändern auf kleinen ausgefrästen Stegen innerhalb ihrer Einfassung. Sie werden von oben mit Molybdän-Blattfedern fixiert. Um Metallkontaminationen über das Molybdän auszuschließen, werden die Silizium-Proben zusätzlich mit kleinen Silizium-Auflagen zweifach isoliert.

Durch die solide Bauweise, den Ausschluß von Blechen als tragende Teile und die direkte Probenaufgabe auf einem Dreibein wurde eine hohe Z-Stabilität der Probenhalter erreicht. Die Z-Stabilität ist besonders wichtig, weil thermische Drift in vertikaler Richtung eine STM-Messung durch *tip crash* oder Verlust des Tunnelkontaktes abrupt beenden kann. Diese Problematik ist insbesondere für SPE-Experimente relevant. Laterale Drift führt im Extremfall dagegen nur zum allmählichen Verlassen des durch die X/Y-Offsetpotentiometer nachstellbaren Bereiches auf der Oberfläche.

2.3.3 Probenmagazin

Das Probenmagazin, siehe Bild 2.9, ist über einen Stab magnetisch gekoppelt (ein Translations- und ein Rotationsfreiheitsgrad). Es kann mehrere Probenhalter in gestapelten Steckplätzen aufnehmen und zum Ein- bzw. Ausschleusen von Proben einem DN35CF-Flansch entnommen werden. Für größer dimensionierte UHV-Kammern können STM-Meßköpfe über das Probenmagazin ausgetauscht werden. Dieses erfolgt durch Aufstecken auf eine am Kopfende des Magazines

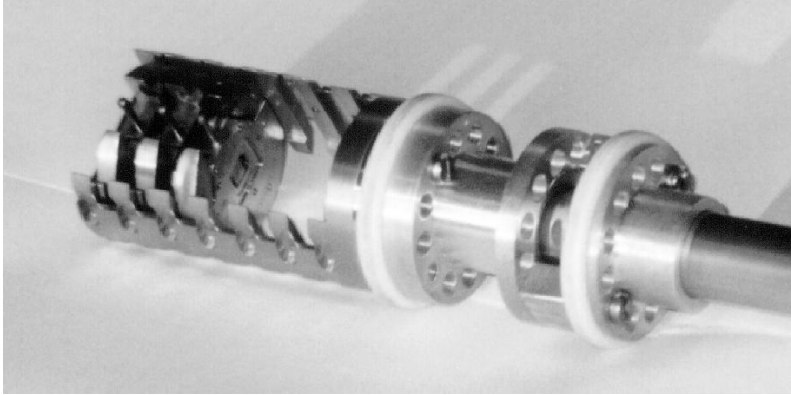


Bild 2.9: Probenmagazin mit sechs Steckplätzen für Probenhalter.

montierte Sockelfassung. Durch die Technik des schleusbaren STM-Sockels besteht prinzipiell die Möglichkeit, das System um transferierbare Probenmagazine zu erweitern.

2.4 Die Verdampfer

Die verschiedenen Metallschichten werden mittels MBE aus speziell entwickelten Verdampfern auf die Probenoberfläche gebracht. Grundstruktur eines solchen Verdampfers ist der autonome DN35CF-Verdampfer-Flansch, siehe Bild 2.10, in dem neben der eigentlichen Verdampfereinheit alle Betriebselemente, d.h. Stromdurchführung, Kühlung, Shutter, Elemente zur Dampfratenbestimmung, integriert sind.

2.4.1 Verdampfer-Flansch

Die Durchfluß-Wasserkühlung aus einem gebogenen U-Rohr kühlt eine Ringblende und die Kupfer-Kühlmanschette, in die die eigentliche Verdampfereinheit (*Inlay*) für das jeweilige Material auswechselbar eingelassen ist. Die Kühlung führt die Wärmeleistung ab und hält einen mit dem Temperaturanstieg auftretenden Druckanstieg aufgrund Desorption von den Kammerwänden klein. Die Kühlmanschette ist nach oben durch einen abnehmbaren Kupfer-Deckel verschlossen, der nur eine kleine Öffnung für den Dampfstrahl frei läßt. Durch die gekühlte Ringblende wird der Dampfstrahl zum Kammerinnern hin weiter eingengt. Gleichzeitig kann hier der Strahl durch einen drehbaren Verschußdeckel (*Shutter*) gezielt unterbrochen werden. Die Betätigung des Shutters erfolgt über eine Stange, die mit einer Drehdurchführung verbunden ist. Daß der Shutter nicht unmittelbar vor der Öffnung im Kupfer-Deckel steht, sondern oberhalb der Ringblende, bringt den Vorteil, daß die Dampfrate vor dem eigentlichen STM-Experiment bei geschlossenem Shutter genau eingestellt werden kann. Darüber hinaus ist wegen der größeren Entfernung die thermische Drift im Inlay nach dem Öffnen wesentlich niedriger, so daß die Dampfrate nur unmerklich abfällt. Für die elektrische Kontaktierung des Inlays und der Elemente zur Dampfratenbestimmung ist eine mehrpolige Stromdurchführung angeflanscht.

Die Dampfratenbestimmung kann auf zweierlei Weise erfolgen, zum einen durch einen Flußmonitor, zum anderen durch zwei voneinander unabhängige Schwingquarze⁵, deren Frequenz mit

⁵In dieser Arbeit erfolgte die Dampfratenbestimmung ausschließlich über die Schwingquarze.

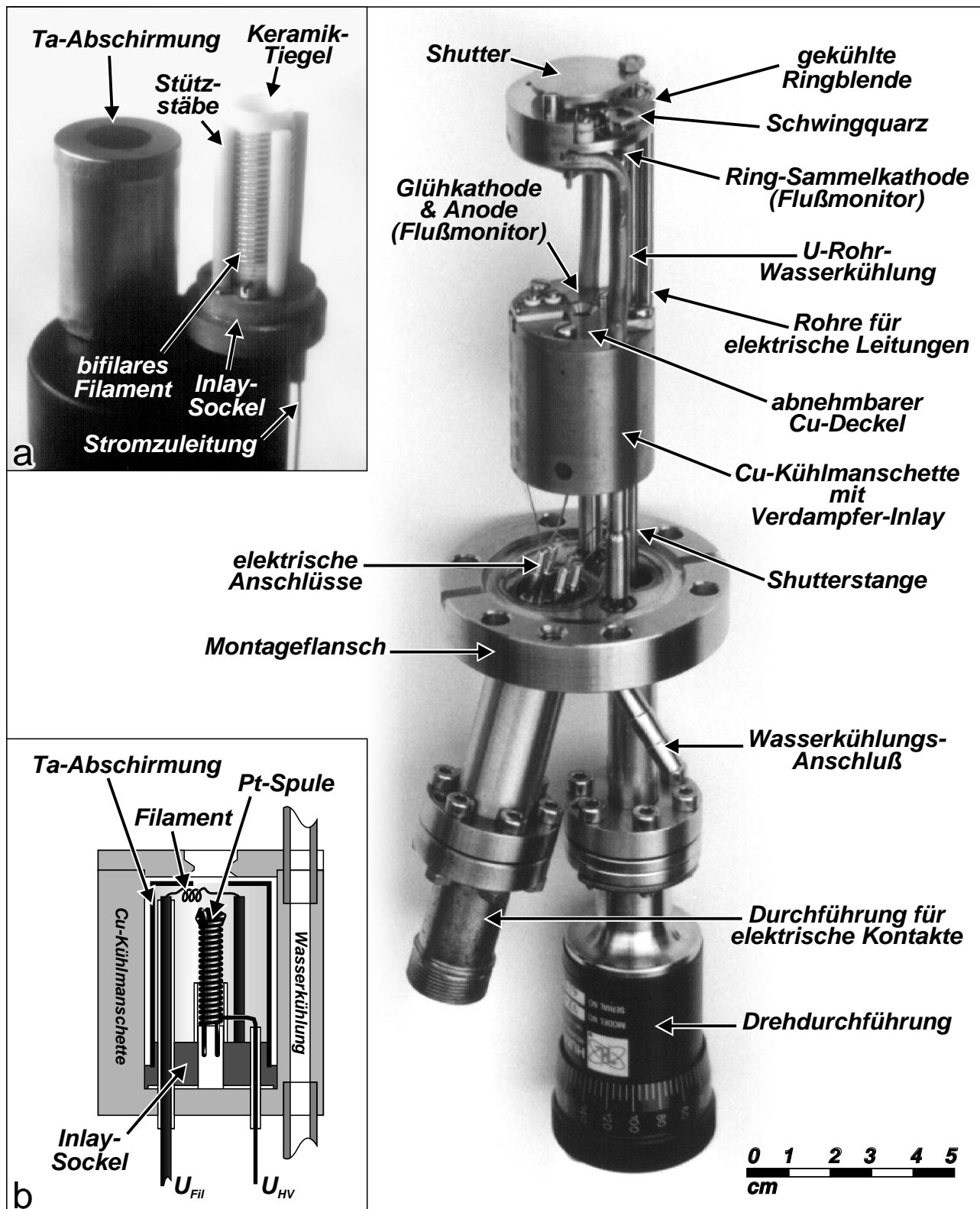


Bild 2.10: Integrierter DN35CF-Verdampfer-Flansch mit Durchfluß-Wasserkühlung, Shutter und Elementen zur Dampfzonenbestimmung. Das eigentliche Verdampfer-Inlay ist in der Cu-Kühlmanschette eingelassen und nicht sichtbar. Einsatzbild (a) zeigt ein Inlay mit filamentbeheiztem Keramiktiegel für die Verdampfung von Eisen und Kupfer. Einsatzbild (b) zeigt einen schematischen Aufriß der Cu-Kühlmanschette mit integriertem Inlay für die Elektronenstrahl-Verdampfung von Platin.

zunehmender Dicke der Bedampfung abnimmt. Bei den Quarzen handelt es sich um 10 MHz Standardtypen aus dem Elektronikfachhandel. Sie werden aus ihrer Metallumhüllung befreit und über entsprechenden Aussparungen in der Ringblende installiert. Die Anregung erfolgt außerhalb der UHV-Kammer mit einer Oszillator-Schaltung, die Frequenzmessung mit einem rechnenden Frequenzzähler CFZ 2510. Bei dem Flußmonitor wird zwischen einer Glühkathode und einer Anode ein Elektronenstrahl erzeugt. Er verläuft direkt über der Öffnung im Kupfer-Deckel quer durch den austretenden Dampfstrahl. Die ionisierten Metallatome werden an einer ringförmigen Sammelelektrode unterhalb der gekühlten Ringblende aufgefangen; die gemessene Stromstärke ist ein Maß für die Dampftrate.

2.4.2 Verdampfer-Inlays für Kupfer, Eisen und Platin

Der Aufbau der Inlays ist abhängig vom zu verdampfenden Element. Aufgrund der relativ hohen Dampfdruckkurven von Kupfer und Eisen ($T_{10^{-4} Torr}^{Cu} = 1017^\circ\text{C}$, $T_{10^{-4} Torr}^{Fe} = 1180^\circ\text{C}$) können ausreichende Dampftraten bereits mit einer einfachen filamentbeheizten Tiegelkonstruktion erreicht werden. Ein entsprechender Aufbau ist in Bild 2.10, Einsatzbild (a) gezeigt. Auf einen Keramiktiegel (Innendurchmesser 5 mm, Wandstärke 1.6 mm, Länge 23 mm) aus Al_2O_3 wird ein 65 cm langes, zur Reduktion des Magnetfeldes bifilar gewickeltes Filament aus 0.3 mm dickem Wolfram-Draht aufgezogen. Zur Erreichung einer hohen Wicklungsdichte (13.3 Wicklungen pro cm, bei einem Zwischenabstand von 0.45 mm) ist die Außenwand mit entsprechend verlaufenden eingravierten Rillen versehen, die das Filament fixieren. Der Tiegel wird mit vier Keramik-Stützstäben auf dem Inlay-Sockel axial gehalten. Eine Tantal-Abschirmung reduziert den Strahlungsverlust. Bei mittleren Bedeckungsraten von $0.1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$ bezüglich einer sich in STM-Meßposition befindenden Probenoberfläche wird das Filament für Kupfer bzw. Eisen mit einem STATRON 32V/16A Niederspannungs-Netzgerät mit einer Leistung von etwa 27 W bzw. 72 W betrieben. Aufgrund seines relativ höheren Schmelzpunktes ($T_s^{Cu} = 1083^\circ\text{C}$, $T_s^{Fe} = 1535^\circ\text{C}$) verflüssigt sich das Eisen im Gegensatz zum Kupfer im Tiegel nicht. Der Stromzufluß erfolgt über einen dicken Tantal-Draht, der Abfluß über das auf dem Inlay-Sockel auf Masse gelegte Filamentende.

Beim Platin besteht das Problem, daß die Dampfdruckkurve sehr niedrig verläuft ($T_{10^{-4} Torr}^{Pt} = 1747^\circ\text{C}$). Mit einer Tiegelkonstruktion können keine ausreichend hohen Heizleistungen erbracht werden, darüber hinaus kommt als Tiegelmateriale nur Kohlenstoff und Thoriumdioxid in Frage. Eine zuverlässige Lösung stellt die in Bild 2.10, Einsatzbild (b) skizzierte Elektronenstrahlheizung dar. Eine zur Vermeidung von Verunreinigungen selbsttragende Platin-Spule aus 0.5 mm dickem Draht wird an ihrem oberen Ende durch ein kleines Filament mit Elektronen beschossen; sie wird auf positive Hochspannung U_{HV} gelegt. Bei den auftretenden extremen Temperaturen oberhalb von $T_s^{Pt} = 1769^\circ\text{C}$ schmilzt das Platin oberflächlich auf, und es resultieren ausreichend hohe und zeitlich sehr stabile Dampftraten. Im Gegensatz zu einem massiven Platin-Stab ist durch die Drahtwicklung der Wärmetransport nach unten reduziert, so daß das Aufschmelzen sehr lokal gehalten wird und ein Zusammensinken des selbsttragenden Platin-Targets ausgeschlossen wird. Bei 600 V Hochspannung und einem Emissionsstrom von 24 mA, das Filament brennt ständig bei 17 W, erreicht man eine Bedeckungsrate von $7 \times 10^{-3} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die

Versorgung des Filamentes (U_{Fil}) erfolgt über einen dicken, keramikisolierten Stahlstab mit Molybdän-Aufsatz; der zweite Pol ist auch hier auf Masse gelegt. Die Fixierung der Platin-Spule erfolgt an ihrem unteren Ende, indem die Drahtenden in einem 2Kanal-Keramikrohr aus Al_2O_3 verklemmt werden und ein zweites umfassendes Rohr die axiale Ausrichtung bestimmt.

2.4.3 Abschattungseffekte der Tunnelspitze

Die Kombination von MBE und *in situ zeitaufgelöstem* STM stellt hinsichtlich der gerichteten atomaren Dampfstrahlen und der hohen Haftkoeffizienten der verdampften Metalle ein Problem dar. Obwohl die Bedampfung unter flachem Winkel zur Probenoberfläche erfolgt, kann es, abhängig von der geometrischen Form und Schärfe der Spitze, zu einer Abschattung des untersuchten Areales kommen. Wenn eine mesoskopisch stumpfe Spitze während der Messung die Oberfläche vollständig abschattet, ist es daher notwendig, die Spitze zwischen aufeinanderfolgenden Bildern für einige Sekunden wenige 1000 Å zurückzuziehen, um eine direkte Sichtlinie zwischen den Verdampfern und dem untersuchten Areal herzustellen. Die Prozedur kann software-implementiert aufgerufen werden. Dabei wird der *Tube-Scanner* durch Verringerung des Soll-Tunnelstromes innerhalb des Z-Regelbereiches maximal verkürzt.

Auf der anderen Seite führt selbst eine ideal scharfe Spitze aufgrund ihres geometrischen Kegelschattens zu einer teilweisen Abschattung der Oberfläche. Hieraus resultiert zwangsweise eine inhomogene Bedeckung, weil die Stärke der Abschattung wegen der sich bewegenden Spitze vom Ort innerhalb des gescannten Areales abhängt. Durch eine Abziehprozedur kann dieser Effekt reduziert, aber nicht vollständig kompensiert werden. Ein anderer Effekt ist die Diffusion von Material aus höher bedeckten Gebieten in das weniger bedeckte Scan-Areal. Bei den Metall-Metall-Systemen spielt dieser Effekt eine geringere Rolle, da die Diffusionslänge der Atome in der Regel kleiner ist als die Abmessung des gescannten Sektors. Bei den Silizid-Systemen kann dieser Effekt aber in einigen Fällen stark zum Tragen kommen und darf nicht außer Acht gelassen werden. Es ist in jedem Fall zweckmäßig, *in situ zeitaufgelöste* STM-Messungen mit den Ergebnissen aus statischen *ex situ* oder *in situ* Bedampfungsexperimenten ohne beeinflussende Spitze zu vergleichen, um spitzeninduzierte Effekte auf das Wachstum ausschließen zu können.

Literatur

- [And94] L. Andersohn, *Zeitaufgelöste STM Untersuchungen zu Adsorption und Wachstum auf Silicium*, Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, Fortschrittberichte VDI, VDI Verlag, Reihe 9: Elektronik **188**, (1994)
- [Bin85] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy*, Surf. Sci. **152/153**, 17, (1985)
- [Che93] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford Series in Optical and Imaging Sciences: Bd. 4, Oxford University Press, New York, (1993)

- [Fuc89] H. Fuchs, *Strukturen – Farben – Kräfte: Wanderjahre der Raster-Tunnelmikroskopie*, Phys. Bl. **45**, 105, (1989)
- [Han87] P. K. Hansma, J. Tersoff, *Scanning Tunneling Microscopy*, J. Appl. Phys. **61**, R1, (1987)
- [Heu90] D. Heuer, *Aufbau eines Rastertunnelmikroskops für Untersuchungen im Ultrahochvakuum*, Diplomarbeit, Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, (1990)
- [Heu94] D. Heuer, *STM-Untersuchung der Adsorptionsphasen von Schwefel auf Ru(0001) und des Einflusses der Gitterfehlpassung auf das Wachstum von Eisen auf W(110)*, Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, (1994)
- [Jus91] O. Jusko, *Epitaktisches Wachstum mit Gitterfehlpassung am Beispiel von Germanium auf Silizium*, Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, (1991)
- [Mol91] S. N. Molotkov, S. S. Nazin, I. S. Smirnova, V. V. Tatarskii, *Theory of Scanning Tunneling Spectroscopy: Application to Si(100)-(2×1) Surface*, Surf. Sci. **259**, 339, (1991)
- [Par86] S. Park, *Scanning Tunneling Microscopy for Surface Science*, Diss., Stanford University, Stanford California, (1986)
- [Pie92] G. J. Pietsch, *Struktur und Chemie technologischer Silicium-Oberflächen*, Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, Fortschrittberichte VDI, VDI Verlag, Reihe 9: Elektronik **148**, (1992)
- [Roh90] H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy – Methods and Variations*, in: Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods, Hrsg.: R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences **184**, 1, (1990)
- [Ter85] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805, (1985)
- [Tsu91] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, H. Kageshima, *First-Principles Theory of Scanning Tunneling Microscopy*, Surf. Sci. Rep. **13**, 267, (1991)

Kapitel 3

Substrat & Adsorbat

In diesem Kapitel soll die experimentelle Durchführung bei der Probenpräparation beschrieben werden. Hierzu gehören das Reinigen der Proben mit anschließender Bereitung der Startfläche sowie das Verdampfen der Adsorbate mit quantitativer Deposition auf dem Substrat. Für ein tiefer gehendes Verständnis der Meßergebnisse in den nächsten Kapiteln soll darüber hinaus eine kurze Beschreibung der zugrunde gelegten Startoberflächen von Silizium(111)-(7×7) und Wolfram(110) erfolgen.

3.1 Silizium(111)-(7×7)

3.1.1 Die reine Si(111)-Oberfläche

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur mit tetraedrischer Bindung. Die Struktur kann aus zwei *fcc*-Gittern gebildet werden, die gegeneinander um ein Viertel der Raumdiagonalen versetzt sind. Das Raumgitter ist also kubisch flächenzentriert und die Basis zweiatomig. Die Gitterkonstante von Silizium beträgt $a = 5.430 \text{ \AA}$. Die ideale, unrekonstruierte Si(111)-Fläche hat eine dreizählige Symmetrie mit einem (1×1)-Gitterabstand von 3.840 \AA . Sie besteht aus einer Doppellage mit ungesättigten Bindungen an der Oberfläche, sog. *dangling bonds*. Die Oberfläche ist bestrebt, diese Bindungen durch einen Rekonstruktionsprozeß abzusättigen und die Oberflächenenergie dabei zu minimieren.

Nach einem Hochtemperaturflash, siehe Abschnitt 3.1.2, weist die reine Si(111)-Fläche daher eine komplizierte (7×7)-Rekonstruktion auf. Das auf Takayanagi et al. [Tak85] zurückgehende und von Hamers et al. [Ham86] mit dem STM in eindrucksvoller Weise bestätigte Strukturmodell ist in Bild 3.1 gezeigt. Im oberen Teil ist die Aufsicht auf die Einheitszelle zu sehen, wobei Atome aus tieferen Lagen durch kleinere Kugeln dargestellt werden. Der untere Teil des Bildes zeigt einen senkrechten Schnitt durch die Struktur entlang der im oberen Teil skizzierten Linie. Hier sind Atome, die hinter der Zeichenebene liegen, verkleinert dargestellt. Wie bereits angemerkt, besteht eine Si(111)-Oberfläche aus Doppellagen (Bilagen, BL), die durch die Basisatome der Diamantstruktur gebildet werden. Der Schichtabstand innerhalb einer Bilage beträgt 0.784 \AA und der interatomare Abstand zwischen zwei Bilagen, der dem Bindungsabstand im Volumen

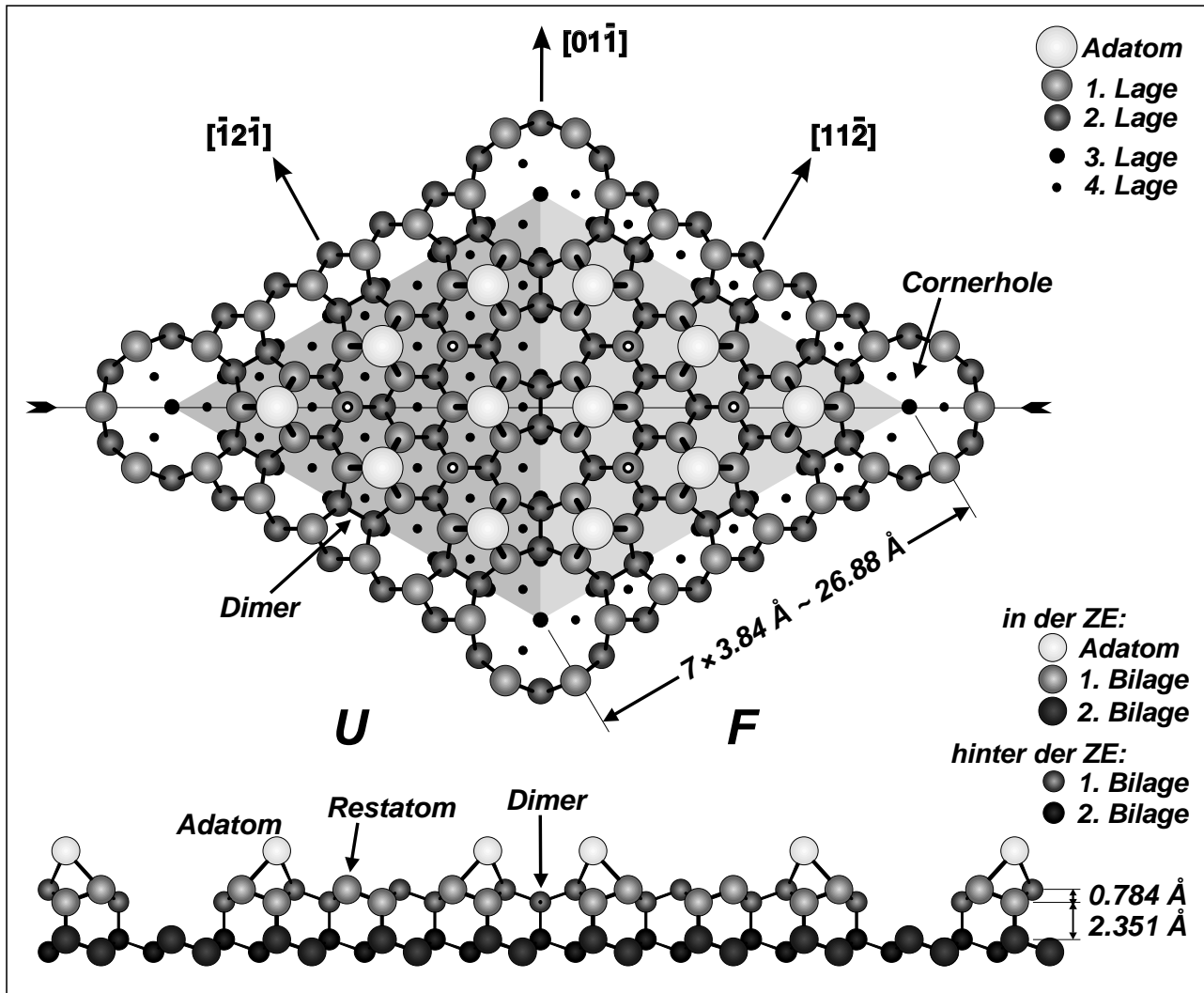


Bild 3.1: Schematische Darstellung des DAS-Modells der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion nach [Tak85]. Im oberen Teilbild werden Siliziumatome in tieferen Lagen durch kleinere Kugeln symbolisiert. Im unteren Teilbild bedeuten kleinere Kugeln Siliziumatome hinter der Zeichenebene (ZE).

entspricht, 2.351 Å. Der Wiederholungsabstand der Bilagen ist somit $(0.784 + 2.351) = 3.135 \text{ \AA}$. Da Stufen auf der Oberfläche stets durch ganze Bilagen gebildet werden, zeigen auch sie immer eine Höhe von 3.135 Å. Die grau unterlegte Einheitszelle der (7×7)-Rekonstruktion weist in der mit *F* bezeichneten Hälfte (*faulted half*) einen Stapelfehler in der obersten Bilage auf. Dieses Segment ist um 180° gegenüber der Volumenstruktur gedreht. Auf diese Weise entstehen Dreiecke, deren Kanten durch Dimere in der 2. Lage gebildet werden. An den Eckpunkten der Dreiecke bilden sich sog. *corner holes*, in denen das vollkommen ungesättigte Restatom der 2. Lage fehlt und somit Atome der 3. Lage die Oberfläche erreichen. Das dritte Strukturelement bilden die Adatome, die in einer lokalen (2×2)-Struktur auf den oberen Atomen der Bilage angeordnet sind und jeweils 3 *dangling bonds* absättigen. Damit bleiben in der 1. Lage in jeder Hälfte der Einheitszelle nur 3 sog. Restatome mit ungesättigten *dangling bonds* übrig, im Bild durch einen hellen Punkt gekennzeichnet. Insgesamt weist die Einheitszelle dieser als DAS-Modell (*Dimer-Adatom-Stacking fault*) bezeichneten (7×7)-Rekonstruktion nur noch 19 *dangling*

bonds gegenüber den 49 *dangling bonds* der unrekonstruierten Fläche auf; und zwar gibt es 12 *dangling bonds* an den Adatomen, 6 an den Restatomen und 1 *dangling bond* am Boden der *corner holes*.

Die Periode 7 der Rekonstruktion ist nicht unmittelbar einsichtig. Mit den vorgestellten Strukturelementen lassen sich nämlich durch einfaches Weglassen oder Hinzufügen von Dimeren beliebige $((2n + 1) \times (2n + 1))$ -Rekonstruktionen bilden, die sich allerdings in ihrer Atomdichte sowie in der Reduzierung der *dangling bonds* unterscheiden. Theoretische Berechnungen von Qian und Chadi [Qia86] zeigen, daß das Energieminimum bei der (7×7)-Struktur erreicht wird, daß aber andererseits im Falle der (5×5)-Rekonstruktion der Energiegewinn nur unwesentlich geringer ist. Die (5×5)-Struktur kann unter gewissen Bedingungen sogar bevorzugt auftreten. Dementsprechend wurde neben der (7×7)- auch die (5×5)-Rekonstruktion experimentell beobachtet [Ton88]. Auch treten bei mittleren Temperaturen des epitaktischen CVD-Wachstums häufig aus kinetischen Gründen (5×5)-Domänen auf [And94]. Die Atomdichte der (5×5)-Rekonstruktion stimmt mit 50 Atomen in der Überstrukturzelle exakt mit der einer (1×1)-Struktur überein, während eine (7×7)-Einheitszelle unter Einbeziehung der Adatome und der obersten Bilage aus 102 Atomen besteht und damit etwa 4% dichter als eine (1×1)-Struktur ist. Zur Bildung ist bei der (7×7)-Struktur daher im Gegensatz zu der von (5×5) ein Antransport von Material erforderlich.

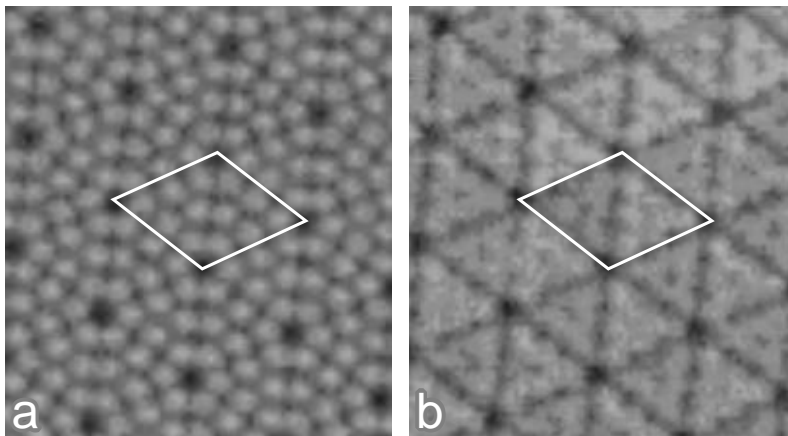


Bild 3.2: Die reine Si(111)-(7×7)-Oberfläche, wie sie sich beim Tunneln mit (a) positiver und (b) negativer Biasspannung darstellt. Während die unbesetzten Zustände den Stapelfehler nicht erkennen lassen, tritt er für die besetzten Zustände durch ein etwas helleres Aussehen dieser Einheitszellenhälfte in Erscheinung.

In Bild 3.2 ist die reine Fläche bei unterschiedlichen Tunnelspannungen zu sehen. Teilbild (a) zeigt die unbesetzten Zustände bei positiver Biasspannung, die von den *dangling bond*-Zuständen der Adatome dominiert werden. Sie lassen den Stapelfehler nicht erkennen, und es entspringt daher eine scheinbar sechszählige Rotationssymmetrie. Erst beim Tunneln besetzter Zustände mit negativer Biasspannung in Teilbild (b) offenbart sich der Stapelfehler. Die rechte Hälfte der Einheitszelle erscheint etwas heller als die gegenüberliegende Seite. Nach [Ham86] ist die hellere Hälfte diejenige, die den Stapelfehler aufweist. Das ist insofern verständlich, als die Energieniveaus hier leicht erhöht sein sollten und die Elektronen somit eine etwas geringere Barriere zu durchtunneln haben. Der Helligkeitsunterschied erlaubt die Bestimmung der absoluten Kristallrichtungen alleine mit dem STM, ohne daß auf Beugungsmethoden zurückgegriffen werden müßte.

Wegen der Dreizähligkeit der Diamantstruktur in der idealen, unrekonstruierten (1×1)-Doppellage treten hier nicht äquivalente Stufenkanten auf. Abwärtsstufen, deren Kanten senkrecht

zur $[11\bar{2}]$ -Richtung verlaufen, weisen an jedem Kantenatom der unteren Schicht der Doppellage 1 *dangling bond* auf. Dagegen haben $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufen 2 *dangling bonds* an jedem Kantenatom. Beim CVD-Wachstum entstehen dementsprechend dreieckige Inseln, die nur wie die stapelfehlerfreie Hälfte der Einheitszelle ausgerichtet sind. Sie werden also durch Stufen begrenzt, die 2 *dangling bonds* pro Kantenatom aufweisen. Diese energetisch zunächst ungünstigere Konfiguration wird deshalb bevorzugt, weil es an der Stufenkante durch die anschließende Ausbildung von Dimeren zu einer Energieabsenkung gegenüber der anderen Richtung kommt. Zu beachten ist, daß aufgrund des Stapelfehlers alle Dreiecke der (7×7) -Rekonstruktion durch Kanten senkrecht zu einer $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung begrenzt sind, d.h., hier haben alle Stufenrichtungen in etwa die gleiche Stabilität.

3.1.2 Präparation der Si(111)-Startfläche

Es stehen zwei Sorten Wafer der Firma Wacker zur Verfügung, für sowohl präzisionsorientierte als auch normalorientierte Proben. Alle Proben sind Phosphor-dotiert und haben einen spezifischen Widerstand um $3\Omega\text{cm}$. Die präzisionsorientierten Proben weisen eine Fehlneigung $<0.04^\circ$ und dementsprechend Terrassenlängen $>4500\text{ \AA}$ auf. Oftmals werden sogar Terrassen mit Breiten von mehr als $10\,000\text{ \AA}$ gefunden. Die normalorientierten Proben weisen im Gegensatz dazu entsprechend ihrer Fehlneigung meist nur Terrassenlängen um 1000 \AA auf.

Die Präparation der Proben erfolgt auf folgende Weise. Mit einem Diamantschneider wird eine rechteckige Probe der Größe $12\times 4\text{ mm}^2$ aus dem Wafermaterial geschnitten. Der Bruchstaub wird mit einem Zellulose Tuch entfernt; auf eine zusätzliche Reinigung mit Propanol wird bei sauberer Arbeitsweise verzichtet. Anschließend wird die Probe in den Probenhalter eingesetzt; dabei wird an den Auflagepunkten jeweils nach oben und unten mit kleineren Si-Plättchen isoliert. Die Fixierung im Probenhalter erfolgt mit kleinen Molybdän-Blattfedern, die auf die oberen Plättchen drücken. Die Isolierung soll zum einen eine Kontamination durch eventuell auf Probenhalter und Klammern befindendem Nickel ausschließen und zum anderen einen breitflächigen elektrischen Kontakt zur Probe gewährleisten. Die Handhabung der Proben geschieht ausschließlich mit Teflonpinzetten, um Metallverunreinigungen auf der Oberfläche zu vermeiden. Si(111) reagiert bereits auf geringe Nickel-Kontamination sehr empfindlich mit der Ausbildung einer $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$ -Überstruktur [Wil87]. Zum Schluß wird der Probenhalter durch die Probenmagazin-Schleuse ins UHV gebracht.

Im UHV wird die Probe bzw. der Probenhalter über mehrere Stunden am Manipulator ausgegast. Die Temperatur wird schrittweise höher gesetzt; dabei wird darauf geachtet, daß der Druck nicht über $5\times 10^{-9}\text{ mbar}$ ansteigt. Sobald eine Temperatur von 800°C erreicht ist und der Druck sich bis in den 10^{-10} mbar -Bereich abgesenkt hat, ist die Ausgasprozedur beendet. Jetzt erfolgt die Präparation der Startfläche durch einen Hochtemperaturblitz (*Flash*). Die Probe wird schlagartig für mehrere Sekunden auf 1250°C erhitzt. Dadurch desorbiert neben obersten Si-Atomen auch das auf Si-Wafern vorhandene Schutzoxid. Verunreinigungen wandern beim Flash in das Volumen ab oder werden gleichfalls desorbiert. Anschließend wird die Probe schnell auf 950°C und dann langsamer mit einer Geschwindigkeit von etwa $20\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ abgekühlt. Die langsame Abkühlung garantiert auf der reinen Fläche die Ausbildung großer Domänen der

(7×7)-Überstruktur, die zwischen 900 und 850°C entsteht. Die Dauer des Flashes wird wegen des Aufheizens von Probenhalter und Manipulator begrenzt, da die von diesen Teilen desorbierenden Teilchen sich in der Abkühlphase auf der Probe niederschlagen und diese kontaminieren können. Es muß also darauf geachtet werden, daß der Flash abgebrochen wird, sobald auch hier der Druck auf 5×10^{-9} mbar angestiegen ist. Dann wird mit diesem Verfahren die reproduzierbare Herstellung nahezu defektfreier Oberflächen erreicht.

Nach einem Bedampfungsexperiment mit Kupfer, Eisen und Platin wurde versucht, die (7×7)-Oberfläche einer Probe zu regenerieren, um sie für weitere Experimente einsetzen zu können. Dies erfolgte durch mehrfach wiederholtes Freiflashen bei 1250°C, wodurch die obersten Si-Lagen, aber auch die Metallatome desorbiert werden sollen. Entsprechend der vergleichsweise hohen Dampfdruckkurve von Kupfer konnte nach einer vorherigen Cu-Adsorption eine defektfreie (7×7)-Oberfläche tatsächlich auf einfache Weise wiederhergestellt werden. Bei Eisen hingegen bilden sich nach einem Flash neben (7×7)-Bereichen auch Domänen mit gestörter, sog. 'ferminiierter' Struktur, siehe Abschnitte 5.2.1 und 5.2.2. Erst nach zahlreichen Flash-Zyklen wurde auch hier eine in nahezu allen Bereichen perfekte Oberfläche regeneriert, so daß die Probe für weitere Experimente uneingeschränkt zur Verfügung stand. Bei Platin ist demgegenüber ein vollständiger Regenerationsprozeß nicht möglich. Insbesondere auf zuvor höher bedeckten Oberflächen konnten selbst nach mehreren Flash-Zyklen keine Domänen mit (7×7)-Rekonstruktion wiederhergestellt werden, siehe Abschnitt 7.5. Die Untersuchung des Pt-Silizid-Systems gestaltete sich daher deutlich aufwendiger, da jedes Experiment seine eigene, frisch ausgegaste Probe erforderte.

Die Temperaturen oberhalb 300°C werden mit einem Infrarot-Pyrometer (Meßwellenlänge 1.8-3 µm) gemessen. Das Pyrometer ist anfänglich für Silizium mit einem Thermolement auf einer entsprechenden Probe geeicht worden. Die ständige Temperaturmessung der Proben mit Thermolementen ist aus zweierlei Gründen problematisch. Zum einen müßten beim Transferieren ins STM zu den Kontakten für die Tunnel- bzw. Heizspannung auch zusätzlich noch die Kontakte für das Thermolement übergeben werden, zum anderen besteht bei der Verwendung eines Thermolementes in unmittelbarer Nähe der heißen Oberfläche die Gefahr einer Metallkontamination. Unterhalb 300°C werden die Temperaturen über eine extrapolierte Temperatur-Leistungs-Charakteristik ermittelt, die für jede Probe neu aufgenommen werden muß. Die Genauigkeit dieser Werte ist mit einem Fehler von $\pm 10^\circ\text{C}$ abzuschätzen.

3.2 Wolfram(110)

3.2.1 Die reine W(110)-Oberfläche

Wolfram kristallisiert im *bcc*-Gitter, die Gitterkonstante beträgt $a=3.165 \text{ \AA}$. Die W(110)-Fläche rekonstruiert nicht und hat daher eine pseudo hexagonale Struktur, siehe Bild 8.1 in Kapitel 8. Die Atomdichte beträgt $14.12 \times 10^{14} \text{ Atomen}\cdot\text{cm}^{-2}$. Atomare Auflösung läßt sich mit dem STM auf der W(110)-Fläche wegen sehr geringer Korrugation nur bei sehr hohen Biasspannungen andeutungsweise erreichen. Die Oberfläche reagiert im Gegensatz zu Silizium empfindlich auf

Adsorbate. Moleküle aus dem Restgas werden aufgrund hoher Haftkoeffizienten schnell adsorbiert.

3.2.2 Präparation der W(110)-Startfläche

Der W-Kristall wurde freundlicherweise vom Physikalischen Institut der TU Clausthal zur Verfügung gestellt und auch dort präpariert¹. Das Präparationsverfahren aus mechanischer Politur mit Diamantpasten und anschließender Elektropolitur in 1%iger Natronlauge ist in [Alb92] angegeben. Die Probengröße beträgt $5 \times 4 \times 0.2 \text{ mm}^3$, die Genauigkeit der Orientierung etwa 0.2° für die Oberflächennormale in [110]-Richtung. Auf der Oberfläche variiert nicht nur der Verlauf, sondern auch der Abstand zwischen atomaren Stufen lokal von 100 bis 1000 Å. Grund hierfür ist die Mosaikstruktur des Kristalls, die sich in einer mikroskopischen, lokal variierenden Fehlorientierung der Oberfläche äußert.

Innerhalb der Fassung des Probenhalters wird der recht kleine Kristall durch ein entsprechend ausgeschnittenes Molybdän-Blech zentriert und durch ein zweites darüberliegendes Blech an seinen Rändern angedrückt. Der Druck wird auch hier mit kleinen Molybdän-Blattfedern aufgebracht. Direkt über dem Kristall in etwa 1.5 mm Abstand ist das Filament für die Heizung positioniert.

Nach dem Einschleusen in das UHV wurde der Probenhalter zunächst ausgegast. Für die in Kapitel 8 gezeigten Cu/W(110)-Experimente folgte dann eine ausgiebige Reinigungsprozedur. In einem ersten Schritt wird durch Sauerstoff-Brennen versucht, restliche Kohlenstoff-Verunreinigungen zu beseitigen. Dazu wird in die Kammer eine 5×10^{-7} mbar O_2 -Atmosphäre eingelassen und es folgen im Abstand von 7 min etwa 50 Heiz-Abkühl-Zyklen, bei denen die Probe jeweils ≈ 8 sec auf 2000°C gebracht wird und dann wieder auf RT abkühlt. In der Sauerstoff-Atmosphäre adsorbiert O_2 auf der Probe, das mit dem sich dort befindenden Kohlenstoff CO bildet. Das CO desorbiert beim Hochheizen; beim nachfolgenden Abkühlen adsorbiert wiederum O_2 . In einem zweiten Schritt wird unter UHV-Bedingungen durch ≈ 5 maliges Flashen das auf der Probe verbliebene O_2 und andere Adsorbate entfernt. Hierbei wird jeweils ein Heiz-Abkühl-Zyklus von 2400°C auf wenige hundert Grad durchfahren. Vor jeder neuen Schichtpräparation wird das Flashen wiederholt, wobei gleichzeitig die vorher aufgetragene Metallschicht vollständig desorbiert.

Wegen der Empfindlichkeit der W-Oberfläche muß noch viel stärker als beim Silizium auf saubere Drücke geachtet werden. Der Basisdruck der Anlage wurde deshalb teilweise bis in den unteren 10^{-11} mbar-Bereich abgesenkt. Nach dem letzten Flash muß ein Druckabfall in den 10^{-10} mbar-Bereich innerhalb weniger Sekunden erreicht werden.

Die Temperaturmessung der strahlungsmäßig geheizten W-Probe konnte nicht mit dem Infrarot-Pyrometer erfolgen, da durch das Mitmessen reflektierter Strahlung vom hell glühenden Filament zu hohe Werte bestimmt werden würden. Stattdessen wurde die Temperatureinstellung über eine vormals mit einem Thermoelement ermittelte Temperatur-Leistungs-Charakteristik des Filamentes vorgenommen [Bet94]; der Fehler liegt etwa bei $\pm 10\%$.

¹Arbeitsgruppe Oberflächenmagnetismus: Gradmann und Mitarbeiter

3.3 Aufbringen der Adsorbate

3.3.1 MBE-Prinzip

Bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) wird das aufzubringende Material unter UHV-Bedingungen in einem Verdampfer so weit erhitzt, bis es durch Sublimation in den gasförmigen Zustand übergeht. Das verdampfte Element schlägt sich auf dem Substrat nieder, welches sich aufgrund des gerichteten Molekularstrahles in direkter Sichtlinie zur Zelle befinden muß. Der Haftkoeffizient der auf das Substrat treffenden Atome kann für die hier gewählten Metalle Kupfer, Eisen und Platin in den untersuchten Temperaturbereichen als 1 angenommen werden. Die Dampfrate und damit die Wachstumsgeschwindigkeit auf der Oberfläche wird über die Heizleistung in der Verdampferzelle reguliert. Mit Hilfe eines Verschlußdeckels (*Shutter*) kann der atomare Strahl gezielt unterbrochen und moduliert werden.

Industriell kommen sog. Effusionszellen zur Anwendung. Durch die Wahl langer, schlanker Tiegel werden im Innern in etwa Gleichgewichtsbedingungen erreicht. Bei Kenntnis der Tiegeltemperatur durch Messung mit einem Thermoelement, kann bei diesen Zellen über die Gleichgewichtsdampfdruckkurve die winkelabhängige Flußverteilung im Dampfstrahl genau berechnet werden, woraus sich die Abscheidungsrate auf dem Substrat in Abhängigkeit der Tiegeltemperatur ergibt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten, kompakten Verdampfern können dem hingegen keine Effusionsbedingungen gelten. Die Abscheidungsrate wird auf andere Weise experimentell ermittelt, siehe Abschnitt 3.3.3.

3.3.2 Betreiben der Verdampfer

Als Verampfungsmaterial stehen hochreine Drähte unterschiedlicher Dicke zur Verfügung: Kupfer 99.996%, ϕ 2 mm; Eisen 99.99+%, ϕ 1 mm; Platin 99.99%, ϕ 0.5 mm. Nach dem Zuschneiden bzw. Wickeln des Drahtes folgt eine Reinigung in Aceton und Isopropylalkohol. Im UHV werden die Verdampfer im Anschluß an das Ausheizen der Apparatur zunächst ohne, bei höheren Leistungen dann mit geringer Wasserkühlung ausgegast. Die Prozedur ist beendet, wenn bei vollen Verdampfungsleistungen der Basisdruck im 10^{-11} - 10^{-10} mbar-Bereich nicht verlassen wird. Die betriebsbereiten Verdampfer werden außerhalb der Experimentierzeiten ständig im *stand by*-Betrieb bei gerade nicht verdampfenden Temperaturen gehalten. Auf diese Weise wird ein hohes Maß an Reinheit garantiert, da Druckanstiege aufgrund Restgas-Desorption beim späteren Verdampfungsbetrieb so gut wie nicht stattfinden.

Soll bedampft werden, so wird die Heizleistung hochgesetzt. Beim Pt-Verdampfer geschieht dies durch Heraufsetzen der Hochspannung, da das Glühfilament zur Emission von Elektronen ständig auf voller Leistung brennt. Der Wasserdurchfluß der Kühlung wird ebenfalls erhöht. Beim leistungsstarken Fe-Verdampfer muß ein Durchfluß von mindestens $3500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt werden, wenn garantiert werden soll, daß die Dampfrate sich nach dem initialen Anstieg nicht über Stunden geringfügig weiter erhöht. Sobald nach etwa 20 min stabile Verhältnisse erreicht sind, kann die exakte Dampfrate mit dem Schwingquarz ermittelt werden, anschließend wird durch Shutteröffnen der Bedampfungsprozeß begonnen.

Bei den *in situ zeitaufgelösten* Messungen werden die Verdampfer zur Vermeidung bzw. Reduzierung von Abschattungseffekten durch die Tunnelspitze nur an den sehr flach stehenden 15°-Flanschpositionen betrieben. Bei allen *nicht zeitaufgelösten* Messungen wurde die Probe bei zurückgezogener Spitze ebenfalls im STM in Meßposition, also *in situ* bedampft. Lediglich für die Cu/W(110)-Messungen in Kapitel 8 wurden in einer zweiten UHV-Kammer auch *ex situ* Bedampfungen unter normalem Einfall mit dem Probenhalter am Manipulator vorgenommen.

3.3.3 Bedeckungseichung

Die Messung der auf das Substrat aufgetragenen Bedeckung wird mit den in den Verdampfer-Flanschen integrierten Schwingquarzen vorgenommen. Da eine direkte Berechnung aus dem Frequenzabfall im Sinne einer Quarzwaage zu ungenau ist (Geometrieungenauigkeiten, unbekannte Flußverteilung in den jeweiligen Dampfstrahlen), können die Frequenzangaben zunächst nur als relatives Maß für die Bedeckung angesehen werden. Um jedoch quantitative Aussagen für die Silizid-Systeme durch Kenntnis der absoluten Bedeckung auf dem Substrat möglich zu machen, wurde eine experimentelle Absoluteichung der einzelnen Verdampfer vorgenommen. Der Frequenzabfall am Oszillator wird mit der sich bildenden Fläche eines mit dem STM auszählbaren Metallfilmes in Beziehung gesetzt. ‘Auszählbar’ bedeutet, daß auf eine nichtreaktive, atomar glatte Unterlage aufgedampft werden muß, auf der möglichst große, zusammenhängende und atomar glatte Inseln des Adsorbates mit bekannter kristalliner Struktur nukleieren. In diesem Fall ist die Flächenbestimmung der Inseln aus den STM-Bildern unter Vernachlässigung der Randfehler hinreichend genau und es kann ein Wert für die aufgetragene Atom-Oberflächendichte pro Frequenzabfall errechnet werden.

Als Substrat für die Absoluteichung konnte prinzipiell der zur Verfügung stehende W(110)-Kristall verwendet werden. Das direkte Aufdampfen auf die W(110)-Oberfläche bei RT ist allerdings aus mehreren Gründen unpraktisch. Zum einen muß der Kristall unbedingt durch aufwendiges Sauerstoff-Brennen gereinigt werden, da sonst eine kontaminationsbedingte, extrem dichte Keimbildung mit winzigen Inseln einsetzt, siehe beispielsweise Abschnitt 8.8 für die Cu-Deposition. Zum anderen sind selbst die auf einer sauberen Oberfläche nukleierenden Inseln nicht unbedingt geeignet, um die bedampfte Gesamtfläche hinreichend genau zu bestimmen. Die Cu-Inseln der 1. Lage wachsen fraktal, siehe Abschnitt 8.3, die Fe-Inseln verzweigt und letztere nukleieren bei mittleren Dampfstraten zudem in einer immer noch hohen Dichte von etwa $1/6000 \text{ \AA}^{-2}$ [Bet95, Jen96].

Es bieten sich zwei alternative Vorgehensweisen an, die präziser auszumessende Inselformen liefern und bei denen die Vorbereitung des W-Kristalls bereits durch mehrfaches Hochtemperaturflashen ohne vorheriges Sauerstoff-Brennen abgeschlossen ist. Im ersten Fall wird eine Submonolage einfach bei erhöhter Substrattemperatur aufgedampft. Trotz Kohlenstoff- und Restgas-Kontaminationen können die Metallatome aufgrund erhöhter Mobilität zusammenlaufen und große, kompakte Inselflächen in der Schichtstärke einer Monolage (ML) bilden, siehe Bild 3.3. Im zweiten Fall, hier nur für Eisen durchgeführt, wird zunächst eine größere Menge Metall bei erhöhter Substrattemperatur von $\approx 330^\circ\text{C}$ auf die Probe gebracht. Entsprechend des *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus entstehen großflächige, viele Atomlagen hohe Fe-Inseln, die zudem

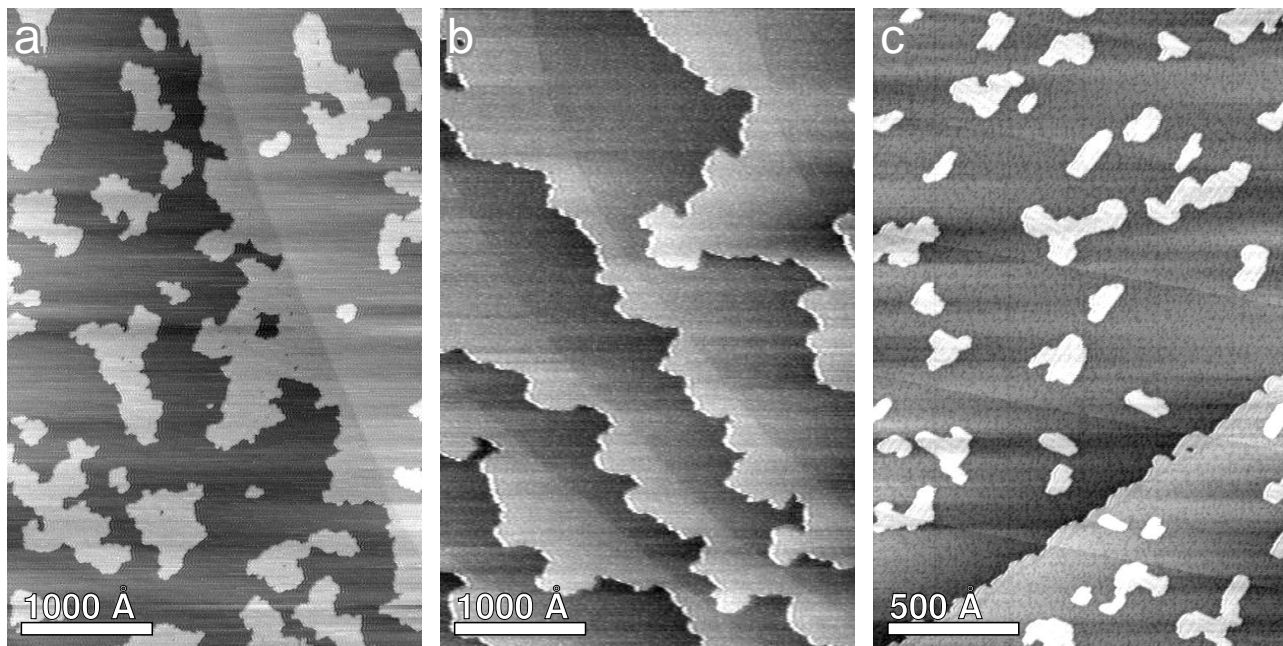


Bild 3.3: Submonolagen-Bedeckung von (a) Kupfer, (b) Eisen und (c) Platin auf einem nicht durch Sauerstoff-Brennen gereinigten W(110)-Kristall, präpariert innerhalb (a) 10 min bei 425°C; (b) 20 min bei 425°C und (c) 38 min bei 500°C.

kontaminationsfrei sind, da die Verunreinigungen in den niedrig bedeckten Zwischenregionen zurückbleiben. Auf der so vorpräparierten Oberfläche kann dann bei RT eine definierte Submonolage Eisen nachgedampft werden. Auf den *Stranski-Krastanov*-Inseln nukleieren jetzt große, gut auszählbare Fe-Inseln, siehe Bild 3.4. Die geringe Inseldichte von etwa $1/200\,000\ \text{\AA}^{-2}$ entspricht dem homoepitaktischen Wachstum von Fe/Fe(110) bei RT [Koh96]. Es muß allerdings bei dieser Variante darauf geachtet werden, daß sich im ersten Schritt ausreichend hohe *Stranski-*

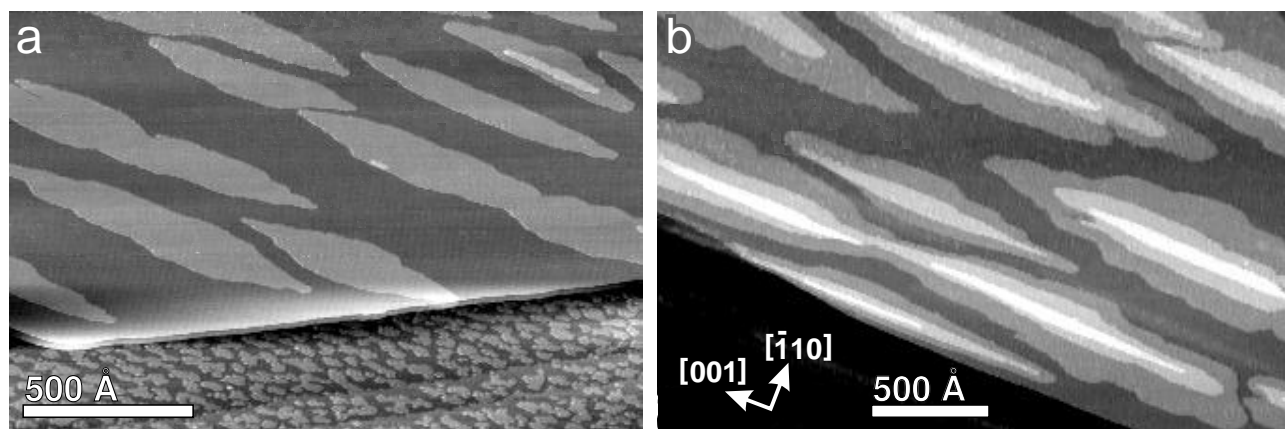


Bild 3.4: Submonolagen-Bedeckung von Eisen auf Fe(110)/W(110). Die Stranski-Krastanov-Inseln wurden bei 330°C präpariert, die Nachnukleation von Eisen erfolgte bei Raumtemperatur innerhalb von (a) 10 min und (b) 17 min. Der untere Ausschnitt in (a) zeigt die beim ersten Präparations-schritt zunächst nur mit einer pseudomorphen ML bedeckte Zwischenregion. Auf dieser Lage ist die sekundäre Nukleationsdichte im Vergleich zur Stranski-Krastanov-Insel um etwa das 65fache erhöht.

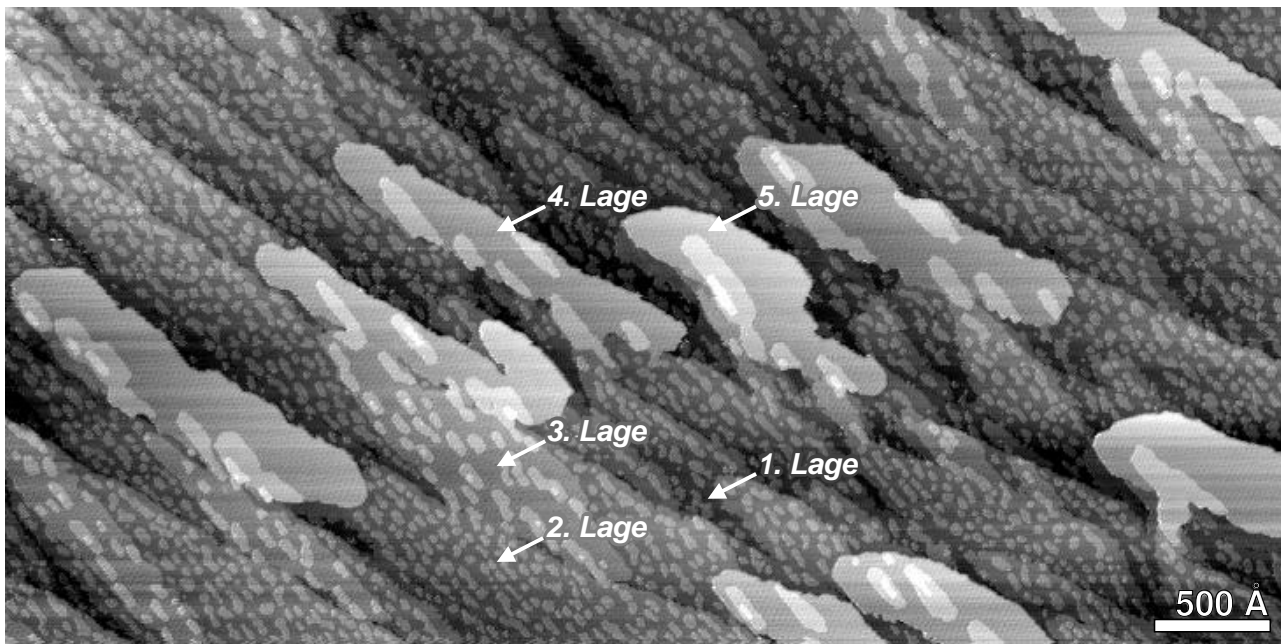


Bild 3.5: Submonolagen-Bedeckung von Eisen auf Fe(110)/W(110). Die Stranski-Krastanov-artige Primärbedeckung auf der gestuften Substratunterlage wurde bei 250°C präpariert, die Nachnukleation von Eisen erfolgte bei Raumtemperatur innerhalb von 7 min. Die Nukleationsdichte variiert in Abhängigkeit der Lagendicke der Primärbedeckung, die beispielhaft durch Pfeile gekennzeichnet ist.

Krastanov-Inseln ausbilden können. Innerhalb der ersten wenigen Atomlagen ist die Struktur des Eisens nämlich aufgrund der Wechselwirkung mit dem W(110)-Substrat gestört [Bet95], so daß auf solchen Oberflächen die Nukleationsdichte deutlich erhöht ist. In Bild 3.5 ist ein entsprechendes Beispiel gezeigt. Die Dicke der auf dem gestuften Substrat keilförmig gewachsenen *Stranski-Krastanov*-Inseln liegt hier zwischen 1 und 5 Lagen und die Dichte der bei RT nachnukleierten Inseln variiert in den entsprechenden Bereichen. Auf der 3. Lage, die als erste ein 2-dimensionales Versetzungsnetzwerk ausbildet [Jen96], erniedrigt sich die Nukleationsdichte erstmals signifikant. Erst ab der 5. Lage erfolgt ungestörtes ‘Eisen auf Eisen’-Wachstum mit der Bildung großer Inseln in typisch geringer Dichte.

Aus dem Verhältnis der ausgezählten Inselfläche zur Gesamtfläche und dem dazugehörigen Frequenzabfall am Schwingquarz ergibt sich der Eichfaktor (Hz pro ML-Bedeckung). Dieser Wert ist noch immer relativ, da die atomare Struktur des aufgewachsenen Filmes noch nicht berücksichtigt ist. Um einen absoluten Wert für die atomare Bedeckung zu erhalten, muß noch mit der Atom-Oberflächendichte in den Inseln multipliziert werden. Cu-, Fe- und Pt-Filme sind im Submonolagenbereich auf W(110) pseudomorph, siehe Kapitel 8 und [Bet95, Mad91], d.h., die Atomdichte im Film entspricht der Dichte in der W(110)-Oberflächenlage mit $\delta_{\text{W}(110)} = 14.12 \times 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Struktur der *Stranski-Krastanov*-Inseln beim Eisen entspricht der eines relaxierten Filmes mit (110)-Oberfläche [Bet95]. Die Atomdichte in den hierauf sekundär aufgewachsenen Inseln entspricht also der Dichte in der Fe(110)-Oberfläche mit $\delta_{\text{Fe}(110)} = 17.22 \times 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$.

In den nachfolgenden Silizid-Kapiteln wird die absolute Bedeckung aus Anschauungsgründen

nicht in der Atom-Oberflächendichte angegeben, sondern stattdessen eine Normierung auf die Si(111)-Monolage vorgenommen. Aus den angegebenen Werten in $ML_{Si(111)}$ erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor $\delta_{Si(111)} = 7.83 \times 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$ die tatsächliche atomare Oberflächendichte. Für das Kapitel Cu/W(110) wird die Bedeckung wegen der Vielzahl der sich bildenden Strukturen ausschließlich relativ in augenscheinlichen ML angegeben, d.h., es muß nicht berücksichtigt werden, ob die Struktur des Filmes relaxiert oder nicht relaxiert ist. Die Absoluteichung der Verdampfer wurde für die Silizid-Kapitel in regelmäßigen Abständen wiederholt. Ihre Genauigkeit kann mit $\pm 5\%$ angenommen werden².

Für RDE-Experimente im Zusammenhang mit der Silizidepitaxie lassen sich mit der absoluten Bedeckungseichung quantitative Aussagen nur aus statischen Bedampfungsexperimenten ohne beeinflussende Tunnelspitze gewinnen. Aufgrund der in Abschnitt 2.4.3 diskutierten Abschätzungsproblematik kommt es nämlich bei *in situ zeitaufgelösten* Messungen zu einer undefinierten Bedeckungserniedrigung im gescannten Areal. Bei den SPE-Experimenten hingegen sind wegen des vor dem Messen abgeschlossenen Aufdampfprozesses die *zeitaufgelösten* Bildsequenzen quantitativ zu beurteilen.

Literatur

- [Alb92] M. Albrecht, *Oberflächenstruktur und magnetische Eigenschaften ultradünner Fe(110)-Schichten auf W(110)*, Diss., TU Clausthal, Clausthal, (1992)
- [And94] L. Andersohn, *Zeitaufgelöste STM Untersuchungen zu Adsorption und Wachstum auf Silicium*, Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, Fortschrittberichte VDI, VDI Verlag, Reihe 9: Elektronik **188**, (1994)
- [Bet94] H. Bethge, *STM-Untersuchung des epitaktischen Wachstums von Eisen auf W(110) und Fe(110)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, (1994)
- [Bet95] H. Bethge, D. Heuer, C. Jensen, K. Reshöft, U. Köhler, *Misfit-related Effects in the Epitaxial Growth of Iron on W(110)*, Surf. Sci. **331-333**, 878, (1995)
- [Ham86] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Surface Electronic Structure of Si(111)-(7×7) resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **56**, 1972, (1986)
- [Jen96] C. Jensen, K. Reshöft, U. Köhler, *Direct Observation of Strain Relaxation in Iron Layers on W(110) by time-resolved STM*, Appl. Phys. A **62**, 217, (1996)
- [Koh96] J. Kohlscheen, *Epitaktisches Wachstum der Systeme Cu/Cu(111) und Fe/Fe(110) im Vergleich zwischen Rastertunnelmikroskopie und Monte-Carlo-Simulation*, Diplomarbeit, Universität Kiel, Inst. f. Experimentalphysik, Kiel, (1996)

²An den 15°-Flanschpositionen und der Probe in Meßposition im STM ergeben sich für die verschiedenen

Eichfaktor	Kupfer	Eisen	Platin
Hz·ML _{Si(111)} ⁻¹	799	710	2595

Verdampfer die nebenstehenden mittleren Werte. Die Größe der Werte korreliert ziemlich genau mit dem jeweiligen Atomgewicht.

- [Mad91] T. E. Madey, K.-J. Song, C.-Z. Dong, R. A. Demmin, *The Stability of Ultrathin Metal Films on $W(110)$ and $W(111)$* , Surf. Sci. **247**, 175, (1991)
- [Qia86] G.-X. Qian, D. J. Chadi, *Total-Energy Calculations on the Takayanagi Model for the $Si(111)-(7\times 7)$ Surface*, J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1079, (1986)
- [Tak85] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, *Structure Analysis of $Si(111)-(7\times 7)$ reconstructed Surface by Transmission Electron Diffraction*, Surf. Sci. **164**, 367, (1985)
- [Ton88] S. Y. Tong, H. Huang, C. M. Wei, W. E. Packard, F. K. Men, G. Glander, M. B. Webb, *Low-Energy Electron Diffraction Analysis of the $Si(111)-(7\times 7)$ Structure*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 615, (1988)
- [Wil87] R. J. Wilson, S. Chiang, *Surface Modifications induced by Adsorbates at low Coverage: A Scanning-Tunneling-Microscopy Study of the $Ni/Si(111)\sqrt{19}$ Surface*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2575, (1987)

Kapitel 4

Kristallwachstum

Kristallwachstum kann auf vielfältige Art und Weise erreicht werden. Die für diese Arbeit relevanten, bei der Verwendung von atomaren MBE-Dampfstrahlen anwendbaren Verfahren sollen zunächst im Abschnitt ‘MBE-Epitaxiemethoden’ kurz erläutert werden. Anschließend folgen theoretische Beschreibungen des Kristallwachstums, die ein tieferes Verständnis des Wachstums- bzw. Nukleationsprozesses ermöglichen. Im letzten Abschnitt soll schließlich kurz auf den Aspekt pseudomorpher Oberflächenphasen bei heteroepitaktischen Systemen eingegangen werden.

4.1 MBE-Epitaxiemethoden – RDE, SPE

Unter Epitaxie versteht man geordnetes, kristallines Wachstum auf einer einkristallinen Substratoberfläche. Oftmals sind, wie hier im Fall der Silizide, erhöhte Substrattemperaturen jenseits RT erforderlich, um den Kristallisationsprozeß zu aktivieren. Es bieten sich dann zwei unterschiedliche Verfahrensweisen an. Bei der reaktiven Depositionsepitaxie (RDE, *Reactive Deposition Epitaxy*) wird das Adsorbat auf eine temperierte Probe aufgebracht. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß die Silizidbildung bereits während des Aufdampfprozesses stattfindet. Bei der Festphasenepitaxie (SPE, *Solid Phase Epitaxy*) wird eine gewünschte Bedeckung des Adsorbates bei RT auf das Substrat aufgebracht, wodurch zunächst ein mehr oder weniger amorpher Adsorbatfilm aufwächst. Erst hieran anschließend wird die Silizidbildung durch einen Tempervorgang eingeleitet. Technologisch ist die SPE für solche Systeme bedeutungsvoll, die wie im Fall von Fe/Si(111) zum 3-dimensionalen Inselwachstum neigen und unter RDE-Bedingungen keine homogene Schicht ausbilden.

Eine Koevaporation von Adsorbat- und Substratmaterial wurde in der vorliegenden grundlagenorientierten Arbeit nicht vorgenommen. Der Wachstumsprozeß findet also durch verbrauchende Reaktion von ursprünglichem Substrat mit dem metallischen Adsorbat statt. Für technologische Anwendungen wird demgegenüber eine Koevaporation bevorzugt, da hierdurch Diffusions- oder Nukleationsabhängigkeiten vermieden werden und sich geschlossene Oberflächen mit glatter Grenzfläche zwischen Substrat und der gewachsenen Schicht ausbilden. Der apparative Aufwand ist in diesem Fall höher, da zwei Feststoffquellen benötigt werden. Zudem stellt sich das Problem der Einstellung der exakten stöchiometrischen Verdampfungsraten.

4.2 Theorie des Kristallwachstums

Eine Beschreibung von Wachstumsprozessen an Kristalloberflächen läßt sich mit verschiedenen Ansätzen verfolgen. Mit dem thermodynamischen Ansatz können Aussagen über den Wachstumsmodus des Systems gemacht werden. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Wachstumsprozesse extrem langsam und somit nahe am Gleichgewichtszustand des Systems ablaufen. Der statistisch kinetische Ansatz liefert nähere Beschreibungsmöglichkeiten der Nukleation und des Cluster- und Inselwachstums unter Nichtgleichgewichtsbedingungen. Hierbei wird eine kontinuierliche Rate von auf die Oberfläche treffenden Adsorbatatomen zugrunde gelegt. Das Modell beschreibt daher die Verhältnisse wie sie bei der RDE, nicht aber bei der SPE vorliegen. Für ein Verständnis der Arbeit sollen beide Theorien im folgenden kurz zusammengefaßt werden.

4.2.1 Thermodynamisches Wachstum

Der thermodynamische Ansatz wurde von Bauer 1958 eingeführt [Bau58, Bau82]. Die Kondensation des Adsorbates auf dem Substrat wird unter dem Aspekt eines Quasigleichgewichtsprozesses betrachtet, wie er näherungsweise vorliegt, wenn die Wachstumsrate sehr niedrig und die Mobilität der Adsorbatatome aufgrund hoher Temperatur groß ist. Die Größen, die das Film-Substrat-System charakterisieren, sind unter diesen Bedingungen die spezifischen Oberflächen- und Kantenenergien des Filmes, des Substrates und der Grenzfläche (*Interface*). Durch sie können die drei phänomenologisch auftretenden, unterschiedlichen Formen des Kristallwachstums, nämlich Wachstum Monolage für Monolage (*Frank - van der Merwe*), Wachstum 3-dimensionaler Kristallite (*Volmer-Weber*) und Wachstum 3-dimensionaler Kristallite auf wenigen Monolagen (*Stranski-Krastanov*), erklärt werden. Unter vereinfachender Vernachlässigung von Kantenenergien ergibt sich die charakterisierende Größe Δ (Änderung der freien Oberflächenenergie) zu:

$$\Delta = \sigma_F + \sigma_I - \sigma_S$$

σ_F und σ_S sind die spezifischen freien Oberflächenenergien des Filmes und des Substrates; σ_I ist die spezifische freie Interface-Energie. Über das Wulff-Theorem folgen aus der Minimierung der freien Helmholtz-Energie die Bedingungen für die verschiedenen Gleichgewichtszustände; sie sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Ist $\Delta < 0$, so bedeutet dies anschaulich, daß die Adsorbatatome stärker an das Substrat als aneinander gebunden werden und somit eine vollständige Benetzung der Substratoberfläche stattfindet.

In Anwendung des Kriteriums auf das reale Experiment muß berücksichtigt werden, daß dort niemals echte Gleichgewichtsbedingungen vorliegen¹. Häufig ist die Oberflächenbeweglichkeit von Adsorbatatomen zu klein bzw. die Aktivierungsenergie zur Umstrukturierung eines bereits gebildeten Aggregates zu hoch, um die tatsächliche Gleichgewichtskonfiguration erreichen zu können. Experimentell kann bei niedrigen Temperaturen demzufolge oftmals ein kinetisch begrenztes *pseudo Frank - van der Merwe*- oder *pseudo Stranski-Krastanov*-Wachstum beobachtet werden.

¹Die thermodynamische Grenze wird durch den Gleichgewichtsdampfdruck des Adsorbates charakterisiert.

$\Delta > 0$	3-dimensionale Kristallite	<i>Volmer-Weber</i>
$\Delta_\nu \leq 0$ für jede Monolage ν	Monolage für Monolage nur für sehr ähnliche Systeme: $\sigma_F \approx \sigma_S$, $\sigma_I \approx 0$	<i>Frank - van der Merwe</i>
$\Delta_\nu \leq 0$ nur für die ersten, wenigen Monolagen ν	Kristallite auf wenigen Monolagen	<i>Stranski-Krastanov</i>

Tabelle 4.1: Klassifikation der drei unterschiedlichen Kristall-Wachstumsmoden bei heteroepitaktischen Adsorbat-Substrat-Systemen, nach [Bau82]. Literaturnamen sind im rechten Feld angegeben.

Der beschriebene Ansatz schließt Interdiffusionsprozesse oder chemische Reaktionen zwischen Adsorbat und Substrat aus. Er findet daher Anwendung bei nichtlegierenden, heteroepitaktischen Systemen. Im Sonderfall der Homoepitaxie ist $\Delta = 0$. Verspannungen und Relaxationsprozesse treten wegen konstanter Kristallstruktur nicht auf, und das Wachstum erfolgt, wenn die Bedingungen nahe am Gleichgewicht liegen, Lage für Lage. Abweichungen von diesem Wachstumsmodus sind in diesem Fall also ausschließlich durch kinetische Effekte vorgegeben.

4.2.2 Statistisch kinetische Nukleationstheorie

Im realen Experiment kommt es, auch bei dem homoepitaktischen ‘Lage auf Lage’-Wachstum, zur Nukleation von einzelnen Inseln oder zur Bildung von Wachstumszentren entlang von Stufenkanten, die auf jeder experimentellen Substratoberfläche anzutreffen sind. Die Nukleationsdichte hängt ab von bestimmten Kriterien, wie der Erzeugungsrate mobiler Adsorbatatome, der mittleren Terrassenlänge der Startfläche oder der Beweglichkeit einzelner Adsorbatatome, die wiederum durch die Substrattemperatur vorgegeben ist. Bei sehr geringen Wachstumsraten, sehr geringen Terrassenlängen und/oder hoher Mobilität ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei oder mehr mobile Atome treffen und einen stabilen Keim für eine Insel bilden, erheblich geringer als die Wahrscheinlichkeit für das Auftreffen eines mobilen Atoms an eine vorhandene Stufenkante. In diesem Fall kommt es nicht zur Nukleation von Inseln, sondern zum Wachstum an Stufenkanten. Werden die Erzeugungsraten oder Terrassenlängen erhöht bzw. die Mobilität verringert, so wird die Nukleation inmitten einer Terrasse zunehmend wahrscheinlicher, so daß schließlich Inseln entstehen. Ab dem Moment der Nukleation weist die Fläche eine hohe sekundäre Stufendichte auf, und durch das einsetzende Inselwachstum reduziert sich die Dichte mobiler Atome auf der Terrasse schlagartig. Die Wahrscheinlichkeit für eine spätere Nukleation von weiteren Inseln geht gegen Null. Die Verhältnisse entsprechen jetzt dem zuerst genannten Fall des Stufenwachstums.

Mit zunehmender Größe können auf Inseln weitere Lagen nukleieren, darüber hinaus können Inseln zusammenwachsen (*Koaleszenz*). Das Maximum der Inseldichte wird also initial erreicht, die Höhe des Maximums hängt von den äußeren Parametern ab. Ausgehend von breiten Substratterrassen, stehen damit experimentell zwei einfache Parameter zur Verfügung, um das Nukleationsverhalten von Inseln auf einer ideal glatten Oberfläche zu untersuchen, nämlich die

Wachstumsrate und die Temperatur. Die Wachstumsrate kann beim MBE-Wachstum über den Frequenzabfall der Verdampfer-Schwingquarze einfach eingestellt werden, die Temperatur wird mit Thermoelementen oder pyrometrisch gemessen.

Der statistische Ansatz zur Beschreibung dieser relativ einfachen Verhältnisse, wie sie bei der Homoepitaxie von Metallen näherungsweise vorliegen, geht von atomaren Schritten aus, welche in Ratengleichungen formuliert werden. Die grundlegende Arbeit wurde hier von Venables [Ven73, Ven84, Ven94] geleistet, der wiederum auf Arbeiten von Zinsmeister [Zin66, Zin68] aufbaut. In diesem Bild werden einzelne Atome, sog. Monomere, auf der Oberfläche als mobil angesehen. Sie werden mit konstanter Depositionsrate bzw. Aufdampftrate R erzeugt. Die Monomere können auf der Oberfläche diffundieren, vorhandene Clusterränder überqueren oder an diesen anwachsen, mit anderen Monomeren zusammentreffen und einen neuen Cluster bilden, sich von bestehenden Clustern wieder ablösen oder letztendlich auch von der Oberfläche desorbieren. Cluster werden in diesem Modell als nicht mobil angenommen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil die Beweglichkeit von Atomen bzw. Clustern exponentiell mit der Aktivierungsenergie abnimmt und diese für Cluster wesentlich höher als für einzelne Atome sein sollte. Das System aus gekoppelten Differentialgleichungen hat die Form:

$$\frac{dn_1}{dt} = R - A - 2U_1 - \sum_{j=2}^{\infty} U_j$$

$$\frac{dn_j}{dt} = U_{j-1} - U_j \quad (j \geq 2)$$

n_1 gibt hierin die Oberflächendichte der Monomere an, n_j die Oberflächendichte von gebildeten, aus j Atomen bestehenden Clustern. U_j sind die Nettoraten für den Einfang einzelner Atome durch die jeweiligen j -Cluster und A ergibt den Verlust durch Reevaporation, siehe unten. Die Substratoberfläche wird als inert und ideal glatt angenommen, d.h., Prozesse wie das Lösen von Adsorbatatomen im Substratvolumen, z.B. durch Legierungsbildung, oder der Einfang an speziellen Defektplätzen, z.B. an Stufenkanten der Substrat-Startfläche, werden ausgeschlossen.

Die Gleichungen können vereinfacht werden, indem Cluster in instabil, $j \leq i$, und stabil, $j > i$, unterschieden werden und alle stabilen Cluster über

$$n_x = \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j$$

aufsummiert werden. Ein Cluster mit genau i Atomen wird als *kritischer Cluster* bezeichnet. Die Größe von i zeichnet sich dadurch aus, daß der entsprechende Cluster aufgrund seines Maximums in der freien Energie thermodynamisch am instabilsten ist. Das bedeutet, daß Cluster der Größe $j > i$ eher wachsen, als daß sie zerfallen, und somit den Keim für eine Insel bilden, wohingegen für $j < i$ der Zerfall wahrscheinlicher ist. Es wird des weiteren die Annahme gemacht, daß sich die Anzahl subkritischer Cluster in einem lokalen Gleichgewicht befindet. Sie zerfallen mit derselben Rate, mit der sie entstehen, $U_j = 0$. Konsequenzen dieses Gleichgewichtsargumentes für subkritische Cluster sind Gleichung 4.2 und das Fehlen eines Verlusttermes bezüglich instabiler Cluster in Gleichung 4.1. Mathematisch ergibt sich:

$$\frac{dn_1}{dt} = R - A - \frac{d(n_x w_x)}{dt} \quad (4.1)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j \leq i) \quad (4.2)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = U_i - U_c - U_m \quad (4.3)$$

$d(n_x w_x)/dt$ beschreibt die Abnahme der Monomerdichte durch den Einfang an stabilen Clustern. Diese existieren mit der Oberflächendichte n_x und bestehen aus einer gemittelten Anzahl von w_x Atomen pro Insel. Die zeitliche Entwicklung der Dichte stabiler Inseln gibt Gleichung 4.3 an. Die beiden letzten Terme hierin beschreiben die Reduzierung der Inseldichte durch Koaleszenzeffekte. Stabile Inseln können durch Wachstum, U_c , oder durch endliche Cluster-Mobilität, U_m , verschmelzen. U_m kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Sofern die Cluster zufällig verteilt sind, kann über den von Clustern bedeckten Oberflächenanteil Z der folgende Ausdruck für U_c gefunden werden:

$$U_c = 2n_x \frac{dZ}{dt}$$

U_i stellt die Nukleationsrate dar. Sie kann über die Diffusionskonstante D wie folgt ausgedrückt werden:

$$U_i = \sigma_i D n_1 n_i$$

Der dimensionslose Einfangquerschnitt σ beschreibt den Diffusionsfluß einzelner Atome hin zu kritischen Clustern, $\sigma_i \approx 2-4$, oder zu stabilen Clustern, $\sigma_x \approx 5-10$, siehe unten. Die Werte ergeben sich aus der Lösung 2-dimensionaler Diffusionsprobleme in Form mehr oder weniger komplizierter Bessel-Funktionen.

Wegen der Gleichgewichtsannahme für instabile Cluster kann mit der für Gleichgewichtszustände geltenden sog. *Walton-Relation* [Wal62] die Dichte kritischer Cluster n_i durch die Dichte der Monomere n_1 beschrieben werden. Der kritische Cluster hat wegen der höchsten Zerfallswahrscheinlichkeit die geringste Gleichgewichtsdichte aller instabilen Cluster.

$$\frac{n_i}{N_0} = \left(\frac{n_1}{N_0}\right)^i \sum_m C_i(m) \exp\left(\frac{E_i(m)}{kT}\right)$$

$C_i(m)$ sind statistische Gewichte verschiedener Clusterformen und innerhalb des Boltzmannfaktors sind $E_i(m)$ die jeweiligen Bindungsenergien. N_0 ist die Anzahl der Gitterplätze pro Flächeneinheit.

Ein Ausdruck für $d(n_x w_x)/dt$ kann gefunden werden, wenn die Terme für die drei beitragenden Einfangprozesse, nämlich Nukleation stabiler Cluster, Einfang von Monomeren durch stabile Cluster und direktes Auftreffen von Monomeren aus dem Vakuum auf wachsenden Clustern, explizit berücksichtigt werden:

$$\frac{d(n_x w_x)}{dt} = (i + 1)U_i + \sigma_x D n_1 n_x + RZ$$

Die Nukleation stabiler Cluster wird im ersten Term durch Auftreffen eines Monomers auf einen kritischen Cluster beschrieben. Die Atomanzahl im Cluster steigt dabei auf $(i + 1)$ und sie wird dem stabilen System in einem Schritt zugeführt.

Ein Zusammenhang zwischen Z auf der einen und n_x und w_x auf der anderen Seite hängt von der Gestalt der stabilen Cluster ab. Auf diese Weise wird phänomenologisch weiteren Prozessen Rechnung getragen, ohne daß deren entsprechende Aktivierungsenergien berücksichtigt werden müssen. Beispielsweise gibt es bei Metallen an Stufenkanten die sog. *Schwoebel-Barriere* [Sch66, Sch69], die eine vertikale Diffusion in tiefere Lagen behindert. Für 2-dimensionales Monolagenwachstum bzw. 3-dimensionales Inselwachstum können leicht unterschiedliche funktionale Abhängigkeiten angesetzt werden; Ω ist hierbei das Atomvolumen des Filmes:

$$\frac{dZ}{dt} = \Omega^{\frac{2}{3}} \frac{d(n_x w_x)}{dt} \quad (2\text{-dim.})$$

$$\frac{dZ}{dt} = \Omega \frac{d(n_x w_x)}{dt} \left(\frac{\pi n_x}{Z} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{d(\ln n_x)}{d(\ln Z)} \right)^{-1} \quad (3\text{-dim.})$$

Die charakteristischen Zeitkonstanten für Oberflächenprozesse ergeben sich, sofern sie thermisch aktiviert sind wie hier die Desorption A und Diffusion D , aus thermodynamischen Argumenten mit Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren.

Die Adsorptionszeit τ_a gibt die mittlere Verweildauer eines Monomers auf der Oberfläche an, bevor es erneut desorbiert. Mit τ_a läßt sich sofort die Desorptionsrate A angeben:

$$\tau_a = \nu_a^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad , \quad A = \frac{n_1}{\tau_a}$$

Hierbei ist T die Substrattemperatur und E_a die Bindungsenergie eines Monomers auf dem Substrat. ν_a ist die charakteristische Oberflächen-Vibrationsfrequenz, in der Größenordnung $\sim 10^{11} - 10^{13} \text{ sec}^{-1}$. Sie gibt anschaulich die Anzahl der Versuche pro Sekunde an, mit der ein Atom versucht, die Oberfläche zu verlassen.

In entsprechender Weise folgt die Darstellung der Diffusionszeit τ_d , also der Zeit, die ein Atom zum Weitersprung benötigt. Über τ_d wiederum wird die Oberflächendiffusionskonstante D eines Einzelatoms definiert, die die überstrichene Fläche pro Zeiteinheit angibt:

$$\tau_d = \nu_d^{-1} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad , \quad D = \frac{N_0^{-1}}{4} \frac{1}{\tau_d}$$

Es ist E_d die Diffusionsbarriere für einen Hüpfprozeß und ν_d die effektive Oberflächen-Vibrationsfrequenz, typischerweise etwas größer als ν_a .

Kondensationsregime	3-dim. Inseln	2-dim. Inseln
$\tau_A \rightarrow 0$ Kond. extrem unvollständig	$p = \frac{2}{3}i$ $E = \frac{2}{3}[E_i + (i+1)E_a - E_d]$	$p = i$ $E = E_i + (i+1)E_a - E_d$
τ_A endlich Kond. anfänglich unvollständig	$p = \frac{2}{5}i$ $E = \frac{2}{5}[E_i + iE_a]$	$p = \frac{1}{2}i$ $E = \frac{1}{2}[E_i + iE_a]$
$\tau_A \rightarrow \infty$ Kond. vollständig	$p = \frac{i}{i+2.5}$ $E = \frac{E_i + iE_d}{i+2.5}$	$p = \frac{i}{i+2}$ $E = \frac{E_i + iE_d}{i+2}$

Tabelle 4.2: Parameter-Abhängigkeiten für p und E aus Gleichung 4.4 bei verschiedenen Randbedingungen, nach [Ven84]. Es ist i die kritische Keimgröße, E_i die Bindungsenergie des kritischen Clusters, E_a die Bindungsenergie von Monomeren auf dem Substrat und E_d die Diffusionsenergie für Monomere.

Die Lösung des Gleichungssystems nach [Sto71, Ven84] ergibt dann für die maximale Inseldichte:

$$n_x \sim \left(\frac{R}{\nu}\right)^p \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (4.4)$$

Es besteht eine potentielle Abhängigkeit von der Aufdampfrate R und eine exponentielle Abhängigkeit von der Substrattemperatur T . Der Parameter p für die Potenz und die Gesamtaktivierungsenergie E des Exponenten hängen davon ab, ob stabile Keime 2- oder 3-dimensional wachsen und mit welcher Rate Monomere wieder desorbieren können. Im Falle hoher Substrattemperaturen ist die Verweildauer oder Adsorptionszeit τ_a sehr klein, die Kondensation ist extrem unvollständig. Im Falle niedriger Substrattemperaturen ist τ_a sehr groß und die Kondensation vollständig. Die Parameter-Abhängigkeiten für p und E sind bezüglich der verschiedenen Randbedingungen in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Experimentell können demnach durch die Auszählung der maximalen Inseldichte in Abhängigkeit von der Depositionsrate R oder der Temperatur T wichtige Größen für das Wachstum bestimmt werden. Bei ‘vollständiger Kondensation’ sind dies die kritische Keimgröße i , die Bindungsenergie des kritischen Keimes E_i und die Diffusionsbarriere E_d . Da allerdings E_i und E_d nicht unabhängig voneinander auftreten, muß einer der Werte bereits zuvor auf andere Weise ermittelt worden sein. Der Fehler für die Inseldichte n_x und somit für die zu bestimmenden Werte ist gering, wenn Meßreihen mit Bedeckungen in der Größenordnung von 20-30% gemacht werden. Das Maximum der Inseldichte wird nämlich schon erreicht, wenn erst etwa 20% des Substrates bedeckt ist und unmittelbar hierauf ist die koaleszenzbedingte Abnahme der Inseldichte zunächst noch gering. Im übrigen verschiebt sich mit steigender kritischer Keimgröße das Maximum zu noch niedrigeren Bedeckungen.

Bei der Silizidbildung durch RDE mit einer einzelnen Metall-Feststoffquelle sind die Verhältnisse im Gegensatz zu den Voraussetzungen der beschriebenen Theorie erheblich komplizierter. Dennoch sollen die Systeme Cu/Si(111) und Fe/Si(111) im Rahmen dieser Theorie bewertet werden, da dem Autor keine Nukleationstheorie bekannt ist, die die speziellen Gegebenheiten bei diesen Systemen beinhaltet. Obwohl die Nukleation nicht korrekt beschrieben wird, stellt die Theorie dennoch eine gute Basis dar, auf der die Systeme prinzipiell verglichen werden können. Auf einige Aspekte soll kurz eingegangen werden:

- Obwohl die Si-Oberfläche mit dem Metall reagiert, kann sie in bezug auf die Nukleationsphase als quasi inert angesehen werden, da eine Verlustrate durch legierende Lösung von Adsorbatatomen im Substratvolumen nicht erfolgt. Entsprechend der Theorie diffundieren die Metallmonomere bis zur Nukleation von Silizidinseln auf der Si-Oberfläche wie auf einer ideal inerten Oberfläche. Derjenige Cluster aus mehreren Metall-Atomen ist als kritischer Keim anzusehen, dem es gerade noch nicht gelingt, die Si-Oberfläche aufzubrechen. Der nächstgrößere Cluster ist dann ein stabiler Cluster, bei dem sich durch Reaktion zu Silizid die freie Energie stark absenkt.
- Beim weiteren Wachstum können Metallatome nur in das Silizid eingebaut werden, wenn in gleichem Maße Si-Atome durch Auflösung des Substrates zur Verfügung gestellt werden. Da die Nukleationsphase nach kurzer Zeit abgeschlossen ist und ausschließlich binäre Silizidkeime entstehen, erscheint dies bei oberflächlicher Betrachtung für den Wachstumsprozeß erfüllt. Silizium wäre damit beim Einbau von Metallatomen kein limitierender Faktor. Wie die atomaren Mechanismen hierbei im einzelnen aussehen und inwiefern Metallatome beim Aufbrechen von Si-Bindungen eine Rolle spielen, kann dabei unberücksichtigt bleiben. Bei differenzierter Betrachtung muß aber ein gegenüber der Theorie nach unten abweichender Einfangquerschnitt σ_x für Metallmonomere an stabilen Clustern, d.h. an bestehenden Silizidkeimen, in Betracht gezogen werden. Anschaulich könnte dies in einer erforderlichen Koinzidenzaktion von Metall- und Si-Atomen begründet liegen. In einem solchen Fall würde die Monomerdichte n_1 langsamer abnehmen und die Nukleationsphase wäre verlängert, woraus wiederum eine gegenüber der Theorie höhere Nukleationsdichte n_x resultierte. Eine entsprechende, denkbare Abweichung stellt bei der Übertragung der Nukleationstheorie auf die reaktiven Silizidsysteme dieser Arbeit die größte Fehlerquelle dar.
- Im Anfangsprozeß der Nukleation ist das Wachstum von Silizidinseln 2-dimensional. Erst im weiteren Verlauf kommt es bei Fe/Si(111) zum Wachstum höherer Lagen. Darüber hinaus sind die untersuchten Substrattemperaturen hinsichtlich der Reevaporation von Metallatomen als niedrig anzusehen. Die maximale Keimdichte des Nukleationsprozesses wird daher sicherlich hinreichend genau durch den Fall '2-dim. Inseln/Kond. vollständig' für das Wertepaar (p, E) aus Tabelle 4.2 beschrieben.

Durch Kontaminationen auf der Oberfläche kann die Nukleationsdichte drastisch ansteigen. Ursache hierfür kann zum einen die reduzierte Mobilität der Adsorbatatome sein, gekennzeichnet durch die Erniedrigung der Diffusionskonstanten D , zum anderen können die Fremdatome bzw.

Fremdmoleküle selbst einen Nukleationskeim darstellen. In diesem Fall spricht man im Gegensatz zu der bisher besprochenen homogenen Keimbildung auch von heterogener Keimbildung. Heterogene Keimbildung kann darüber hinaus an Oberflächendefekten, wie z.B. Punktdefekten oder Domänengrenzen, vorkommen. Im Extremfall nukleieren Inseln nur an diesen Stellen, und die Inseldichte ist nicht mehr abhängig von Aufdampftrate und Temperatur, sondern im wesentlichen nur noch von den Präparationsbedingungen für die Startfläche. Alle diese zuletzt genannten Effekte, die sehr spezifisch für das jeweils untersuchte System sind, können aufgrund ihrer Komplexität in einer allgemeinen theoretischen Beschreibung keine Beachtung finden. Experimentell muß der Einfluß von Defektdichten durch saubere und kontrollierte Arbeitsweise weitestgehend ausgeschlossen werden. Allerdings lassen sich Domänengrenzen auf der Si(111)-(7×7)-Fläche nicht vermeiden, so daß auch auf großen Terrassen Bereiche existieren, in denen die heterogene Keimbildung dominiert. Diese Bereiche sind später sorgfältig von den auszuwertenden Bereichen homogener Keimbildung abzugrenzen.

4.3 Pseudomorphe Phasen

Bei heteroepitaktischen Systemen stimmen die Gitterkonstanten beider Systeme vom Betrag und gegebenenfalls von der Symmetrie her nicht überein. Als Maß des Verhältnisses der lateralen Gitterkonstanten von Adsorbat, a_A , und Substrat, a_S , wird die Gitterfehlانpassung (*misfit*) angegeben:

$$m = \frac{a_A - a_S}{a_S}$$

Wegen der Fehlanpassung sind bei dünnen Filmen die bekannten Volumenphasen des Adsorbates in der Regel energetisch ungünstig, und es existieren vom Volumen abweichende, oberflächenstabilisierte Phasen [Bru86]. Diese weisen gegenüber dem Substrat einen geringeren *misfit* auf, so daß eine geringere laterale Verzerrung nötig ist, um eine Anpassung der Gitterkonstanten zu erreichen. Die Verspannungsenergie bzw. Grenzflächenenergie nimmt bei solchen Schichten entsprechend ab. Interessanterweise haben oberflächenstabilisierte Phasen oft die Eigenschaft, von ihrer Struktur her einfacher als die Volumenphasen zu sein. Sie repräsentieren dann ideale Phasen, die im Volumen aufgrund von Instabilitäten deformiert vorliegen [Hin97]. Erfolgt weiterhin ein Ausgleich der Fehlanpassung durch Streckung oder Stauchung, so wird dies mit dem Begriff *kohärent* umschrieben. Demgegenüber charakterisiert das Wort *relaxiert* einen unverzerrten Film mit idealen Gitterparametern. Der letztere Fall tritt in der Regel erst bei größeren Schichtdicken auf.

Oberflächenstabilisierte Phasen werden in der Literatur üblicherweise auch als metastabile Phasen bezeichnet. Die Begriffswahl ist jedoch unglücklich [Mäd93], da die Phasen auf der Substratoberfläche tatsächlich stabil sind. Erst dickere Filme dieser oberflächenstabilisierten Phasen gehen in einen metastabilen Zustand über und können durch thermische Anregung (Tempern) in die bekannten Volumenphasen überführt werden. Der geschilderte Sachverhalt wird besser unter dem Begriff *Pseudomorphie* zusammengefaßt. 'Pseudomorphie im allgemeinen' bedeutet,

daß ein Adsorbat mit einer Kristallstruktur wächst, die nicht bei den Strukturen des Volumens gefunden werden kann. Bei den Siliziden sind hierfür vielfältige Beispiele zu finden. ‘Pseudomorphie im speziellen’ bedeutet, daß die neuartige Oberflächenstruktur exakt die Anordnung der Unterlage annimmt. Dieses Verhalten kann bei vielen Metall-Metall-Systemen innerhalb der ersten Monolage beobachtet werden, so auch bei dem untersuchten Cu/W(110)-System.

Literatur

- [Bau58] E. Bauer, *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I*, Z. Kristallogr. **110**, 372, (1958)
- [Bau82] E. Bauer, *Epitaxy of Metals on Metals*, Appl. Surf. Sci. **11/12**, 479, (1982)
- [Bru86] R. Bruinsma, A. Zangwill, *Structural Transitions in Epitaxial Overlayers*, J. Physique **47**, 2055, (1986)
- [Hin97] J. J. Hinarejos, G. R. Castro, P. Segovia, J. Alvarez, E. G. Michel, R. Miranda, A. Rodríguez-Marco, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, F. Ynduráin, S. H. Yang, P. Ordejón, J. B. Adams, *Surface Electronic Structure of metastable FeSi(CsCl)(111) epitaxially grown on Si(111)*, Phys. Rev. B **55**, R 16 065, (1997)
- [Mäd93] K. A. Mäder, H. von Känel, A. Baldereschi, *Electronic Structure and Bonding in epitaxially stabilized Cubic Iron Silicides*, Phys. Rev. B **48**, 4364, (1993)
- [Sch66] R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey, *Step Motion on Crystal Surfaces*, J. Appl. Phys. **37**, 3682, (1966)
- [Sch69] R. L. Schwoebel, *Step Motion on Crystal Surfaces II*, J. Appl. Phys. **40**, 614, (1969)
- [Sto71] M. J. Stowell, T. E. Hutchinson, *Nucleation Kinetics in Thin Film Growth II. Analytical Evaluation of Nucleation and Growth Behaviour*, Thin Solid Films **8**, 41, (1971)
- [Ven73] J. A. Venables, *Rate Equation Approaches to Thin Film Nucleation Kinetics*, Phil. Mag. **27**, 697, (1973)
- [Ven84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Rep. Prog. Phys. **47**, 399, (1984)
- [Ven94] J. A. Venables, *Atomic Processes in Crystal Growth*, Surf. Sci. **299/300**, 798, (1994)
- [Wal62] D. Walton, *Nucleation of Vapor Deposits*, J. Chem. Phys. **37**, 2182, (1962)
- [Zin66] G. Zinsmeister, *A Contribution to Frenkel’s Theory of Condensation*, Vacuum **16**, 529, (1966)
- [Zin68] G. Zinsmeister, *Theory of Thin Film Condensation, Part B: Solution of the simplified Condensation Equation*, Thin Solid Films **2**, 497, (1968)

Kapitel 5

Eisen auf Silizium(111)-(7×7)

Es soll ein Überblick über das folgende Kapitel gegeben werden. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 das derweitig bekannte Phasenverhalten des Fe-Silizides zusammengefaßt. Hierbei sollen die Strukturen der Volumenphasen und der pseudomorphen Phasen sowie der Stand der Oberflächenphasendiagramme kurz erläutert werden. Im Anschluß erfolgt die Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit. Sie unterteilen sich in zwei Themenkomplexe, die Silizidepitaxie unter reaktiver Deposition (RDE) in Abschnitt 5.2 und die Silizidepitaxie aus der festen Phase (SPE) in Abschnitt 5.3. Hinsichtlich unterschiedlicher Fragestellungen erfolgt jeweils eine Teilung in weitere Unterabschnitte. Abschnitt 5.4 schließt mit einem Fazit und Ausblick.

Die Abscheidung bei RT wird am Ende von Abschnitt 5.2 diskutiert und stellt den Übergang von der RDE zur SPE dar. Diese Form der Deposition repräsentiert den Grenzfall der RDE-Experimente für niedrige Substrattemperaturen. Auf der anderen Seite stellt sie den Ausgangspunkt jedes SPE-Experimentes dar, bei dem zunächst eine nichtreaktive Adsorbatschicht auf das Substrat aufgebracht wird.

5.1 Strukturen und Phasendiagramme

5.1.1 Volumenphasen

Innerhalb des Volumenphasendiagrammes [Kub82] treten mehrere thermodynamisch stabile Phasen auf, die unterschiedliche und teilweise komplizierte Kristallstrukturen aufweisen. Gegeneinander abzugrenzen sind Gleichgewichtsphasen, die nur bei hohen Temperaturen stabil sind (Fe_2Si , Fe_5Si_3 , $\alpha\text{-FeSi}_2$) und solche, die bis auf RT hinab stabil vorkommen (Fe_3Si , $\epsilon\text{-FeSi}$, $\beta\text{-FeSi}_2$). Diejenigen Volumenphasen, die im Zusammenhang mit der Epitaxie von Silizidfilmen von Bedeutung sind, sollen kurz erläutert werden.

$\alpha\text{-FeSi}_2$

$\alpha\text{-FeSi}_2$ besitzt eine tetragonale Struktur. Die Einheitszelle wird durch einen Quader mit dreiatomiger Basis gebildet. An den Quaderecken sitzen 8 Fe-Atome und zentral stehen 2 Si-Atome

in Richtung der Quaderlängsachse in einem Abstand von 2.36 Å übereinander. Die intrinsische Struktur ist leicht unterstöchiometrisch, da das Fe-Subgitter 13 - 23% Fehlstellen aufweist [Sid59, Bla73]. Die Gitterparameter sind $a = b = 2.693 \text{ \AA}$ und $c = 5.136 \text{ \AA}$ [Sta84]. α -FeSi₂ liegt als Hochtemperaturphase oberhalb von 937°C vor, kann aber durch Einfrieren auch bis auf RT hinab metastabil bestehen bleiben. Es ist metallisch mit einem Widerstand von $\approx 250 \mu\Omega\text{cm}$ bei RT [Hir90] und mit der Temperatur ansteigend paramagnetisch [Bla73].

Allgemein gilt, daß dicke Silizidschichten auf einem Si-Substrat eine polykristalline, nicht epitaktische Struktur aufweisen. Liegen jedoch geringe Fe-Bedeckungen vor, so bilden sich die einzelnen Volumenphasen in Form epitaktischer Phasen und das bereits bei niedrigeren Temperaturen. Für α -FeSi₂ auf Si(111) hat dieses Verhalten ebenfalls seine Gültigkeit [Whi95]. Die Reaktion erfolgt in grober Abschätzung bei der Hälfte der tiefsten eutektischen Temperatur im Volumenphasendiagramm [Gal91]. In entsprechender Weise wurden mit MBE dünne Schichten von α -FeSi₂ auf Si(111) bei Substrattemperaturen zwischen 500 und 550°C hergestellt [Che93]. Hierbei wurde die Epitaxierelation α -FeSi₂(112) || Si(111) festgestellt. Die (112)-Oberfläche weist eine pseudohexagonale Symmetrie mit einem Längenverhältnis von 1.9 auf. Ihre Symmetrie ist aber tatsächlich 2-zählig. Aufgrund dieser geringeren Symmetrie der α -FeSi₂-Ebene bezüglich der 3-zähligen Si(111)-Doppellage treten drei Rotationsdomänen auf, die in der Orientierung α -FeSi₂[$\bar{1}\bar{1}0$] || Si($\bar{1}10$) jeweils um 120° azimuthal gedreht sind. Der *misfit* beträgt -4.5% entlang Si[11 $\bar{2}$] bzw. -1% entlang Si[$\bar{1}10$] [Jed94]. α -FeSi₂(112)-Ebenen haben bezüglich äquivalenter Atomlagen einen Abstand von 1.53 Å. Eine weitere Epitaxierelation weisen α -FeSi₂-Inseln auf, die durch Kodeposition von Eisen und Silizium bei Temperaturen zwischen 600 und 720°C gewachsen wurden [Woh94]. Die Beziehung lautet hier α -FeSi₂(001) $\tilde{\vee}^{10^\circ}$ Si(111).

Fe₃Si

Fe₃Si hat kubische Struktur, DO₃. Sie entspricht der CsCl-Struktur der pseudomorphen FeSi-Phase, s.u., mit der Abwandlung, daß im Zentrum jeder zweiten Subzelle Eisen statt Silizium vorliegt. Auf andere Weise betrachtet geht Fe₃Si aus der Fe-*bcc*-Struktur hervor, indem Fe-Atome an entsprechenden Positionen durch Silizium ersetzt werden. Für Fe₃Si wurde im bisherigen FeSi-Volumenphasendiagramm ein weiter Bereich homogener Mischbarkeit vorhergesagt. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch im Widerspruch dazu, daß die Phase stöchiometrisch ist [Bal95]. Die Gitterkonstante beträgt $a = 5.66 \text{ \AA}$, was einem *misfit* von +4.2% bezüglich der Si-Zelle entspricht [Sch94]. Fe₃Si ist schwach metallisch und ferromagnetisch [Alv92, Alv93a].

ϵ -FeSi

ϵ -FeSi weist eine kubische NaCl-Struktur, B20, mit leichter Verzerrung auf [Pau48, Whi95]. Der Si-Anteil ist leicht variabel und liegt zwischen 49 und 50.8 at.%. Die Gitterkonstante beträgt $a = 4.487 \text{ \AA}$ [Pau48]. ϵ -FeSi zeigt halbmimetallische Eigenschaften [Wat63, Alv92, Alv93a]. Mittels RDE [Tha92] und SPE [Rau93] gewachsene Filme auf Si(111) weisen die Epitaxierelation ϵ -FeSi(111) || Si(111) auf, mit der azimuthalen Orientierung ϵ -FeSi[$\bar{1}10$] || Si($\bar{1}1\bar{2}$). In diesem Fall beträgt die experimentell bestimmte Gitterfehlanspassung -6.4% [Mäd93]. Der Lagenabstand

bzw. die Stufenhöhe der (111)-Ebenen ist 2.59 Å. Die Oberfläche hat hexagonale Symmetrie mit einem experimentellen Gitterabstand von etwa 6.7 Å, was einer charakteristischen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur entspricht [Tha92, Rau93].

β -FeSi₂

β -FeSi₂ besitzt eine orthorhombische Struktur mit sehr niedriger Symmetrie. Die komplexe Einheitszelle mit 48 Atomen besteht aus deformierten Si-Kuben, von denen nur jeder zweite ein Fe-Atom enthält. Es existieren zwei nicht äquivalente, aber gleichhäufig besetzte Fe-Positionen, die leicht aus dem Kubuszentrum verrückt sind. Eine Stöchiometrieabweichung besteht nicht. Die Gitterparameter sind $a = 9.863$ Å, $b = 7.791$ Å und $c = 7.833$ Å [Dus71]. Die Phase existiert thermodynamisch stabil unterhalb von 937°C [Bla73]. Sie ist mit der Temperatur ansteigend paramagnetisch [Bla73] und wurde bereits von ihrem Entdecker Abrikosov als halbleitend erkannt [Abr56].

Neuere Untersuchungen identifizieren die Phase als einen Typ-p-Halbleiter mit einer Löcherkonzentration zwischen 7×10^{18} und 10×10^{18} cm⁻³ und Raumtemperaturbeweglichkeiten von über 100 cm²/Vs [Lef91, Reg92, Mae93, Rad94]. Absorptionsmessungen bei RT ergeben für die direkte Bandlücke einen Wert zwischen 0.83 und 0.87 eV [Bos85, Bos88, Dim90, Rad94]. Bei tiefen Temperaturen läßt sich ein indirekter Übergang etwa 0.06 eV unterhalb des direkten Bandüberganges bestimmen [Gia92]. Die halbleitenden Eigenschaften von β -FeSi₂ wurden von Birkholz et al. [Bir68, Bir69] durch Herleitung der orthorhombischen Struktur aus einer leichten Verzerrung der CaF₂-Struktur des damals noch nicht bekannten γ -FeSi₂, s.u., diskutiert. Die Ausbildung der Energielücke wird hierbei aus dem Gitterverspannungsmodell von Adler und Brooks [Adl67] abgeleitet.

Da β -FeSi₂ keine kongruent schmelzende Phase ist, läßt es sich nicht als Einkristall aus der Schmelze ziehen. Eine Schmelze der chemischen Zusammensetzung Fe:Si = 1:2 erstarrt bei 1212°C zu α -FeSi₂ und ϵ -FeSi. Durch geeignete Temperschritte kann nachfolgend jedoch β -FeSi₂ hergestellt werden, allerdings nur in polykristalliner Form. Für die Verwendung von β -FeSi₂ im Rahmen der Si-Technologie wird ein qualitativ hochwertiges epitaktisches Wachstum auf einem Si-Substrat angestrebt. Gerade der asymmetrische *misfit* mit Beträgen bis zu 5.5% läßt aber eine Anpassung schwer erscheinen. Immerhin konnten bereits β -FeSi₂-Filme epitaktisch gewachsen werden, wenn auch mit starker Fragmentierung in Einzeldomänen [Vaz92b].

Bei durch SPE hergestellten Proben [Che89a, Che89b, Stu92] wurden zwei Epitaxierelationen gefunden. Der erste Fall tritt hauptsächlich auf, da die Gitterfehlانpassung geringer ist und die Oberfläche im Gegensatz zum zweiten Fall zumindest irregulär hexagonal ist [Lag91, Lag92, Kon93]. Die Relationen lauten: β -FeSi₂(101) || Si(111) mit der 3fach azimutalen Orientierung β -FeSi₂[010] || Si $\langle\bar{1}10\rangle$ und einem *misfit* von -5.3% entlang Si $\langle 11\bar{2}\rangle$ bzw. +1.4% entlang Si $\langle\bar{1}10\rangle$ [Der92]; β -FeSi₂(110) || Si(111) mit der 3fach azimutalen Orientierung β -FeSi₂[001] || Si $\langle\bar{1}10\rangle$ und einem *misfit* von -5.5% entlang Si $\langle 11\bar{2}\rangle$ bzw. +2.0% entlang Si $\langle\bar{1}10\rangle$ [Der92]. Die jeweils drei möglichen Orientierungen für die Rotationsdomänen entstehen auch hier aufgrund der niedrigeren Symmetrie des β -FeSi₂, d.h. 2-zählige Silizidlagen auf 3-zähligem Si-Substrat.

Weitere Epitaxierelationen wurden bei der Probenherstellung mittels IBS (*Ion Beam Synthesis*) und Allotaxie [Ger92, Rad93, Ske94], Template-Technik (einer Kombination aus primärem SPE- und sekundärem MBE-Prozeß) [Sir93a], MBE [Woh94] und CVD [Sch93] beobachtet. Diese sind β -FeSi₂(010) || Si(111) mit der 3fach azimutalen Orientierung β -FeSi₂[001] bzw. [010] || Si($\bar{1}10$) und β -FeSi₂(100) || Si(111) mit der 3fach azimutalen Orientierung β -FeSi₂[010] bzw. [001] || Si($\bar{1}10$). STM-Aufnahmen von β -FeSi₂ Oberflächen zeigen u.a. komplexe Rekonstruktionen [Rau93, Sir93a, Vaz93].

5.1.2 Pseudomorphe Phasen auf Si(111)

Aufgrund von Grenzflächeneffekten können auf der Si(111)-Oberfläche weitere, pseudomorphe Modifikationen in dünnen Schichten stabilisiert werden. Hierbei handelt es sich um γ -FeSi₂ und CsCl-Fe_{1-x}Si in variabler Stöchiometrie, siehe Bild 5.1. Beide Phasen existieren nur bei niedrigen Temperaturen bis etwa 550°C.

γ -FeSi₂

γ -FeSi₂ hat kubische CaF₂-Struktur [Kän92]. Dieses entspricht einem *fcc*-Gitter aus Metallatomen, wobei im Zentrum der Einheitszelle 8 im Kubus angeordnete Si-Atome auf den Plätzen $\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ stehen. Auf diese Weise ist jedes Metallatom von einem Kubus aus Si-Atomen umgeben. Jedes Si-Atom besitzt 4 tetraedisch angeordnete Metallatome als nächste Nachbarn. Die Struktur kann auch als einfach kubisches Si-Gitter halber Kantenlänge aufgefaßt werden, wobei alternierend im Zentrum jeder zweiten Zelle ein Metallatom sitzt. γ -FeSi₂ wurde von Christensen [Chr90] und Martinage et al. [Mar90] theoretisch vorhergesagt und für verschiedene Herstellungsverfahren, wie SPE [Che92, Mor92, Vaz92a], MBE-Koevaporation mit Tempern [Ond92] und RDE [Tha92], nachgewiesen. Der kalkulierte Gitterparameter beträgt $a = 5.389 \text{ \AA}$ [Chr90], wodurch sich eine Fehlanpassung von -0.76% zum Si-Substrat ergibt. Die Phase ist ferromagnetisch [Des93], möglicherweise ein Stoner Ferromagnet nach Christensen und zeigt metallische Eigenschaften [Kän91].

Die Epitaxierelation lautet γ -FeSi₂(111) || Si(111) [Vaz92a] mit Typ-B-Orientierung, d.h., der Film ist gegenüber dem Substrat um die [111]-Achse um 180° rotiert. Die Festlegung der Orientierung bezieht sich auf die bezüglich der [111]-Achse 3-zähligen *fcc*-Grundgitter von Substrat und Silizid. Während in der Typ-A-Orientierung das Gitter fortgeführt wird, so entspricht die 180°-Rotation in der Typ-B-Orientierung einer Umkehrung der ABC-Stapelsequenz des *fcc*-Gitters. Äquivalente (111)-Ebenen des Silizides bestehen aus hexagonalen¹ Silizium-Metall-Silizium-Tripellagen in ABC-Stapelsequenz und weisen einen Abstand von etwa 3.11 Å auf [Kän93]. Am Interface binden Fe-Atome an Si-Atome des Substrates. HRTEM-Untersuchungen (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) ergeben, daß diese Fe-Atome 8-zählig koordiniert sind [Mül94]. Das bedeutet, daß die erste Silizidlage aus einer kompletten Silizium-Metall-

¹Allgemein weisen (111)-Ebenen kubischer Strukturen eine hexagonale Symmetrie auf. Während das *fcc*-Gitter einer hexagonal dichtesten Kugelpackung entspricht, so fügen sich beim einfach kubischen und *bcc*-Gitter sowie der Diamantstruktur zusätzliche (111)-Ebenen ein.

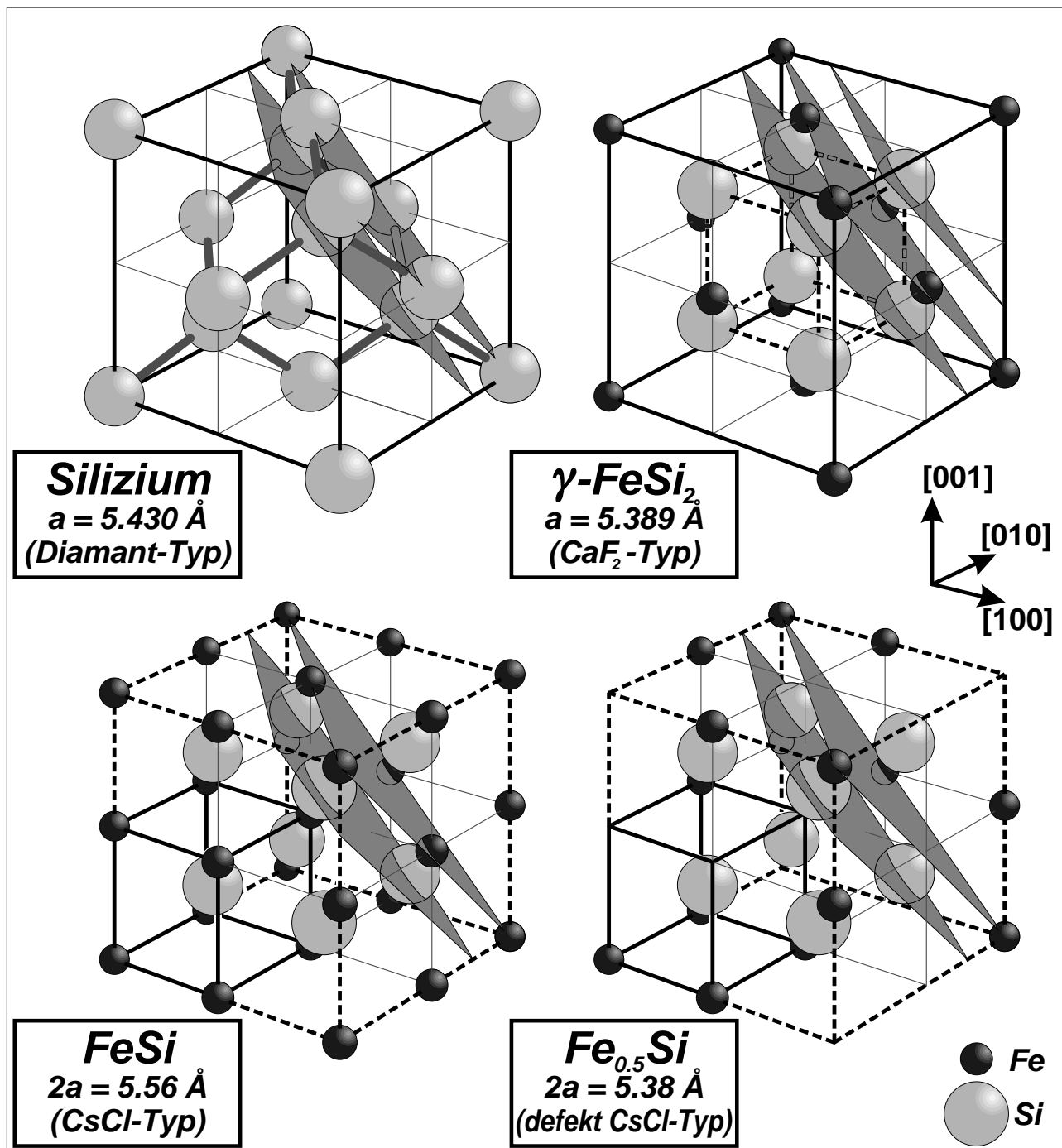


Bild 5.1: Kubische Einheitszellen von Silizium und pseudomorphen Eisensilizidphasen mit Kalziumfluorid- und Cäsiumchlorid-Struktur. Siliziumatome sind hell und Eisenatome dunkel dargestellt. Die jeweilige Schichtfolge in äquivalenten (111)-Ebenen ist durch eingezeichnete Flächen verdeutlicht.

Silizium-Tripellage besteht. Die (111)-Oberfläche ist Si-terminiert und zeigt eine (2×2) -Überstruktur. Diese kann mit Si-Adatomen leicht erklärt werden, die wie in den lokalen (2×2) -Bereichen der $\text{Si}(7 \times 7)$ -Rekonstruktion gebunden sind [Vaz92a]. Phasenversetzungen innerhalb der Rekonstruktion können durch die zwei möglichen Stapelpositionen zustande kommen. Adatome sitzen dabei entweder über den Fe-Atomen der 2. Lage oder über den Si-Atomen der 3. Lage.

Die CaF_2 -Struktur tritt bei den verwandten Siliziden CoSi_2 und NiSi_2 regulär als Volumenphase auf. Beim Fe-Silizid zeigt diese metallische Phase jedoch eine Jahn-Teller-Instabilität aufgrund einer hohen Dichte von d -Zuständen (d DOS) am Fermi-niveau [Chr90, Mäd93], weswegen sie als Volumenstruktur energetisch ungünstig ist. Sowohl β - FeSi_2 [Ond93] als auch α - FeSi_2 [Rau93] können als Störungen dieser CaF_2 -Phase verstanden werden. Insbesondere β - FeSi_2 kann aus einer leichten Verschiebung der Atome der CaF_2 -Struktur hergeleitet werden.

CsCl- Fe_{1-x}Si

CsCl- Fe_{1-x}Si ist als zweite pseudomorphe Phase ebenfalls kubisch und bildet CsCl-Struktur aus [Kän92, Kaf93]. Die Einheitszelle besteht aus einem Quader aus Fe-Atomen mit einem zentral stehenden Si-Atom. Die Struktur kann u.a. durch Kodeposition von Eisen und Silizium erzeugt werden [Kän92]. Das stöchiometrische Verhältnis kann vom Idealwert 1 : 1 bzw. $x = 0$ in Richtung $\frac{1}{2} : 1$ bzw. $x = 0.5$, was auch der ganzzahligen Stöchiometrie FeSi_2 entspricht, entwickelt werden, ohne daß eine Symmetrieänderung stattfindet oder die Phase epitaktisch instabil wird. Bei verringertem Fe-Anteil liegt somit eine Defektstruktur mit statistisch unbesetzten Metall-Gitterplätzen vor. In Abhängigkeit der Stöchiometrie ergibt sich für die Gitterkonstante ein gleitender Wert, der bei RT experimentell mit etwa $2.69 \text{ \AA} \leq a \leq 2.78 \text{ \AA}$ für $0.5 \geq x \geq 0$ angegeben werden kann [Sch94, Whi95]. Für den Vergleich mit der Si-Einheitszelle wird die 2fache Gitterkonstante herangezogen. Der *misfit* geht von -0.92% , also einer lateralen Streckung des Filmes, zu $+2.39\%$, einer lateralen Kompression, über. CsCl- Fe_{1-x}Si ist magnetisch und metallisch [Kän92].

Die Ordnung der stochastisch verteilten Fe-Atome in alternierenden (111)-Ebenen stellt für $x = 0.5$, also die Stöchiometrie FeSi_2 , den Übergang zu γ - FeSi_2 dar [Kän93]. Eine ~ 80 - 95% ige Ordnung der Fe-Atome in alternierenden (001)-Ebenen, wie sie von Jedrecy et al. ermittelt wird [Jed94], kann demgegenüber als α - FeSi_2 -abgeleitete Struktur aufgefaßt werden. Im Falle angepaßter Si-Kuben, wie für dünne Filme zu erwarten ist, gehen dabei die drei möglichen Rotationsdomänen auf der Si(111)-Oberfläche in einen kontinuierlichen Film über. Bei diesem spiegeln sich die unterschiedlichen Orientierungen nur noch in der Ausrichtung der Fe-Ebenen bzw. Fe-Atomreihen an der Oberfläche wider.

Die Epitaxierelation lautet ebenso CsCl- $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}(111) \parallel \text{Si}(111)$ mit Typ-B-Orientierung [Kän92, Whi95]. (111)-Ebenen bestehen bei der idealen CsCl-Struktur aus hexagonalen Silizium-Metall-Bilagen. Der Abstand zwischen äquivalenten Atomebenen bzw. die Höhe von Oberflächenstufen schwankt bei CsCl- Fe_{1-x}Si in Abhängigkeit der rhombohedralen Verspannung geringfügig und liegt etwa bei 1.6 \AA [Kän92]. Für CsCl- FeSi kann eine (1×1)- [Ond93, Hin97, Wei97] oder ebenfalls eine (2×2)-Oberflächenrekonstruktion [Kän92] beobachtet werden. Die (1×1)-Rekonstruktion tritt in Zusammenhang mit SPE und der Template-Technik im unteren Temperaturspektrum auf und geht oberhalb $\sim 320^\circ\text{C}$ in die (2×2)-Rekonstruktion über. Während die (2×2)-Rekonstruktion, gleichsam wie für γ - FeSi_2 , mit einer Anordnung von Si-Adatomen verstanden werden kann, so zeigt sich die (1×1)-rekonstruierte Oberfläche als Fe-terminiert [Hin97]. Im (1×1)-Zustand weist CsCl- FeSi in SPE-Experimenten eine Abweichung von der idealen 1 : 1-Stöchiometrie auf. Es liegt eine Defektstruktur mit geringfügigem Fe-Überschuß bzw. Si-Mangel

vor, FeSi_{1-z} mit $z \leq 0.1$. Der Parameter z hängt dabei von der Annealtemperatur und der anfänglichen Fe-Bedeckung ab [Hin97].

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Höhe von Oberflächenstufen können die oberflächenstabilisierten Phasen $\gamma\text{-FeSi}_2$ und $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ eindeutig unterschieden werden. Der Wert ist für $\gamma\text{-FeSi}_2$ mit $\approx 3.1 \text{ \AA}$ etwa doppelt so groß wie für $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ mit $\approx 1.6 \text{ \AA}$. Dieses Charakteristikum kann zur Strukturidentifizierung bei der Auswertung von STM-Daten in einfacher Weise herangezogen werden. In Hinblick auf Bilanzgleichungen und stöchiometrische Untersuchungen ist zu betonen, daß die Silizidstrukturen $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ und $\gamma\text{-FeSi}_2$, aber auch die Volumenphasen $\alpha\text{-FeSi}_2$ und $\beta\text{-FeSi}_2$, sofern die geringfügigen Gitterfehlpassungen vernachlässigt werden, die gleiche Dichte für Si-Atome aufweisen wie die Diamantstruktur des Siliziums.

Phasendiagramme

In Abhängigkeit des Epitaxieverfahrens ergeben sich abgewandelte Oberflächenphasendiagramme. Darüber hinaus sind Variationen durch Art und Weise der experimentellen Durchführung zu berücksichtigen. So verschieben sich die Phasenübergänge bei SPE mit der Tempergeschwindigkeit oder der Unterteilung in mehrere Depositions-Temper-Zyklen, bei RDE mit der Depositionsrate und bei Koevaporation mit der Stöchiometrie und Tempergeschwindigkeit. Die Übergänge sind nicht als scharf anzusehen, insbesondere koexistiert $\gamma\text{-FeSi}_2$ in den meisten Fällen mit einer oder mehreren der anderen bekannten Disilizid-Phasen, $\alpha\text{-FeSi}_2$, $\beta\text{-FeSi}_2$, CsCl-FeSi_2 [Mül94]. $\gamma\text{-FeSi}_2$ entsteht dabei weniger als uniformer Film, sondern in Form einzelner epitaktischer Körner innerhalb des Phasengemisches. Aus den Bildern 5.2 und 5.3 können die unterschiedlichen thermodynamischen Pfade entnommen werden. Allgemein werden die pseudomorphen Phasen mit zunehmender Schichtdicke und durch Temperaturerhöhung irreversibel in die FeSi_2 -Volumenphasen umgewandelt.

Bild 5.2 zeigt das Phasendiagramm für den SPE-Modus nach [Alv93a]. Es wird mit einer definierten, initialen Fe-Bedeckung bei RT begonnen. Entlang vertikaler Linien ist die Phasenabfolge bei ansteigender Substrattemperatur ersichtlich. Während bei höheren Fe-Bedeckungen von $\gtrsim 7 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ die Volumenphasen Fe_3Si , $\epsilon\text{-FeSi}$ und $\beta\text{-FeSi}_2$ auftreten, so findet sich bei niedrigeren Bedeckungen eine Phasenfolge der pseudomorphen Strukturen. Unterhalb von 250°C treten zusätzlich Stöchiometrien Fe_3Si und $\text{Fe}_3\text{Si}_{1-y}$ mit hohen Fe-Anteilen auf. Diese zeigen kein LEED-Beugungsmuster. Es ist zu bemerken, daß der Übergang $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ nach $\gamma\text{-FeSi}_2$ im Diagramm mit großer Wahrscheinlichkeit zu tief angegeben ist. Hier befindet sich nach neueren Untersuchungen der Übergang von (1×1) nach (2×2) innerhalb der $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ -Struktur, der abhängig von der Initialbedeckung bei $280\text{-}350^\circ\text{C}$ angegeben wird [Wal94, Hin97]. Der korrekte Übergang von $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ nach $\gamma\text{-FeSi}_2$ sollte sicherlich etwa mit dem für Koevaporationsexperimente übereinstimmen und damit in einem schmalen Intervall unterhalb 550°C liegen. Die gebildeten Disilizidfilme sind zu hohen Temperaturen hin nur begrenzt stabil. Sie brechen auf und laufen zu Inseln zusammen. Auf großen Arealen der Oberfläche wird hierbei das Si-Substrat freigelegt [Che89a].

TEM-Untersuchungen (*Transmission Electron Microscopy*) von SPE-Experimenten mit hohen Fe-Bedeckungen von 300 \AA Dicke, was etwa $325 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Eisen entspricht, und diskreten An-

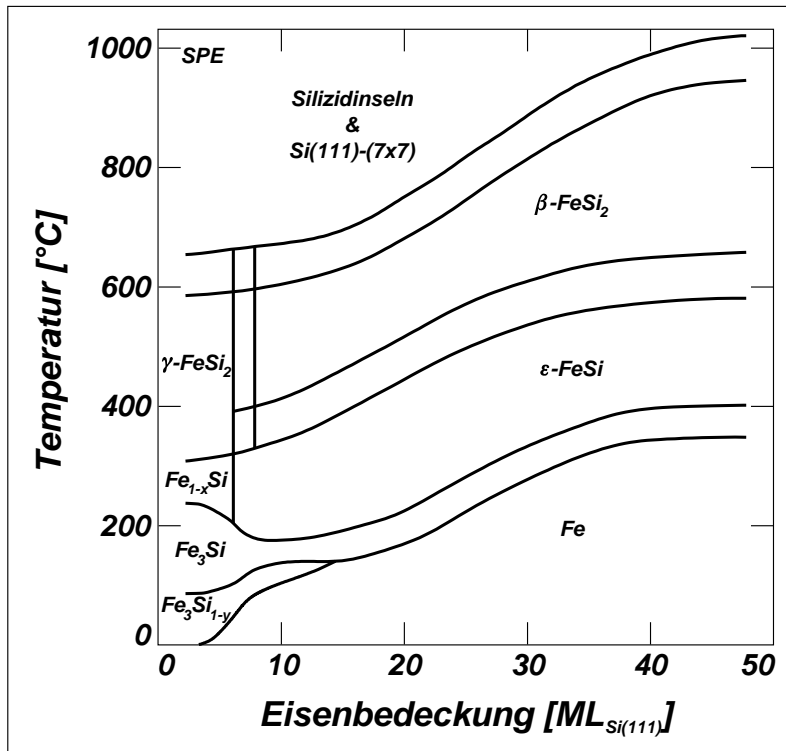


Bild 5.2: Phasendiagramm des Eisensilizid/Si(111)-Oberflächensystems für den SPE-Epitaxiemodus, d.h. Eisendeposition bei RT und nachfolgendes Tempern. Zwischen benachbarten Phasen liegende, unbetitelt Flächen kennzeichnen Koexistenzregionen, nach [Alv93a].

nealtemperaturen [Che85] zeigen auch die Entstehung von α -FeSi₂. Das Phasenverhalten wird im einzelnen wie folgt beschrieben: Unter 400°C findet zunächst eine Größenzunahme von Fe-Körnern statt. Bei 400°C erfolgt ein Eindiffundieren von Si-Atomen. Die Reaktion zu ϵ -FeSi

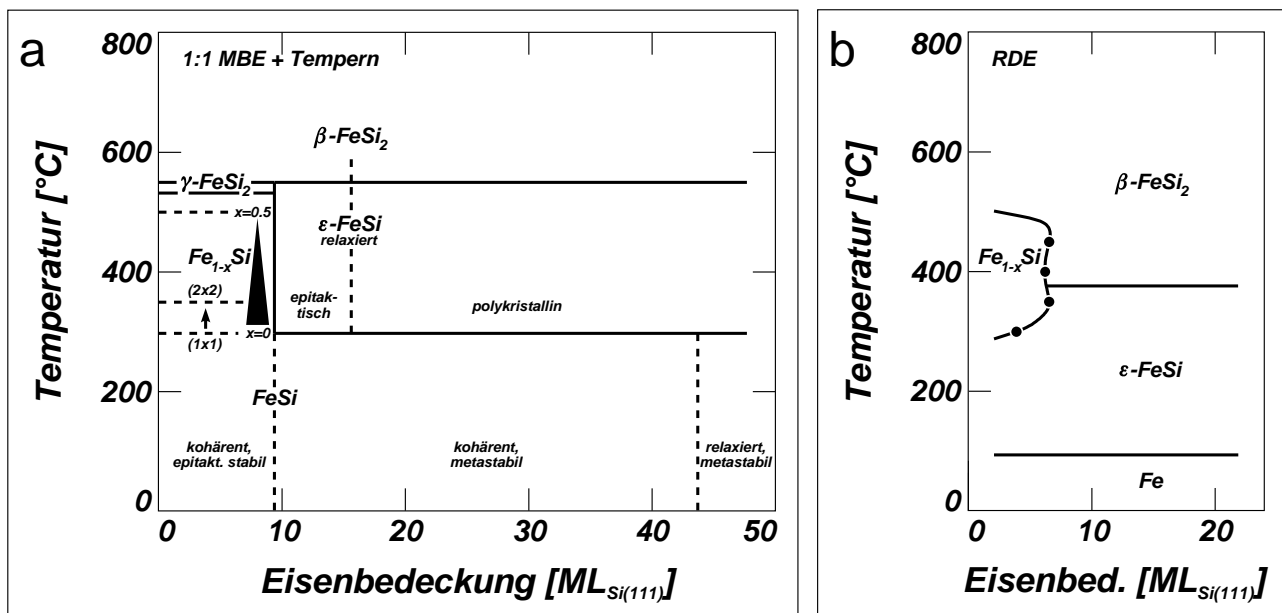


Bild 5.3: Phasendiagramme des Eisensilizid/Si(111)-Oberflächensystems für weitere Epitaxieverfahren: (a) MBE-Kodeposition von Eisen und Silizium im Verhältnis 1 : 1 bei RT mit nachfolgenden Temperschritten, nach [Ond93, Sch94]; (b) RDE, d.h. direkte Eisendeposition auf einem geheizten und somit reaktiven Substrat, ermittelt mit in situ RHEED-Analyse [Tha92].

findet aber noch nicht substantiell statt, so daß nur eine geringe Zahl ϵ -FeSi-Kristallite entsteht. Im Bereich zwischen 450 und 500°C treten neben ϵ -FeSi auch geringe Mengen Fe_3Si auf. Zwischen 550 und 600°C ist β -FeSi₂ neben wenig weiterbestehendem ϵ -FeSi vorherrschend. Bei 700°C liegt nur noch β -FeSi₂ vor. Zwischen 800 und 1100°C tritt neben β -FeSi₂ auch α -FeSi₂ auf. Ab 900°C ist α -FeSi₂ vorherrschend. Eine bedeutende Aussage ist, daß unterhalb 900°C in der sich bildenden Silizidschicht polykristalline Körner wechselnder Orientierung vorliegen. Erst oberhalb von 900°C erfolgt eine Umwandlung in epitaktische Schichten, die bei 975°C 40% der Oberfläche einnehmen. Die halbleitende β -FeSi₂-Phase geht bei dicken Schichten also erst bei derartig hohen Temperaturen in die epitaktische Form über, bei denen sich gleichzeitig metallisches α -FeSi₂ bildet. Solche Filme sind technologisch nicht verwertbar. Darüber hinaus treten in den epitaktischen Bereichen Fehlorientierungen von wenigen Grad zum Si(111)-Substrat auf, so daß einzelne Körner durch Klein-Winkel-Korngrenzen separiert werden. Aufgrund der Gitterfehlpassung treten regelmäßige Versetzungen und Moiré-Muster auf.

Die Qualität von β -FeSi₂-Filmen läßt sich zu dünneren Schichtdicken hin verbessern. Da zum Erreichen der Epitaxie nämlich niedrigere Temperaturen notwendig sind, wird die Bildung der α -FeSi₂-Phase vermieden. So weisen 40 Å dicke Fe-Schichten, was etwa 43 ML_{Si(111)} Eisen entspricht, nach dem Annealen bei 530°C ausschließlich die β -FeSi₂-Phase auf, die bereits in epitaktischer Form vorliegt [Che89a]. Niedrigere Annealtemperaturen haben darüber hinaus den Vorteil, daß die Interfaceverspannung in geringeren Grenzen gehalten wird und damit Risse im Film unwahrscheinlicher werden [Gal91]. Das Silizid weist gegenüber dem Silizium nämlich einen sehr viel höheren thermischen Expansionskoeffizienten auf, so daß steigende Temperatur auch eine Zunahme der Gitterfehlpassung bedeutet.

RT-Kodepositionsexperimente mit Eisen und Silizium können für verschiedene Stöchiometrien durchgeführt werden. Bild 5.3 (a) zeigt ein Diagramm für den klassischen Fall der 1:1-Deposition auf einem Template mit daran anschließenden Tempersritten. Der primäre FeSi-Film wächst bereits epitaktisch mit CsCl-Struktur, die oberhalb einer Schichtdicke von 70 Å zu relaxieren beginnt [Ond93, Sch94]. Die Oberfläche dieses Filmes ist jedoch noch ungeordnet. RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) zeigt eine (1×1)-Rekonstruktion an und STM läßt auf atomarer Skala eine Rauigkeit von 1 - 2 Å erkennen [Sir93a]. Beim Tempern dünner Filme verringert sich ab 300°C der Fe-Anteil kontinuierlich und die Fe_{1-x}Si-Phase bildet eine CsCl-Defektstruktur aus. Schließlich liegt bei 500°C eine Stöchiometrie FeSi₂ vor. Zwischen 300 und 350°C bildet sich die charakteristische (2×2)-Rekonstruktion und Stufenhöhen von ~1.6 Å an der Oberfläche aus. Durch langandauerndes Tempern nahe am Phasenübergang zu β -FeSi₂, unmittelbar unterhalb 550°C, geht eine Umwandlung in γ -FeSi₂-Kristallite vonstatten [Mül94].

Für den RDE-Modus in Bild 5.3 (b) kann die Phasenfolge mit zunehmender Deposition entlang horizontaler Linien entnommen werden. Durch die Bildung diskreter Silizidkeime hebt sich das Wachstum morphologisch deutlich gegenüber dem der SPE ab. Kodepositionsexperimente bei Temperaturen zwischen 600 und 720°C zeigen in Ergänzung zum Diagramm neben β -FeSi₂ vor allem das Auftreten von α -FeSi₂-Inseln [Woh94]. Während β -FeSi₂-Inseln in die Tiefe des Substrates vorwachsen und einen linsenförmigen Querschnitt aufweisen, so zeigen α -FeSi₂-Inseln kein Tiefenwachstum und die Ausbildung einer glatten Grenzfläche zum Substrat.

5.2 Silizidepitaxie unter reaktiver Deposition (RDE)

Bei der MBE-Präparation oberhalb $\sim 200^\circ\text{C}$ entstehen geordnete, kristalline Silizidinseln. Diese lassen sich hinsichtlich ihrer Keimform und Struktur drei verschiedenen Typen zuordnen. Prinzipiell besteht hierbei eine qualitative Übereinstimmung mit CVD-präparierten Proben [Dor99]. Die einmal gebildeten Inseln sind thermisch sehr beständig und ändern während des fortgeführten Annealens bei abgeschaltetem Fe-Fluß über Stunden ihre Umrißformen nicht. In beschränktem Maße lassen sich temperaturabhängige Beeinflussungen der Keimmorphologie feststellen, so daß die Beschreibung in zwei Abschnitte geteilt werden soll. Diese behandeln einerseits den oberen Temperaturbereich $400\text{--}560^\circ\text{C}$, andererseits den unteren Temperaturbereich im Intervall $235\text{--}350^\circ\text{C}$.

5.2.1 Keimformen im Temperaturbereich $400\text{--}560^\circ\text{C}$

Bild 5.4 zeigt eine großflächige Aufnahme nach der RDE-Präparation auf einer durch Flashen ausgiebig gereinigten Oberfläche. Silizidinseln haben sich auf ungestörten (7×7) -Domänen der Terrasse, entlang von Domänengrenzen und auf der Stufenkante des Si-Substrates gebildet. Hinsichtlich ihrer Gestalt fallen zunächst zwei unterschiedliche Keimformen, Typ-H und Typ-I, ins Auge.

Silizid-Keimform Typ-H

Dieser Typ bildet vom Grundriß her bevorzugt gleichseitig dreieckige Inseln (A). Neben der lateralen Expansion ist für die Typ-H-Keimform das hochwachsende Erscheinungsbild charakteristisch. Das Oberflächenniveau liegt über dem der (7×7) -Substratoberfläche. Das Lagenwachstum der Silizidinseln erfolgt mit einer Schichtstärke von etwa 1.6 \AA , siehe hierzu Abschnitt 5.2.3. Im Rahmen der Meßgenauigkeit entspricht dies der rechnerischen Hälfte des Si(111)-Bilagenabstandes. Aus Anschauungsgründen soll daher das Höhenwachstum von Silizidinseln ausschließlich in vielfachen Halben von Si(111)-Bilagen, abkürzend BL, relativ zum Niveau des Si-Substrates beschrieben werden. Die Skalierung in Bild 5.4 (b, c) wurde in entsprechender Weise vorgenommen. Das erste Höhenniveau von Typ-H-Keimen liegt also bei $+0.5\text{ BL}$. Entsprechende Inseln können in den Messungen zu den Bildern 5.29 und 5.32 gefunden werden. Es findet aber in der Regel schnell eine Aufstockung um eine weitere halbe Doppellage statt, so daß Typ-H-Inseln bereits in der frühen Phase des Wachstums, wie in Bild 5.4 (c) veranschaulicht, ein Standardhöhenniveau von $+1\text{ BL}$ aufweisen.

Die Ausrichtung der Inseldreiecke entspricht der Hälfte der Si (7×7) -Einheitszelle, die keinen Stapelfehler aufweist. Dieses stimmt mit der Si-Homoepitaxie [And94] überein, bei der ebenfalls dreieckige Inseln entstehen. Es kann vermutet werden, daß bei den Silizidinseln die Randbildung durch einen ähnlichen Prozeß bestimmt wird. Bei der Si-Homoepitaxie erfolgt dies durch die Ausbildung von Dimeren an der Bilagenkante. Hierdurch wird die Anzahl der *dangling bonds* in den vorgefundenen Richtungen der Inselränder minimiert, wodurch diese Richtungen energetisch begünstigt sind, siehe Abschnitt 3.1.1.

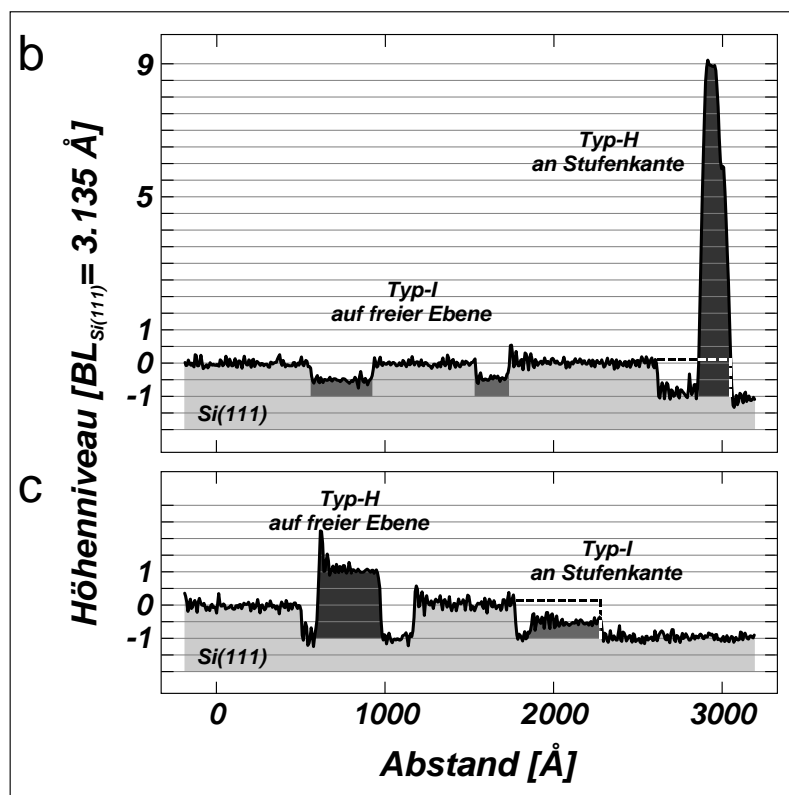
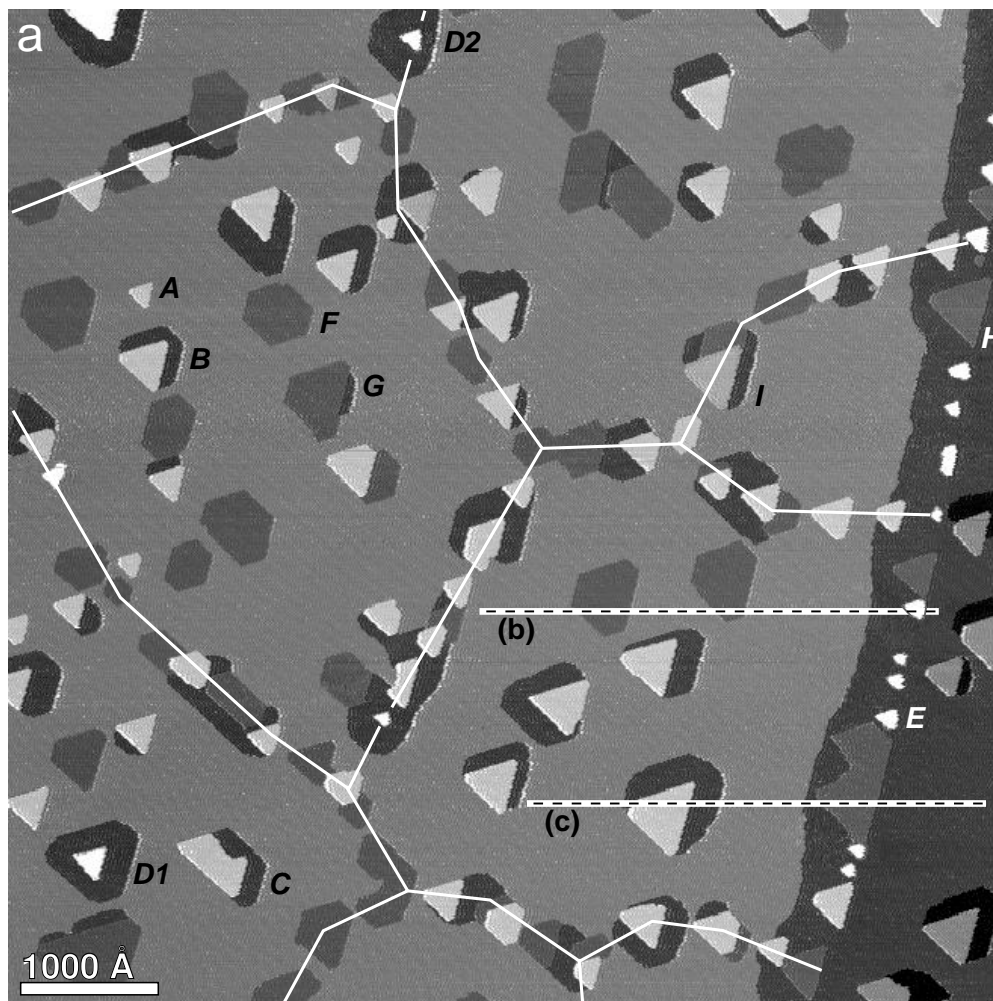


Bild 5.4: (a) RDE-Keimformen von Eisensilizid bei 459°C. Die Aufdampfzeit für die Eisendeposition betrug etwa 30 min. Das STM-Bild wurde anschließend noch während des Annealens aufgenommen. Eingezeichnet sind der Verlauf der (7×7) -Domänengrenzen sowie die Schnittführung der unten gezeigten Linienprofile. Mit den Buchstaben (A-I) werden charakteristische Keimformen bezeichnet, siehe Text. (b), (c) Linienprofile durch charakteristische Typ-H- und Typ-I-Keime. Das Höhenniveau wird auf die (7×7) -Startfläche referenziert. Der ursprüngliche Verlauf der Stufenkante ist gestrichelt eingezeichnet.

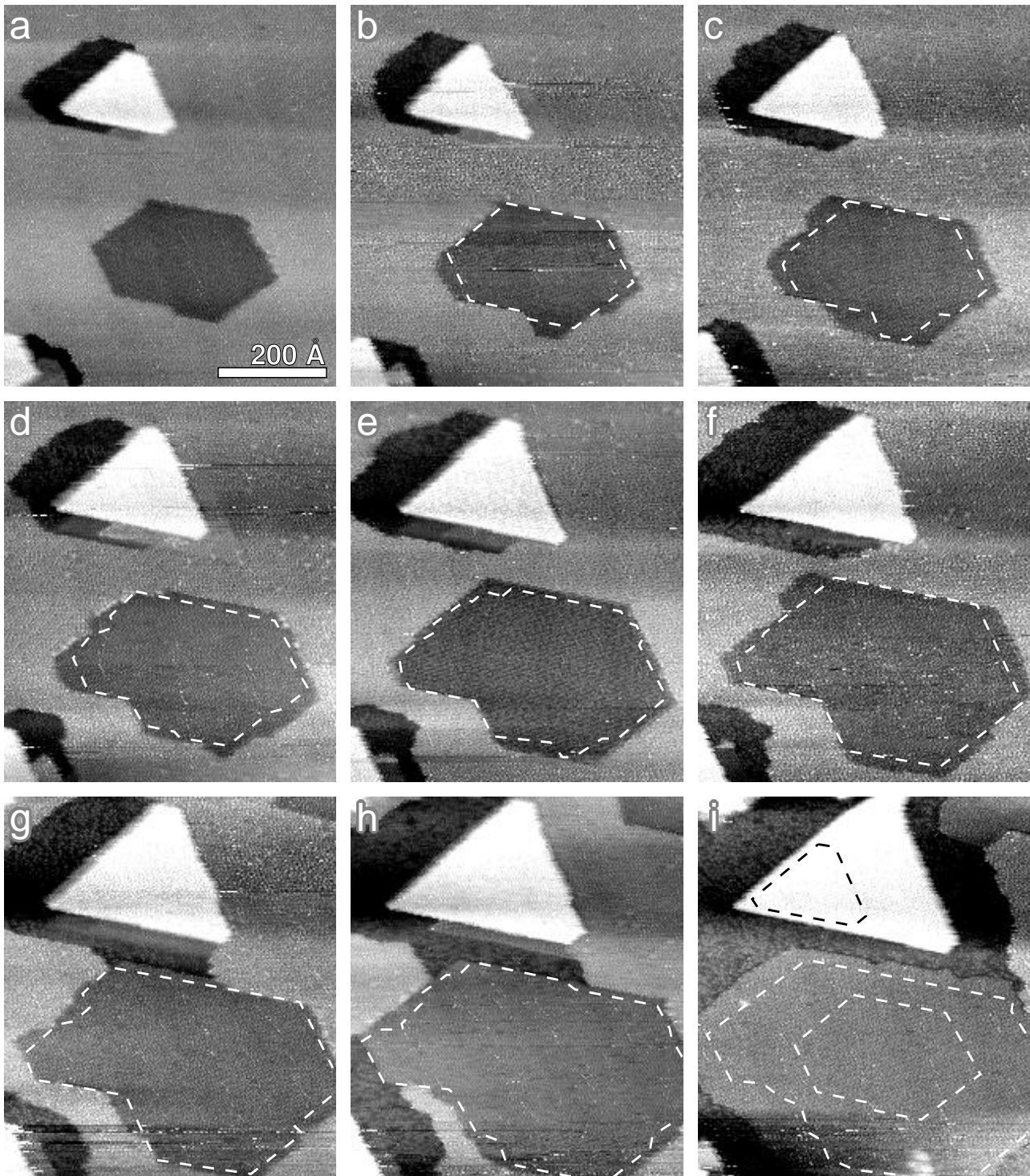


Bild 5.5: Wachstumsverhalten von hochwachsenden Typ-H- und implantierten Typ-I-Eisensilizid-Inseln bei 458°C. Die Ausdehnung der implantierten Insel aus dem jeweils vorherigen Bild ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Entsprechend sind in (i) zusätzlich die Ausgangsgrößen beider Inseln aus Teilbild (a) eingezeichnet. Die Typ-H-Insel weist während der gezeigten Sequenz das Standardhöheniveau von +1 BL auf. Erst unmittelbar im Anschluß an Teilbild (i) kommt es zur Nukleation einer nächsthöheren Monolage. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:18 min, ausgehend vom ersten Bild, sind: (a) 0; (b) 1; (c) 3; (d) 5; (e) 7; (f) 9; (g) 11; (h) 13; (i) 17. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 24 sec von der Oberfläche abgezogen.

Typ-H-Keime werden in den meisten Fällen von einem Bereich umgeben, in dem das Si-Substrat um den Betrag einer Bilage abgetragen wurde (B). Dieser Bereich soll im weiteren als ‘Graben’ bezeichnet werden. Die Grabenbildung unterhält die Versorgung der aufwachsenden Typ-H-Silizidkeime mit Si-Atomen. Sie ist allerdings nicht zwingend notwendig und kann unterbleiben, solange die Inseln noch klein sind und ausreichend Silizium durch den Si-Stufenrückzug (*step retraction*) freigesetzt wird bzw. wenn heranwachsende Typ-H-Inseln nahe einer Si-Stufenkante liegen, siehe Bild 5.7. Im allgemeinen kommt es aber ab einer bestimmten Größe zum Aufreißen der Oberfläche, so daß der Si-Bedarf einer Insel zu einem wesentlichen Teil aus einer eigenen Quelle gedeckt wird. Das Auflösen des Si-Substrates im Bereich der Grabenränder erfolgt in unregelmäßiger Weise. Der Randverlauf erscheint teils ausgefranst, teils durch (7×7) -Einheitszellen hexagonal begrenzt. Letzteres resultiert aus der erhöhten Stabilität einer intakten (7×7) -Einheitszelle. Das Herauslösen von Si-Atomen wird offensichtlich durch das Einwirken von Fe-Atomen induziert. Nach dem Abschalten des Fe-Flusses, aber weitergeführtem Tempern bleiben die Gräben in ihrem Randverlauf augenblicklich zeitlich stabil. Das bedeutet, daß die Si-Atome am Grabenrand keine Eigendynamik aufweisen. Das Abtragen einer Si-Bilage kann somit auch als ein durch Fe-Angebot bedingter ‘Ätzprozeß’ verstanden werden.

Ein Verständnis des Wachstumsverhaltens kann aus der zeitaufgelösten Sequenz von Bild 5.5 gewonnen werden. Hier ist deutlich zu erkennen, daß die Typ-H-Insel fast ausschließlich lateral in die rechte Richtung wächst, siehe Teilbild (i); und zwar erfolgt der Anbau dort, wo ursprüngliches Si-Substrat an die Insel angrenzt. Die laterale Expansion wird also durch das (7×7) -Substrat induziert. Dort, wo Substrat aufgrund von Grabenbildung fehlt, ist eine weitere Ausbreitung nicht mehr essentiell möglich. Abweichungen vom dreieckigen Grundriß können bei Typ-H-Inseln also auftreten, sobald der umgebende Graben deutlich mehr als zwei Ecken der Silizidinsel einschließt und eine Anlagerung unter Beibehaltung der Symmetrie ausgeschlossen ist (C). Ein Grenzfall tritt auf, wenn der Graben die Insel plötzlich vollständig umschließt. Das laterale Wachstum ist augenblicklich inhibiert und es kann jetzt nur noch in vertikaler Richtung vonstatten gehen. Es kommt zur Nukleation weiterer Lagen. Inseln, deren Höhe vom Standardniveau von +1 BL nach oben abweicht, weisen demzufolge eine vollständige oder zumindest nahezu umfassende Grabenstruktur auf. Als Beispiele sind in Bild 5.4 zwei Keime markiert; die Höhenniveaus sind +5 BL (D1) und +10 BL (D2).

Einen Extremfall stellen diejenigen Typ-H-Keime dar, die auf den Stufenkanten nukleieren (E). Durch das Abtragen der Substratstufe werden diese Inseln frühzeitig von ihrer benetzenden (7×7) -Oberfläche abgelöst. Bemerkenswert ist hierbei, daß der angrenzende (7×7) -Bereich des tieferen Substratniveaus nicht gleichwertig wirken kann. Bei kleinem Grundriß setzt ein frühzeitiges Höhenwachstum ein, so daß im folgenden ‘nadelartige’ 3D-Inseln entstehen. In Bild 5.4 treten an der Stufenkante Höhen von bis zu +12 BL und mehr auf.

Typ-H-Inseln, die sich im Zustand des Höhenwachstums befinden, bilden zunehmend eine Tetraederform aus. Bei kleinem Verhältnis von Grundfläche zu Höhe kann diese schließlich ideal spitz auslaufen. Der Facettenwinkel beträgt $32 \pm 3^\circ$, wie die Auswertung hier nicht gezeigter, bei 370 und 500°C gewachsener 3D-Inseln ergibt. Für CVD-Experimente wurde ein entsprechender Wert von 30-40° gefunden [Dor99]. Bei Zugrundelegung einer kubischen Silizidstruktur mit (111)-Oberfläche, s.u., bedeutet dies, daß der Facettenwinkel deutlich unter den für die

($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-Fläche (70.5°) und (001)-Fläche (54.7°) geltenden Winkeln liegt. Gute Übereinstimmung ergibt sich vielmehr für die (113)-Fläche (29.5°) sowie die (114)- und (011)-Fläche (beide 35.3°). Aufgrund ihrer vergleichsweise dichten Packung ist die (011)-Fläche gegenüber den anderen beiden Flächen ausgezeichnet und somit als reale Facette in Betracht zu ziehen. Hierbei wird eine Typ-B-Orientierung (180° -Rotation um die [111]-Achse) des Silizidfilmes in bezug auf das Substrat ersichtlich, da die durch die Facettenflächen eingefassten, dreieckigen Inselgrundrisse im Experiment wie die stapelfehlerfreien (7×7)-Einheitszellen orientiert sind. Im Falle der weniger wahrscheinlichen (113)- und (114)-Flächen läge demgegenüber eine Typ-A-Orientierung des Filmes vor.

Es stellt sich die Frage nach dem vertikalen Tiefenprofil der Typ-H-Silizidinseln. Da die Inseln eine versetzungsfreie (2×2)-Rekonstruktion aufweisen und somit einkristallin sind, kann davon ausgegangen werden, daß sie nicht auf der durch Stapelfehler strukturierten obersten Bilage des Si(7×7)-Substrates wachsen. Die oberste Bilage des Substrates sollte sich also umkonfigurieren. Daß hierbei gleichzeitig ein Einbau von Fe-Atomen erfolgt, erscheint plausibel. Die Inseln würden damit auf der zweitobersten Si-Bilage fußen. Die Annahme eines noch tieferen Niveaus erscheint auf der anderen Seite wegen des inhibierten lateralen Wachstums auf tieferliegende (7×7)-Bereiche, wie es ja für die auf Stufenkanten nukleierten Inseln festgestellt wird, ungerechtfertigt. Läge das Silizid nämlich ebenfalls unter dem Niveau des tieferen Si(7×7)-Plateaus, so wäre es zu dieser Seite hin (7×7)-benetzt und hätte die Fähigkeit zur lateralen Expansion in diese Richtung zeigen sollen. Die späteren quantitativen Auswertungen zur Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung erfordern die Festlegung des Tiefenprofils von Typ-H-Inseln. Die entsprechenden Ergebnisse basieren also auf der wahrscheinlichen Annahme, daß diese Inseln auf der zweitobersten Si-Bilage aufwachsen.

Gegenüber der homogenen Keimbildung auf ungestörten (7×7)-Domänen erfolgt auf Domänengrenzen und Stufenkanten eine heterogene Keimbildung mit erhöhter Nukleationsdichte. Die vermehrte Keimzahl hat an Stufenkanten den Effekt, daß der Si-Bedarf erhöht ist, was wiederum das rasche Zurückweichen der Kante und das Nadelwachstum begünstigt. Entlang von Domänengrenzen führt die erhöhte Keimbildung zu einer raschen Verschmelzung von nachfolgend beschriebenen Typ-I-Keimen mit Typ-H-Grabenstruktursystemen. In Bild 5.4 sind die Verläufe der Domänengrenzen durch ausgezogene Linien verdeutlicht. Um die Inselketten herum bilden sich in geringem Maße verarmte Bereiche, in denen der homogen nukleierte Inselbesatz fehlt. Mobile Fe-Atome, die sich während der Nukleationsphase in dieser Zone befinden, werden von den etwas vorzeitig nukleierenden, heterogenen Keimen abgezogen, so daß lokal eine starke Verringerung der Monomerdichte auftritt und die Nukleationswahrscheinlichkeit auf dem angrenzenden Bereich der Domäne abnimmt.

Silizid-Keimform Typ-I

Die zweite Keimform bildet eine sechseckige Gestalt aus und wächst implantiert (F). Das Oberflächenniveau liegt etwa 0.5 BL unter dem des Si(7×7)-Substrates, siehe Bild 5.4 (b). Typ-I-Inseln bilden im Regelfall keine Grabenstruktur aus. Dies ist in Anbetracht der ermittelten Si-Dichte, siehe Abschnitt 5.3.5, nicht verwunderlich. Da diese unter der Oberflächendichte für

die oberste Si(7×7)-Bilage liegt, besteht kein zusätzlicher Si-Bedarf. Stattdessen sollten diese Keime selber Si-Atome in geringer Anzahl freisetzen, die beim Wachstum der Typ-H-Keime verbraucht werden können. Nur in untypischen Fällen treten an isolierten Typ-I-Inseln Gräben auf (G), wodurch eine zusätzliche Nettofreisetzung erfolgt.

Die hexagonale Begrenzung der Typ-I-Inseln erscheint in allen Richtungen energetisch gleichwertig. Ursache hierfür ist, wie weiter unten zu sehen sein wird, die Einschnürung durch die oberste, hexagonal symmetrische Bilage des Si(7×7)-Substrates. Die Keime expandieren, vom Zentrum ausgehend, gleichmäßig in alle Oberflächenrichtungen. Aus der zeitaufgelösten Sequenz von Bild 5.5 wird allerdings deutlich, daß das Wachstum schubweise erfolgt. Es bilden sich zunächst an glatt begrenzten Inselkanten lokale Vorsprünge in das Si-Substrat hinein. Anschließend kommt es dann zu einer parallel zum Rand verlaufenden Auffüllung, bis schließlich wieder eine energetisch günstige Kontur mit langen Kantenverläufen vorliegt. Eine zurückbleibende laterale Expansion von Typ-I-Inseln in bestimmten Bereichen ist alleinige Ursache eines verringerten Fe-Zuflusses. In Bild 5.5 ist beispielsweise der Zufluß im unteren linken Bereich reduziert, weil hier die benachbarte, stark wachsende Typ-H-Insel Fe-Atome zusätzlich einfängt. Infolgedessen bleibt das Wachstum der Typ-I-Insel im angrenzenden Bereich zurück und es bildet sich eine inverse Silizidecke aus.

Aus der Sequenz von Bild 5.5 geht ebenfalls deutlich hervor, daß das Wachstum der Typ-I-Keime nicht an das Vorhandensein einer Si-Einfassung gebunden ist. In Teilbild (i) ist der Inselrand mühelos in das Grabenareal der zugehörigen Typ-H-Inseln vorgewachsen. Hierbei wird deutlich, daß das Wachstum auf der geätzten Oberfläche mit ausgefranstem Frontverlauf erfolgt. Die Ausbildung scharfer Inselkanten unterbleibt, sobald die Einfassung durch die Si(7×7)-Halbzellen entfällt. Das gleiche Verhalten ist an der Stufenkante in Bild 5.4 zu sehen. Die ursprünglich vom Substrat eingefassten Typ-I-Inseln konnten im Gegensatz zu den Typ-H-Inseln problemlos auf dem geätzten Bereich der Stufe expandieren (H), so daß sie im Verhältnis wesentlich größere Grundrißflächen einnehmen. Auf der anderen Seite wird hier deutlich, daß das Wachstum in Richtung des tieferen Substratniveaus gleichfalls gehemmt ist. Es kann nur in Einzelfällen im geringen Maße beobachtet werden, siehe Bild 5.17.

Die auf Stufenkanten nukleierten Typ-I-Keime werden also durch den Stufenrückzug des Si-Substrates selbst zu vorstehenden Inseln. Sie ragen aus dem Niveau des um 1 BL geätzten Substrates um +0.5 BL heraus. In diesem Zustand sind die zuvor ausgebildeten, hexagonalen Kantenverläufe nicht mehr energetisch äquivalent. Die Inseln nehmen bevorzugt, übereinstimmend mit der Orientierung von Typ-H-Keimen, dreieckige Form an. Sie bilden allerdings, wie bereits erwähnt, nicht gleichermaßen scharfe Kanten aus. Im freigelegten Zustand ähneln die Verhältnisse bei Typ-I-Inseln denen von +0.5 BL hohen Typ-H-Inseln. Die Typ-I-Inseln weisen aber trotz freier Inselränder weiterhin keinerlei Höhenwachstum auf. Dies legt den Schluß nahe, daß sich bei den Typ-I-Inseln nicht nur lediglich eine andere Interface-Geometrie zur Si-Unterlage ausbildet, sondern daß hier gegenüber den Typ-H-Keimen eine andere interne Silizidstruktur vorliegt. Unterschiedliche Erscheinungen der Oberflächenrekonstruktion deuten ebenfalls hierauf hin, siehe weiter unten.

Es sollen Aussagen über die relative Einfangrate von Fe-Atomen gemacht werden. Hierzu wurden die Grundrißflächen von Inseln bestimmt, die auf Flächen mit homogener Keimbildung ge-

wachsen sind. Die Auswertung liefert ein mittleres Flächenverhältnis von Typ-I- zu Typ-H-Inseln, welche ein Höhenniveau von +1 BL aufweisen, von etwa 2.4:1. Mit den aus den Abschnitten 5.2.5 und 5.3.6 zu ermittelnden Fe-Oberflächendichten für Typ-H- und Typ-I-Inseln ergibt sich für den Typ-I eine um etwa 1.23 höhere Fe-Atomanzahl pro Insel und damit eine entsprechend größere Fe-Einfangrate, verglichen mit Typ-H. Für Inseln, die an Stufenkanten wachsen, ist dieses Verhältnis noch erheblich weiter auf die Seite von Typ-I verschoben. Das Volumenwachstum der nadelartigen Silizidinseln wird also aufgrund sinkender Netto-Einfangrate zusehends langsamer.

Um später quantitative Auswertungen auch für das Typ-I-Silizid vornehmen zu können, muß wiederum das Tiefenprofil festgesetzt werden. Wegen des behinderten Überwachsens auf tiefere (7×7)-Bereiche kann wie für den Typ-H-Keim ein Fußpunkt auf der zweitobersten Bilage des Substrates angenommen werden. Auch die Abbauvorgänge an Typ-I-Flächen bei RDE-Experimenten mit hohem Substratabtrag, siehe Abschnitt 5.2.3, und insbesondere bei der SPE für hohe Substrattemperaturen, siehe Abschnitt 5.3.2, deuten darauf hin. In Bild 5.4 (b, c) ist das entsprechende Tiefenniveau veranschaulicht. Das Typ-I-Silizid hätte damit eine Stärke von nur einer halben Bilage. Dieses erscheint auch insofern naheliegend, als für die verschiedenen Inseltypen dann ein grundlegendes Prinzip gelten würde. Das Wachstum erfolgt, ohne daß die (1×1)-Volumenstruktur des Siliziums zunächst angegriffen wird.

Silizid-Keimform Typ-S

Eine bemerkenswerte Erscheinung stellen Keime dar, die auf geätzten und somit unrekonstruierbaren Si-Flächen wachsen. Bild 5.6 (a) zeigt einen solchen Keim, der aufgrund einer Aufdampfdruckerhöhung auf einem zuvor abgetragenen Bereich einer Si-Stufe nachnukleiert ist. Die vorstehende Insel weicht stark von der Dreiecksform ab und wird durch eine sternförmige Domänengrenze in drei etwa gleichgroße Segmente unterteilt. Hierbei fällt die Orientierung der Domänengrenze mit den $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Symmetrierichtungen der 3-zähligen Si-Bilage überein. Bei erhöhter Temperatur erscheint die Oberfläche 'nebulös', und es läßt sich mit dem STM keine klare Auflösung erzielen. Die Höhe einer Typ-S-Insel entspricht, vom Niveau des geätzten Silizides gemessen, etwa +0.5 BL. Auf höheren Inseln wird die Sternstruktur niemals angetroffen.

Eine zweite Möglichkeit, Typ-S-Keime wachsen zu lassen, stellt die Verwendung Fe-terminierter Oberflächen dar. Auf diese soll zunächst kurz eingegangen werden. Die Regeneration einer zuvor mit Eisen bedeckten Probe erfolgt durch ausgiebiges Flashen bei 1250°C. Auf diese Weise kann durch oberflächliche Sublimation eine (7×7)-Oberfläche in weiten Bereichen regeneriert werden, so daß sie für weitere Experimente zur Verfügung steht. Kleine Restmengen des auf der Probe befindlichen Eisens verhindern jedoch nach einem Hochtemperaturflash die Ausbildung der (7×7)-Struktur in lokal begrenzten Bereichen, die im weiteren als 'Fe-terminiert' bezeichnet werden sollen, vergleiche Bild 5.12. Große Fe-terminierte Domänen bilden sich an den Schnittpunkten von (7×7)-Antiphasengrenzen in Form mehr oder weniger ideal gleichschenkliger Dreiecke und im unteren Niveau vor Stufenkanten in Form dekorierender Bänder. Ebenfalls ist eine Aufweitung der Domänengrenzen zu Bändern möglich, die manchmal Breiten von bis zu 150 Å aufweisen können. Der oberflächenbedeckende Anteil der Fe-terminierten Domänen hängt von

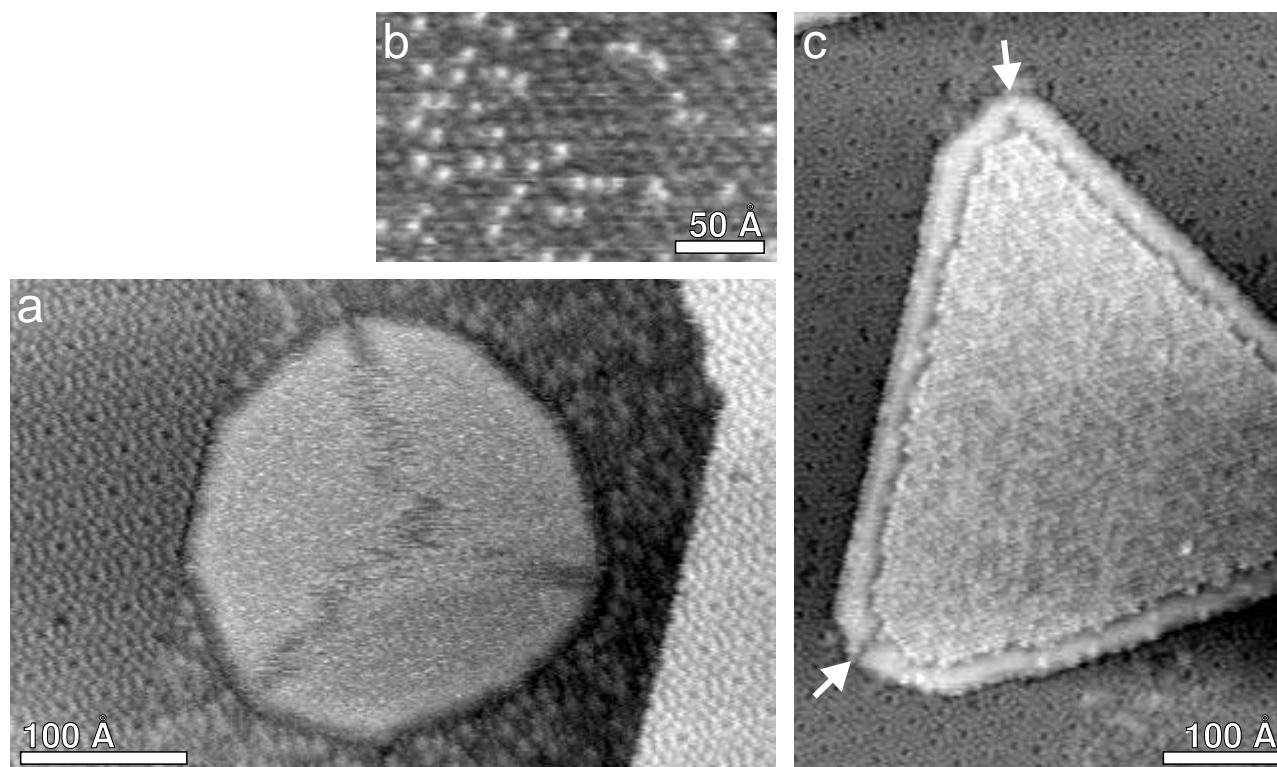


Bild 5.6: (a) Typ-S-Keim mit charakteristischer, sternförmiger Domänenstruktur. Die Bildung erfolgte durch Nachnukleation auf einem geätzten Substratbereich bei 465°C. Die Höhe beträgt vom Niveau des geätzten Substrates gemessen etwa +0.5 BL. Die Aufnahme erfolgte mit einer Biasspannung von +1 V während des Annealens. (b) Ausschnitt aus einer Typ-S-Oberfläche, aufgenommen im eingefrorenen Zustand bei RT mit einer Biasspannung von +0.5 V. (c) Typ-S-Insel im Zustand der halb abgeschlossenen Phasenumwandlung. Die Nukleation erfolgte auf einer (7×7)-Domänengrenze innerhalb eines 6-minütigen RDE-Prozesses bei 532°C. Die Höhe im Bereich der (2×2)-Rekonstruktion beträgt, vom Niveau des (7×7)-Substrates gemessen, ebenfalls etwa +0.5 BL. Die Pfeile an den Inselecken deuten auf die Domänengrenze der ursprünglichen Sternstruktur, die in Erscheinung des nebulösen Inselrandes fortbesteht. Die Bildaufnahme erfolgte bei RT.

der zuvor aufgetragenen Fe-Menge und der Länge, Wiederholungszahl und Endtemperatur des nachfolgenden Hochtemperaturflashens ab. Im Extremfall kann die gesamte Oberfläche überzogen sein, und es treten nur noch hin und wieder kleine Dreiecke mit (7×7)-Rekonstruktion auf.

Der Fe-Anteil in solchen Domänen ist nicht abschätzbar. Es konnte bisher auch nicht geklärt werden, ob Fe-Atome zusammen mit Si-Restatomen unmittelbar auf der Oberfläche sitzen oder ob Fe-Atome auch in den ersten Bilagen des Substrates gelöst sind. Fest steht, daß die Struktur der von geätzten Si-Flächen ähnelt, s.u., und somit das Vorliegen einer unrekonstruierten (1×1)-Oberfläche angenommen werden kann. RHEED-Untersuchungen entsprechender Strukturen zeigen tatsächlich diese 'verunreinigungs'-stabilisierte (1×1)-Oberfläche [Par95a]. Abhängig von den Abkühlungsbedingungen, können innerhalb der Fe-terminierten Domänen auch sog. 'Ring-Cluster' auftreten. Hierbei handelt es sich jeweils um einzelne Fe-Atome, die in der obersten Si(111)-Lage Si-Plätze substituieren und von einem Ring aus sechs Si-Adatomen mit ungewöhn-

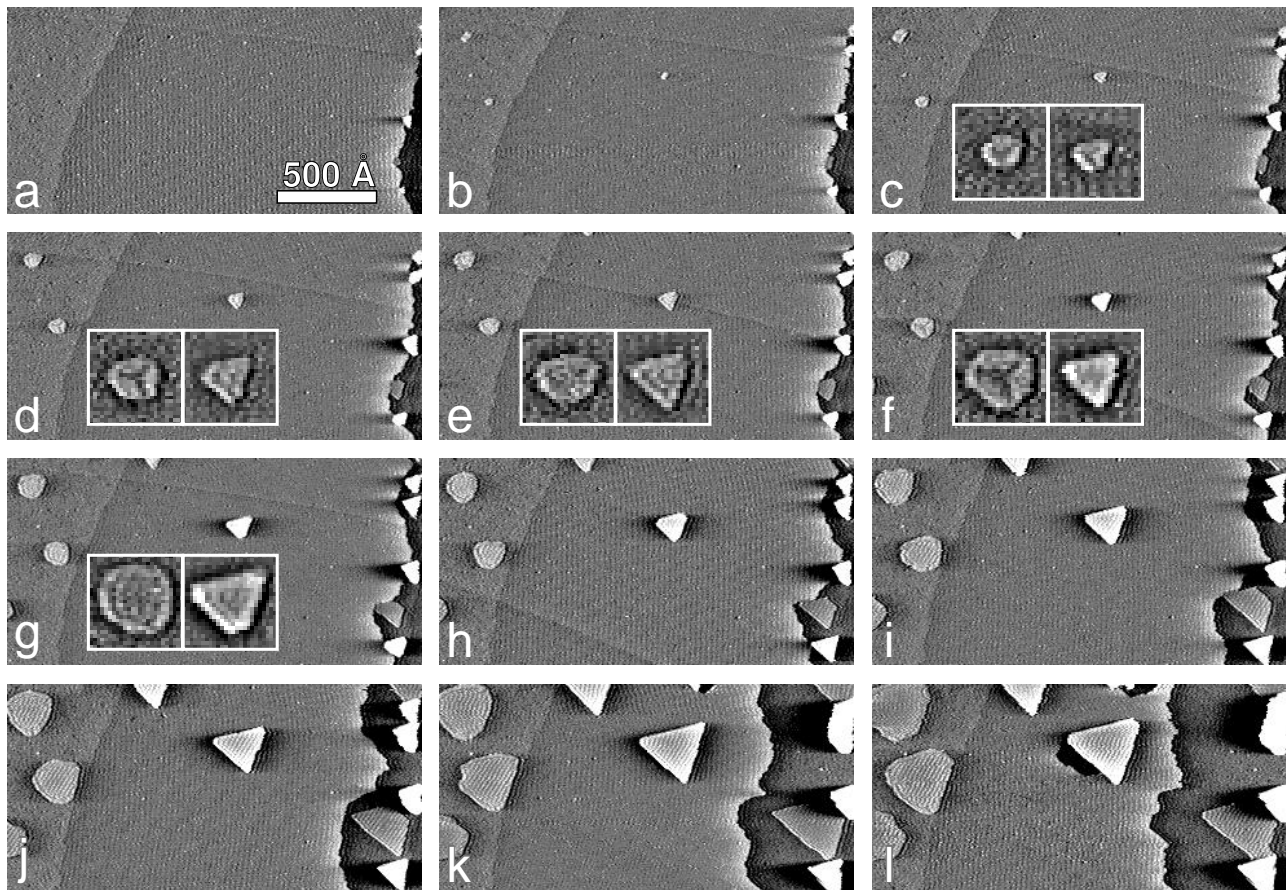


Bild 5.7: Nukleation und Transformation von Typ-S-Keimen auf idealem (7×7) -Substrat und eisen-terminierter Domäne im linken Bildviertel bei 459°C . Die Aufnahmezeitpunkte nach Depositionsbeginn in Vielfachen von 2:04 min sind: (a) 2; (b) 3; (c) 4; (d) 5; (e) 6; (f) 7; (g) 9; (h) 12; (i) 17; (j) 22; (k) 31; (l) 36. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 21 sec von der Oberfläche abgezogen. Die Bilder wurden zur besseren Darstellung mit einem Kantenfilter nach Köhler bearbeitet. Die Einsatzbilder zeigen Strukturtransformationen am Beispiel von zwei ausgewählten Inseln in größerem Maßstab. Es sind dies die rechte von zunächst zwei Inseln auf der eisen-terminierten Domäne und die zentrale Insel auf der (7×7) -Terrasse. Der Kontrast wurde hier mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter verstärkt.

licher *bridge bond*-Topologie überdeckt werden [Ben92]. Allgemein treten solche Ring-Cluster auf der Si(111)-Oberfläche für verschiedene Übergangsmetalle auf, so für die halbedlen Metalle (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ir), nicht aber für hitzebeständige Metalle (Ti, W) und Edelmetalle (Cu, Ag) [Par95a, Par95b].

Bild 5.7 zeigt eine Wachstumssequenz auf einer Oberfläche mit einem breiten Fe-terminierten Bereich im linken Bildausschnitt. Er liegt dekorierend vor einer Stufenkante, die sich selbst unmittelbar außerhalb des Bildausschnittes links befindet, und setzt sich im Kontrast von der dunkler erscheinenden (7×7) -Terrasse ab. Deutlich ist zu erkennen, daß die hier entstehenden beiden Keime, ein dritter Keim wächst später in den Bildausschnitt vor, ein gegenüber Typ-H- und Typ-I-Keimen andersartiges Wachstumsverhalten aufweisen. Es handelt sich auch in diesem Fall um Typ-S-Keime, die zunächst, wie deutlich zu erkennen ist, die bereits beschriebene

Sternstruktur ausbilden (c, d). Das jeweils linke Einsatzbild zeigt die auf dem Fe-terminierten Bereich am weitesten rechts liegende dieser Inseln in größerem Maßstab.

Das weitere Wachstum erfolgt in einer rundlichen Umrißform. Dabei wird die Höhe von +0.5 BL nicht verlassen (g-1). Obwohl es sich um vorstehende Silizidinseln handelt, kommt es im Gegensatz zu typischen Typ-H-Keimen, wie der Insel im Zentrum der (7×7)-Terrasse, lange Zeit nicht zu einer Grabenbildung. Die (1×1)-Volumenstruktur der Fe-terminierten Domäne wird auch hier gemäß des allgemeinen Prinzips nicht aufgelöst. Der Si-Bedarf muß vollständig durch Antransport aus fernerer Regionen, z.B. der vorgelagerten Si-Stufe, gedeckt werden, was auf der Fe-terminierten Oberfläche möglicherweise leichter erfolgen kann als auf (7×7). Deutlich ist zu sehen, daß das Wachstum der Inseln an die Fe-terminierte Struktur gebunden ist. Eine Expansion über die Begrenzung zum (7×7)-Substrat hinweg unterbleibt.

Ab einer bestimmten Größe kommt es zur Ausbildung einer charakteristischen Ringstruktur, die einen drastischen Umwandlungsprozeß darstellt. Bild 5.6 (c) zeigt eine entsprechende Insel aus einem anderen Experiment in größerem Maßstab. Die Insel ist in diesem Fall bei 532°C auf einer aufgeweiteten Fe-terminierten Domänengrenze nukleiert. In der Mitte der Insel kommt es zur Ausbildung einer (2×2)-rekonstruierten Silizidstruktur, die jetzt mit dem STM klar aufgelöst werden kann. Offensichtlich hat sich in diesem Bereich eine Phasentransformation vollzogen, bei der die Typ-S-Struktur in die bekannte Typ-H-Struktur umgewandelt wurde. Die ursprüngliche Sternstruktur des Typ-S-Keimes existiert nur noch in einem vorgelagerten, einrahmenden Randbereich. Charakteristisch ist aber weiterhin das Flächenwachstum mit unveränderter Niveauhöhe von +0.5 BL. Auch in Bild 5.4 sind entsprechende halbtransformierte Typ-S-Inseln aufzufinden. Allerdings ist ihr Vorkommen im Vergleich zu den beiden anderen Keimformen selten. Insgesamt liegen in dem gezeigten Scan-Ausschnitt nur drei solcher Inseln vor, die alle auf Domänengrenzen nukleiert sind; die größte ist markiert (I).

Die Umwandlung in die halbtransformierte Form stellt unter RDE-Bedingungen in der Regel einen irreversiblen Prozeß dar, der bei schnellerem Wachstum, wie in Bild 5.7, bereits nach einer Größe von $\sim 100 \text{ \AA}$ abgeschlossen ist. In einigen Fällen kann jedoch in der frühen Wachstumsphase auch eine kurzzeitige Rückumwandlung aus einer halbtransformierten Ringform in die Typ-S-Form beobachtet werden. Der rechte Keim auf der Fe-terminierten Domäne in Bild 5.7 zeigt ein entsprechendes instabiles Verhalten (d-f). Demgegenüber ist beim linken Keim in der oberen Ecke die Umwandlung im Auflösungsabstand der Bildsequenz echt irreversibel.

Das jeweils rechte Einsatzbild in Bild 5.7 zeigt den zentral auf der (7×7)-Terrasse liegenden Typ-H-Keim in größerem Maßstab. Deutlich ist zu sehen, daß in der frühen Wachstumsphase bei einer Höhe von +0.5 BL auch hier zunächst eine Typ-S-Form besteht (c). Erst anschließend geht der Typ-S-Keim über die Ausbildung der halbtransformierten Ringstruktur (d, e) in die definitive Form eines Typ-H-Keimes mit +1 BL Höhenniveau (f, g) über. Die genaue Analyse der Sequenz in Bild 5.17 zeigt, daß ebenfalls sämtliche Typ-H-Keime, die hier inhomogen auf den Stufenkanten nukleiert sind, anfänglich eine Typ-S-entsprechende Sternstruktur aufweisen und eine Höhe von +0.5 BL ausbilden. Der gleiche Sachverhalt gilt ebenso für alle inhomogen auf Domänengrenzen gewachsenen Typ-H-Keime, wie aus weiteren Messungen hervorgeht.

Offensichtlich liegen alle vorstehenden Inseln in ihrer initialen Nukleationsphase generell als

Typ-S-Keim vor. Dieser wandelt sich im weiteren Wachstumsprozeß dann allerdings bevorzugt in das bekannte Erscheinungsbild der Typ-H-Form um. Typ-S-Keime und deren halbtransformierte Übergangsstufen sind also auf einer idealen, ungestörten (7×7)-Rekonstruktion und auf kontaminationsfreien Domänengrenzen, wie sie in Bild 5.4 vorliegen, nur begrenzt stabil. Das Flächenwachstum einer vollständigen oder halbtransformierten Typ-S-Struktur ist an das Vorhandensein einer unrekonstruierten Oberfläche gebunden, wie sie bei Fe-Termination vorliegt oder durch Ätzabtrag einer Stufenkante erzeugt werden kann.

Liegen aufgeweitete Fe-terminierte Domänengrenzen vor, so existieren auf diesen fast ausschließlich halbtransformierte Typ-S-Inseln mit Flächenwachstum und +0.5 BL Höhe, siehe Bilder 5.29 und 5.32. Das Auftreten von Typ-H-Inseln ist auf die ungestörten (7×7)-Bereiche begrenzt. Die halbtransformierten Inseln neigen aufgrund ihrer erhöhten Keimdichte dazu, auf den Fe-terminierten Domänengrenzen zu Bändern zusammenzulaufen.

Das Wachstum halbtransformierter Inseln wird augenscheinlich durch erhöhte Substrattemperaturen unterstützt. Wie in Bild 5.6 (c) zu ersehen, können sie bei 532°C dann in ursprüngliche (7×7)-Bereiche vorwachsen, ohne in die Typ-H-Form vollständig umgewandelt zu werden. Allerdings werden sie durch die angrenzenden (7×7)-Zellen dann zunehmend in dreieckige Form gepreßt. Die geringere Beständigkeit zu tieferen Temperaturen hin zeigt sich bereits deutlich in Bild 5.32 (a). Hier geht auf den Fe-terminierten Domänengrenzen bei 390°C zunehmend eine Umwandlung in Typ-H-Inseln vonstatten. Die Ursache für die proportional mit der Temperatur ansteigende Beständigkeit von Typ-S-Strukturelementen liegt sicherlich in der tatsächlich zunehmenden Stabilität, möglicherweise aufgrund einer Abnahme der Gitterfehlpassung, begründet. Es wäre aber auch denkbar, daß die zunehmende Dynamik des Domänengrenzenverlaufes bei höheren Temperaturen und das dadurch mögliche Verschieben der Fe-terminierten Unterlage zumindest einen fördernden Einfluß hat.

Auch bei der CVD mittels $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [Dor99] wurde das Wachstum von Typ-S-Strukturen beobachtet. Übereinstimmend mit den vorliegenden, bis 560°C ermittelten MBE-Daten ist das Auftreten vollständig untransformierter Inseln unterhalb von 550°C selten und an das Vorhandensein einer ungeordneten Unterlage gebunden. Große Typ-S-Inseln wurden mittels CVD bei höheren Temperaturen von 600°C gewachsen. Ihr Anteil kann in bezug auf die Gesamtzahl aller Inseln dann bis zu einem Drittel betragen. Auch im Zusammenhang mit der SPE, siehe Abschnitt 5.3.2, bestätigt sich das beschriebene temperaturabhängige Verhalten. Hier treten reine Typ-S-Inseln nach einem Temperschritt bei 685°C auf. Diese können dann Größen von über $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ annehmen.

Rücklaufende Phasenübergänge von einer halbtransformierten in eine reine Typ-S-Form konnten mittels CVD [Dor99] gezielt durch Angebot von Si_2H_6 bei 500°C hervorgerufen werden. Es wurde hieraus gefolgert, daß die Typ-S-Struktur gegenüber dem Typ-H-Silizid Si-reicher ist. Wegen des parallel zur Umwandlung ablaufenden Wachstums einer höheren Typ-H-Lage wurde im Gegenzug eine Fe-Freisetzung und damit ein niedrigerer Fe-Anteil im Typ-S-Silizid angenommen. An dieser Stelle muß angemerkt werden, daß diese einfache Interpretation im Widerspruch zu späteren Stöchiometrieuntersuchungen der vorliegenden Arbeit steht, und folglich die Frage zu stellen ist, ob der beschriebenen Phasenumwandlung nicht kompliziertere Prozesse zugrunde liegen. Zu diskutieren wären Ätzprozesse des Wasserstoffs aus dem Trägergas und die

Mobilisierung von zuvor gebundenem Eisen aus geätzten bzw. ungeordneten Substratbereichen. Hiermit wäre zumindest das fortdauernde Typ-H-Wachstum nach Beendigung der Phasentransformation in [Dor99] erklärbar. Der umgekehrte Fall des Phasenüberganges, die Umwandlung einer bei 600°C gewachsenen reinen Typ-S-Insel in eine halbtransformierte Form, wird bei der CVD [Dor99] durch fortgesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Angebot bei 500°C erreicht. Eine Schlußfolgerung hinsichtlich der Silizidstruktur kann aus dieser Umwandlung nicht gezogen werden, da ein solches Experiment lediglich den Übergang zu einer niedrigeren Wachstumstemperatur darstellt, bei der großflächige Typ-S-Strukturen allgemein instabil werden und das Bestreben haben, sich in die Typ-H-Form umzuwandeln. Sowohl Eisen als auch durch Ätzabtrag mobilisiertes Silizium könnte in die Insel eingelagert werden.

Die vorliegenden MBE-Experimente zeigen, daß halbtransformierte Inseln, die auf aufgeweiteten Domänengrenzen nukleiert sind, gegenüber typischen Typ-H-Inseln auf der (7×7) -Domäne über einen deutlich längeren Zeitraum keine Gräben ausbilden. Im Falle einer schließlich doch auftretenden Grabenbildung erfolgt im freigelegten Bereich die Bildung einer Dreiecksform mit geradlinigem Kantenverlauf. Dabei wird in diesem Bereich der nebulöse Typ-S-Rand komplett mit der im Inselzentrum bereits bestehenden (2×2) -Rekonstruktion aufgefüllt, so daß eine vollständige Umwandlung erzwungen wird. Auch hier zeigt sich erneut, daß das Weiterbestehen der Typ-S-Struktur an die Existenz eines gestörten, vorgelagerten Substratbereiches gebunden ist. Wird dieser abgetragen, so verschwindet ebenfalls der Typ-S-Rand.

Das Tiefenprofil von Typ-S-Keimen ist unklar. Prinzipiell wäre es denkbar, daß Typ-S-Keime bzw. halbtransformierte Keime auf geätzten oder Fe-terminierten Bezirken als nur 0.5 BL dicker Film auf der (1×1) -Unterlage wachsen. Auch die behinderte Expansion auf angrenzende (7×7) -Bereiche spräche dafür. Auf der anderen Seite lassen stöchiometrische Untersuchungen im Zusammenhang mit der SPE, siehe Abschnitt 5.3.8, eine 0.5 BL dicke Schicht eher unwahrscheinlich erscheinen, da das Typ-S-Silizid in diesem Fall fast ausschließlich aus Eisen bestehen würde und die leicht ablaufenden, reversiblen Phasentransformationen zwischen Typ-S und Typ-H aufgrund völlig unterschiedlicher Struktur nur schwer erklärbar wären. In bezug auf RDE-Experimente ist es daher durchaus wahrscheinlich, daß zumindest die auf ungestörten (7×7) -Domänen ausgebildeten primären Typ-S-Keime ebenfalls auf der zweitobersten Si-Bilage fußen und somit unter Berücksichtigung des allgemein beobachteten Höhenniveaus von etwa +0.5 BL eine Filmdicke von rund 1.5 BL aufweisen.

Unter Einbeziehung der Tatsache, daß bei Annahme einer Filmdicke von 1.5 BL Typ-S-Keime gegenüber Typ-H-Keimen einen um etwa die Hälfte geringeren Si-Anteil aufweisen, bei nahezu unverändertem Fe-Anteil, siehe Abschnitte 5.2.4, 5.2.5, 5.3.7 und 5.3.8, könnte ein mögliches Modell für den in Bild 5.7 dokumentierten Prozeß der initialen Phasenumwandlung von Typ-S nach Typ-H im Anschluß an die Nukleation auf ungestörten (7×7) -Domänen wie folgt aussehen: Nach dem Angriff und der Auflösung der (7×7) -Zellen der obersten Si-Bilage bildet sich augenblicklich eine 3 ML dicke Silizidstruktur, die bis auf die zweitoberste Si-Bilage herunterreicht. Die zunächst geringe Zahl frei verfügbarer Si-Atome führt zu einem relativen Si-Mangel und zur Ausbildung der Si-ärmeren Typ-S-Form. Erst mit fortdauerndem Angebot von durch Ätzabtrag freigesetzten Si-Atomen wird weiteres Silizium in den Typ-S-Keim eingelagert, so daß dieser die halbtransformierte und schließlich die definitive Typ-H-Form annimmt.

Oberflächenstrukturen

Typ-I-, Typ-H- und halbtransformierte Typ-S-Inseln bilden auf ihrer Oberfläche eine (2×2)-Rekonstruktion aus. Da diese für γ -FeSi₂ und CsCl-Fe_{1-x}Si charakteristisch ist, kann die innere Struktur der Inseln diesen oberflächenstabilisierten Phasen prinzipiell zugeschrieben werden. Die (2×2)-Rekonstruktion ist zum Substrat kohärent und zeigt somit das Vorliegen einer lateral angepaßten Gitterkonstante an. Bei der spannungsabhängigen Untersuchung zeigen sich bei den verschiedenen Inseltypen charakteristische übergeordnete Strukturierungen der Si-Adatome, wodurch eine präzisere Zuordnung zu der einen oder anderen Oberflächenphase möglich erscheint.

Bild 5.8 zeigt unbesetzte (a, b) und besetzte (c, d) elektronische Zustände einer Typ-I-Insel in Abhängigkeit der Biasspannung. Während bei negativen Spannungen die (2×2)-Rekonstruktion einheitlich erscheint (c, d), so zeigt sich hingegen bei positiven Werten eine Musterung der Adatome. Diese prägt sich am deutlichsten bei niedrigen Spannungswerten um +0.5 V aus, siehe (a). Die unbesetzten Zustände der Si-Adatome bilden hierbei ein Liniennetzwerk aus alternierend helleren und dunkleren Atomreihen. Die Orientierung der abwechselnd hellen und dunklen Reihen bildet drei, um jeweils 120° gedrehte Rotationsdomänen aus, die innerhalb einer Insel fließend ineinander übergehen. Die Linienverläufe stimmen dabei mit den Begrenzungen von (7×7)-Halbzellen ohne Stapelfehler bzw. den Kanten der dreieckigen Typ-H-Inseln überein. Entlang einer dunklen Adatomreihe wechseln sich wiederum, wie aus weiteren Messungen der Bilder 5.42 (a) und 5.48 (b) deutlicher hervorgeht, dunkle Adatome mit hellem Vorhof und dunkle Adatome mit zusätzlich abgedunkeltem Vorhof alternierend ab. Bezüglich dieser zweiten übergeordneten Struktur weisen alle benachbarten dunklen Reihen die gleiche Phasenlage auf. Differenziert betrachtet liegt demnach eine c(8×4)-Überstruktur vor.

Die Ursache für das Adatommuster ist in der inneren Struktur des Silizides zu suchen. So kann

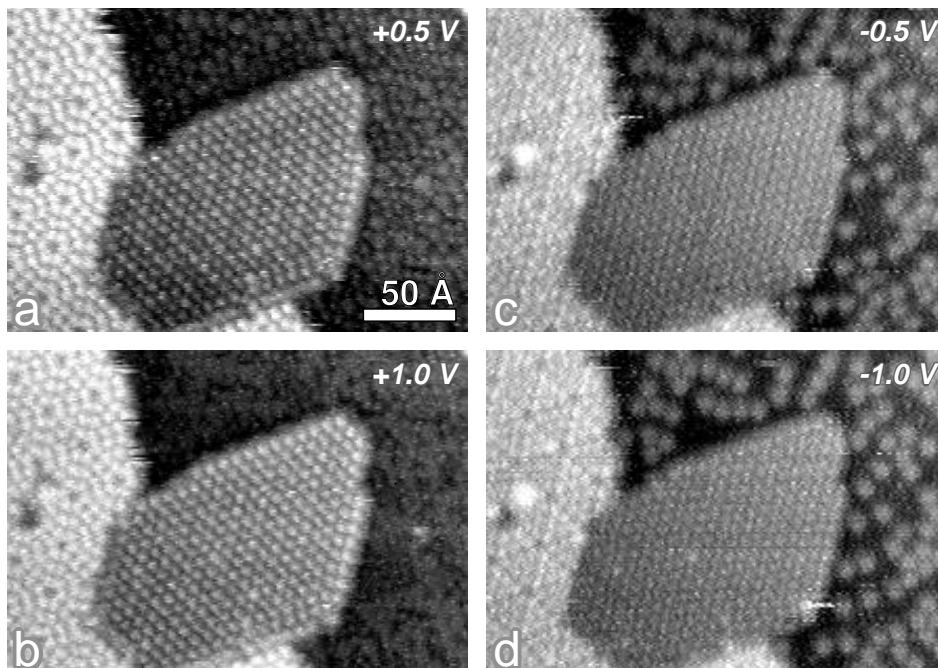


Bild 5.8: Typ-I-Insel bei positiven und negativen Biasspannungen: (a) +0.5 V; (b) +1 V; (c) -0.5 V; (d) -1 V. Die unbesetzten Zustände zeigen in (a) eine deutliche Strukturierung der (2×2)-Rekonstruktion in Form eines Liniennetzes aus helleren und dunkleren Adatomreihen. Die Bilder wurden während des Annealens bei 440°C im Abstand von 56sec aufgenommen.

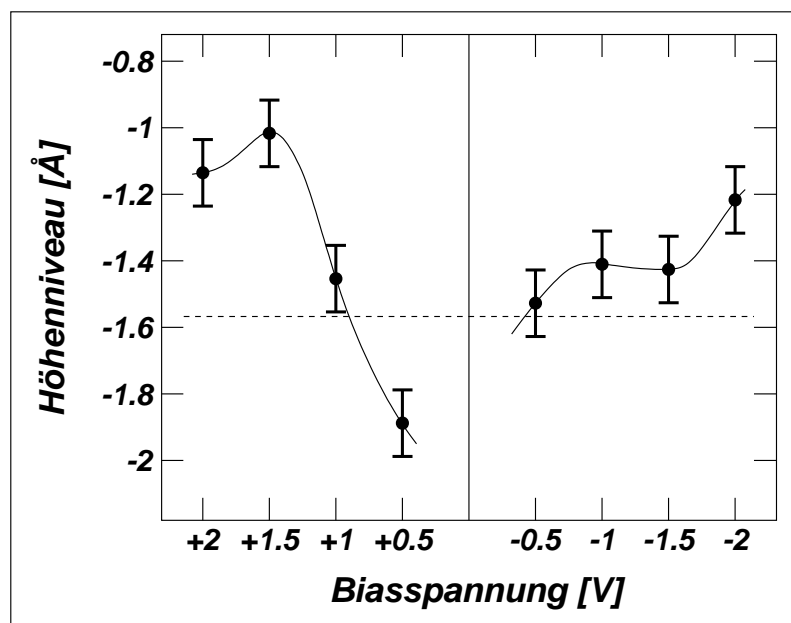


Bild 5.9: Höhenniveau von Typ-I-Keimen in Abhängigkeit der Biasspannung. Die Werte beziehen sich auf das Niveau der (7×7) -Substrat-einfassung und ergeben sich aus der Mittelung über größere Areale der (7×7) - und (2×2) -Rekonstruktion. Die gestrichelte Linie markiert die Niveauabsenkung um die rechnerische Hälfte einer Si(111)-Bilage mit 3.135 Å Dicke.

vermutet werden, daß die unterschiedliche Abdunkelung der Adatome durch eine periodische Anordnung von unter der (111)-Oberfläche liegenden Fe-Atomen hervorgerufen wird. Damit wäre die Zuordnung zur γ -FeSi₂-Phase unwahrscheinlich, bei der homogen gefüllte (111)-Fe-Ebenen vorliegen. In Anbetracht der Tatsache, daß das Typ-I-Silizid mit großer Wahrscheinlichkeit nur als einlagiger Film vorkommt, siehe auch Abschnitt 5.3.5, erscheint es aber fraglich, ob überhaupt ein Vergleich mit einer 3-dimensionalen Struktur vorgenommen werden sollte. Eher handelt es sich um eine 2-dimensionale Extremform einer oberflächenstabilisierten, kubischen Phase, deren genaue Atomanordnung bisher nicht identifiziert wurde.

Das exakte Höhenniveau der (2×2) -Oberfläche von Typ-I-Inseln bezüglich des (7×7) -Substrates ist abhängig von der gewählten Biasspannung. Bild 5.9 zeigt den entsprechenden Verlauf im Intervall +2 V bis -2 V. Wegen der deutlichen Schwankung läßt sich das geometrische Höhenniveau der (2×2) -Adatome nicht absolut festlegen. Das Niveau kann, ausgehend von der elektronischen Struktur, allenfalls durch den Mittelwert über verschiedene Biasspannungen abgeschätzt werden. Hierbei ergibt sich ein Wert von etwa -1.4 \AA , der in der Nähe der rechnerischen Hälfte der Dicke einer Si(111)-Bilage bei einem Niveau von $-(0.5 \times 3.135 \text{ \AA}) \approx -1.57 \text{ \AA}$ liegt. Da aus Anschauungsgründen das Höhenniveau von Silizidoberflächen allgemein in Vielfachen von Si(111)-Bilagen angegeben werden soll, wird für die Typ-I-Inseln ein Wert von -0.5 BL festgesetzt, siehe Bild 5.4 (b). Bei Annahme einer 0.5 BL starken Schicht kann davon ausgegangen werden, daß sich das Silizid, abgesehen von Fe-Atomen, aus einer Einfachlage von Si-Atomen plus aufgelagerten Adatomen zusammensetzt. Die ermittelte hohe Atomdichte, siehe Abschnitt 5.3.6, kann mit zusätzlichen, direkt am Interface eingebauten Atomen erklärt werden.

Typ-H- und halbtransformierte Typ-S-Inseln weisen auf der (2×2) -Rekonstruktion ebenfalls ein sekundäres Muster auf. Allerdings ist dieses deutlich von dem der Typ-I-Inseln zu unterscheiden. Bild 5.10 zeigt unbesetzte (a) und besetzte (b) elektronische Zustände einer entsprechenden, vom (7×7) -Niveau aus +1 BL hohen Typ-H-Insel bei 440°C. Es tritt ein diffuses, ungeordnetes Netz aus helleren und dunkleren Adatomketten auf, das sich über einen weiten Spannungs-

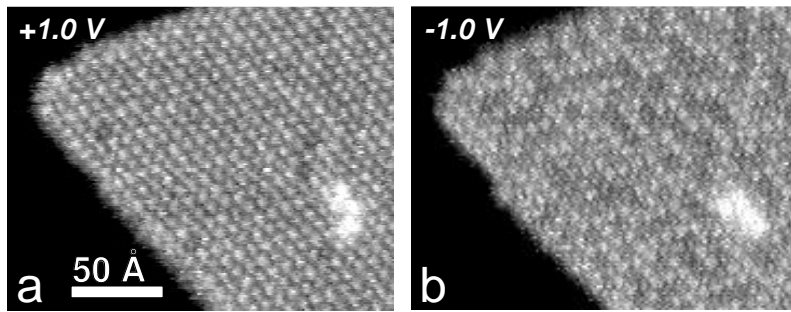


Bild 5.10: Typ-H-Insel bei positiver und negativer Biasspannung: (a) +1 V; (b) -1 V. Die besetzten Zustände zeigen deutlich eine Strukturierung der (2×2)-Rekonstruktion. Die Bilder wurden während des Annealens bei 440°C aufgenommen.

bereich ausprägt. Das Maximum liegt bei etwa -1 V. Aufnahmen bei RT, siehe Bild 5.44 im SPE-Abschnitt, zeigen das Muster auch bei positiven Spannungen sehr deutlich.

Spannungsabhängigkeit und Muster stimmen gut mit STM-Ergebnissen von CsCl-Fe_{1-x}Si-Filmen überein [Sir93a], so daß die Zuordnung des Typ-H-Silizides zu dieser Phase naheliegend erscheint. Die zufällige Verteilung heller und dunklerer Adatome kann als Unordnung in der tieferen Region der Oberfläche gedeutet werden, so daß hier im Gegensatz zu Typ-I eine statistische Nichtbesetzung von Fe-Plätzen im Fe-Subgitter und somit eine CsCl-Defektstruktur angenommen werden kann. STM-Messungen mittels Template-Technik hergestellter Fe_{0.5}Si-Filme zeigen einen Übergang von dieser Unordnung in eine einheitliche Struktur, bei der auch die besetzten Zustände nur gleichmäßig helle Adatome erkennen lassen [Kän93]. Der Übergang wird beim Tempern durch Heraufsetzen der Temperatur auf über 550°C erreicht und stellt den Ordnungsprozeß der Fe-Atome in alternierenden (111)-Ebenen und somit die Umbildung zu γ -FeSi₂ dar.

Weiterhin grenzt sich die Typ-H-Struktur in ihrem thermischen Verhalten gegenüber Typ-I-Inseln ab. Während die Typ-I-Struktur bei 440°C statisch verbleibt, wie die vollständige Sequenz zu Bild 5.8 zeigt, so unterliegt das Typ-H-Muster während des Annealens bei dieser Temperatur ständigen Veränderungen. Die Bewegung des Typ-H-Musters kann als Mobilität der statistisch verteilten Fe-Atome verstanden werden, die in den Fehlstellen des Fe-Subgitters springen. Erst bei niedrigeren Temperaturen erfolgt ein Einfrieren der Typ-H-Struktur, so liegt beispielsweise bei RT in Bild 5.44 das Muster statisch vor, wie die vollständige Sequenz zeigt. Die in den beiden gezeigten Teilbildern (a, b) erkennbaren Unterschiede sind ausschließlich Folge der variierten Biasspannung.

Die Beurteilung der elektronischen Struktur aus STM-Bildern wurde in [Vaz92b] diskutiert. Da besetzte und unbesetzte Zustände an den gleichen Adatomen auftreten, folgt, daß hier metallische Zustände vorliegen. Andererseits deutet die spannungsabhängige Helligkeit auf halbleitende Eigenschaften hin. Spannungsabhängige STM-Bilder werden nämlich generell für Halbleiter gefunden [Ned90]. Aufgrund der STM-Bilder alleine kann folglich nicht eindeutig geklärt werden, ob die vorliegenden Silizide metallisch oder halbleitend sind. Andere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die pseudomorphen Phasen tatsächlich metallisch sind, siehe Abschnitt 5.1.2.

Für Typ-S-Inseln konnte bei erhöhter Temperatur in den vorliegenden Messungen keine Oberflächenstruktur aufgelöst werden. In eingefrorenem Zustand bei RT zeigt die Oberfläche demgegenüber ein detailreicheres Bild, siehe Bild 5.6 (b). Neben diffus verteilten, nicht mobilen Adato-

men erscheint eine ungeordnete, auf kleiner Skala pseudohexagonale Rekonstruktion. Charakteristisch ist insbesondere die Ausbildung von Kettenstrukturen, die bezüglich der $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung der sternförmigen Domänengrenze eine Verkipfung von $10 \pm 2^\circ$ aufweisen.

In CVD-Experimenten mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zeigte sich die Oberfläche in gleicher Weise [Dor99]. Aufgrund der Übereinstimmung kann ausgeschlossen werden, daß die Struktur bei CVD durch Bestandteile des Trägergases (dissoziierte CO-Gruppen) hervorgerufen wird. Die unmittelbaren Ergebnisse aus den CVD-Experimenten sollten somit allgemeine Gültigkeit besitzen. Demnach tritt die Rekonstruktion bei einer Biasspannung von -1 V in der Regel am deutlichsten hervor. Ausgehend von Fourieranalyse zeigt die einseitig gestreckte, pseudohexagonale Rekonstruktion eine Drehung um 30° gegen das Si-Gitter.

Die Zuordnung der Typ-S-Struktur zu einer der bekannten Silizidphasen wurde in der Literatur uneinheitlich vorgenommen. Obwohl die Struktur nur mit einer maximalen Filmdicke von 1.5 BL zu beobachten ist, wird wegen der starken Störung und des Abweichens von der Dreizähligkeit allgemein jedoch von einer Volumenphase ausgegangen. Manassen et al. [Man00] legen die $\beta\text{-FeSi}_2(101)$ -Oberfläche zugrunde. Unter Entwicklung eines passenden Adatommodelles wurde demgegenüber von Kohstall und Dorna [Koh97, Dor99] für Typ-S-Inseln ein unterstöchiometrischer $\alpha\text{-FeSi}_2(112)$ -Film angenommen, der zur Minimierung von Verspannungen in der beobachteten 3-Domänen-Struktur wachsen soll. Daß es sich um ein Silizid mit einem geringeren Fe-Anteil handelt, der unter dem von Typ-H-Inseln liegt, wurde aus den weiter vorne geschilderten Umwandlungsexperimenten geschlossen. Untersuchungen in Abschnitt 5.3.8 der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die Stöchiometrie des Typ-S-Silizides nahe 1.12:1 liegt, so daß die Zuordnung zu $\alpha\text{-FeSi}_2$ oder $\beta\text{-FeSi}_2$ weniger passend erscheint. Von der Stöchiometrie-seite her ist eher ein stark gestörtes $\epsilon\text{-FeSi}$ in Betracht zu ziehen. Weitere Untersuchungen wären in bezug auf eine abschließende Strukturfestlegung wünschenswert. Beispielsweise könnte durch die Bestimmung einer lokalen, auf Typ-S-Inseln vorliegenden Bandlücke im Rahmen von STS-Untersuchungen (*Scanning Tunneling Spectroscopy*), wie in [Rau93] durchgeführt, das halbleitende $\beta\text{-FeSi}_2$ direkt nachgewiesen werden.

Durch Ätzen des (7×7) -Substrates werden darunterliegende Si-Bilagen freigelegt. In Bild 5.8 ist jeweils rechts und oben der Ausschnitt eines solchen Grabens zu erkennen. Die Oberfläche bleibt hier unrekonstruiert, da die Ausbildung der (7×7) -Rekonstruktion erst bei höheren Tempera-

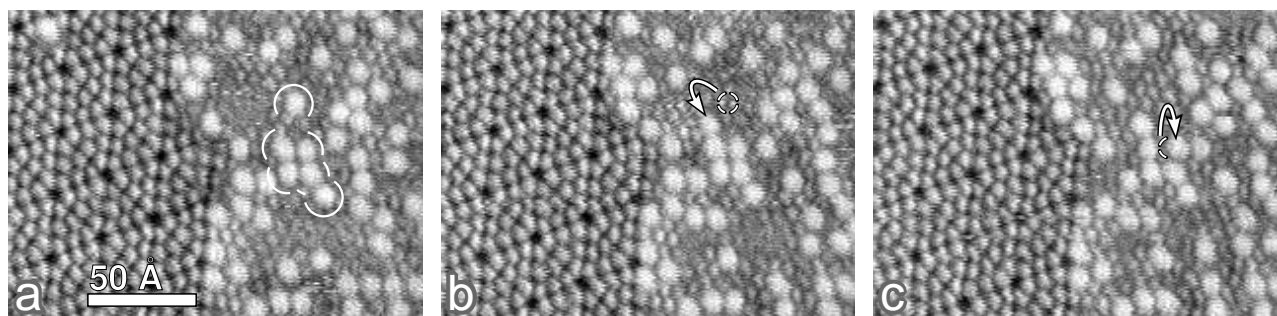


Bild 5.11: Diffusionsbewegungen von Adatomen auf geätzten Substratbereichen bei 465°C . Die Veränderung einer zentralen Gruppe aus sechs Adatomen ist durch Pfeile markiert. Der Zeitabstand zwischen den einzelnen Bildern beträgt 34 sec. Biasspannung $+0.5$ V.

turen erfolgt. Es kommen statistisch verteilte Si-Adatome vor, die bei negativen Spannungen deutlich hervortreten. Bei positiven Spannungen, insbesondere um +0.5 V, werden auch die unbesetzten *dangling bond*-Zustände der Si(111)-Fläche abgebildet, und die Adatome können schwerer identifiziert werden. Die Dichte der Adatome variiert lokal. Pro (7×7)-Einheitszellenfläche schwankt die Anzahl zwischen 2.6 und 3.4 Atomen. Für die spätere Aufstellung der Si-Bilanzen wird ein mittlerer Wert von 3 Atomen pro (7×7)-Zellenfläche zugrunde gelegt. Die Adatome der geätzten Flächen sind während des Annealens mobil. Bild 5.11 zeigt hierzu eine Sequenz kurz nacheinander aufgenommener Bilder bei 465°C.

5.2.2 Keimformen im Temperaturbereich 235 - 350°C

Bild 5.12 zeigt ein RDE-Experiment bei 350°C in der Übersicht. Die Präparation erfolgte auf einem Substrat, das etwa zu einem Viertel mit Fe-terminierten Domänen überzogen ist. Diese liegen als schmale Bänder vor den ursprünglichen Stufenkanten und als größere dreieckige Bereiche auf den Terrassen vor. Die Aufnahme erlaubt auf diese Weise sowohl die Beschreibung des Nukleationsverhaltens auf dem reinen (7×7)-Substrat als auch die Beurteilung des modifizierenden Einflusses einer primären Fe-Termination.

Auf der idealen (7×7)-Fläche treten auch hier die bekannten dreieckigen Typ-H-Keime mit Grabenstruktur auf (A). Die Ausbildung der Gräben unterscheidet sich allerdings gegenüber höheren Temperaturen in der Weise, daß sie bereits in einer frühen Phase einen großen Teil der Inseln umfassen, auch wenn dieses manchmal nur durch einen wenige Ångström breiten Kanal erfolgt. Es setzt daher frühzeitig bei noch kleinem Inselgrundriß ein verstärktes Höhenwachstum ein. Die Komplettierung von begonnenen Lagen geht auf der anderen Seite sehr langsam vonstatten, so daß nach dem Abbruch der Deposition Inseln mit halb aufgefüllten Lagen zurückbleiben. In Bild 5.4, bei 459°C, treten demgegenüber keinerlei halbkomplettierte Lagen auf, da bei höheren Temperaturen das Lagenwachstum zunehmend schubweise erfolgt.

Typ-I-Keime können in der reinen Form, wie sie bei höherer Temperatur vorkommt, jetzt nicht mehr beobachtet werden. Es treten an ihrer Stelle Zwitter-Keime (B1 - B5) auf. Diese setzen sich aus implantierten Silizidbereichen vom Typ-I und zusätzlich auch höherwachsenden Anteilen zusammen. Letztere liegen vom Niveau her, wie von normalen Typ-H-Keimen bekannt, oberhalb des (7×7)-Substrates. Es können sich ausnahmsweise aber auch Silizidflächen ausbilden, deren Oberfläche auf Höhe des Substrates liegt (B2), siehe auch Insel (D) in Bild 5.16. Bei den Zwitter-Keimen treten oftmals auch Gräben auf (B1, B5).

Bild 5.13 zeigt neben einer Typ-H-Insel das Wachstum eines Zwitter-Keimes mit hoher Ortsauflösung. Offensichtlich ist die laterale Ausweitung des hochwachsenden Inselteiles auf implantierte Inselbereiche hin energetisch ungünstig. Ein einfaches Überwachsen, wie es im Falle der Koaleszenz von Typ-H und Typ-I bei höheren Temperaturen auftritt, siehe Bild 5.19, findet so gut wie nicht statt, so daß der hochwachsende Teil in der Regel in der Ausbildung eines dreieckigen Inselgrundrisses behindert wird. Oftmals bilden sich wie bei Insel (B5) in Bild 5.12 bandartige, hochwachsende Inselbereiche.

Ursache für das Auftreten von Zwitter-Keimen ist möglicherweise die Tatsache, daß mit sin-

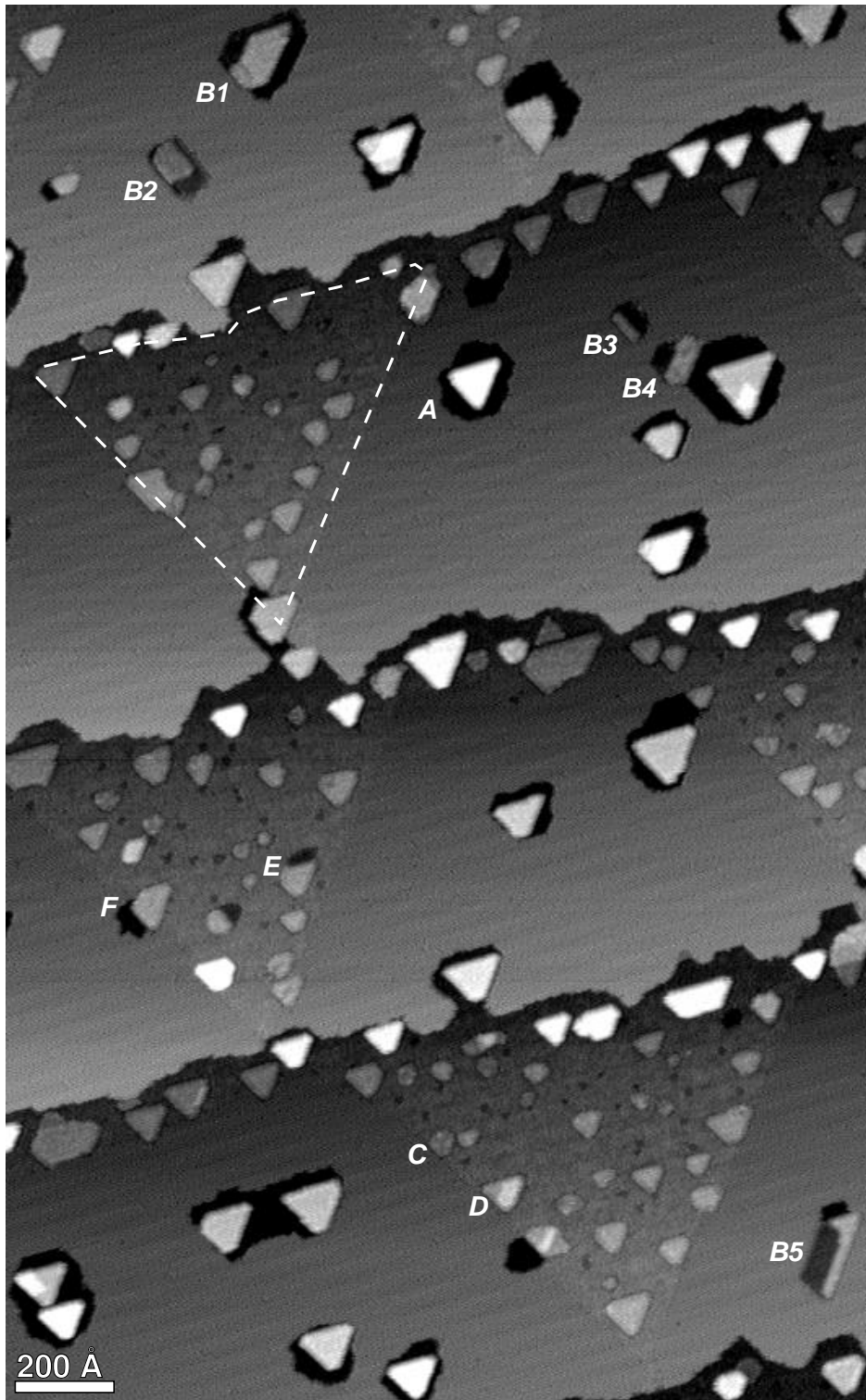


Bild 5.12: RDE-Keimformen bei 350°C. Die Aufdampfzeit für die Eisendeposition betrug etwa 30 min. Das Bild wurde anschließend während des Annealens aufgenommen. Das Substrat ist zu etwa einem Viertel mit eiseterminierten Domänen überzogen, auf denen ein deutlich anderes Nukleationsverhalten vorherrscht. Der Umriß einer solchen Domäne ist exemplarisch eingezeichnet. Mit den Buchstaben (A-F) werden charakteristische Keimformen bezeichnet, siehe Text. Die Biasspannung beträgt +1.5 V.

kender Temperatur der Abtransport von Si-Atomen aufgrund erschwerter Diffusion nicht mehr so leicht möglich ist. Die durch das implantierte Wachstum frei gewordenen, überschüssigen Si-Atome könnten sich im Randbereich des Typ-I-Keimes anhäufen und schließlich die Nukleation eines vergesellschafteten Typ-H-Keimes erzwingen.

Wie Bild 5.12 zeigt, haben Fe-terminierte Domänen auch bei 350°C einen erheblichen Einfluß

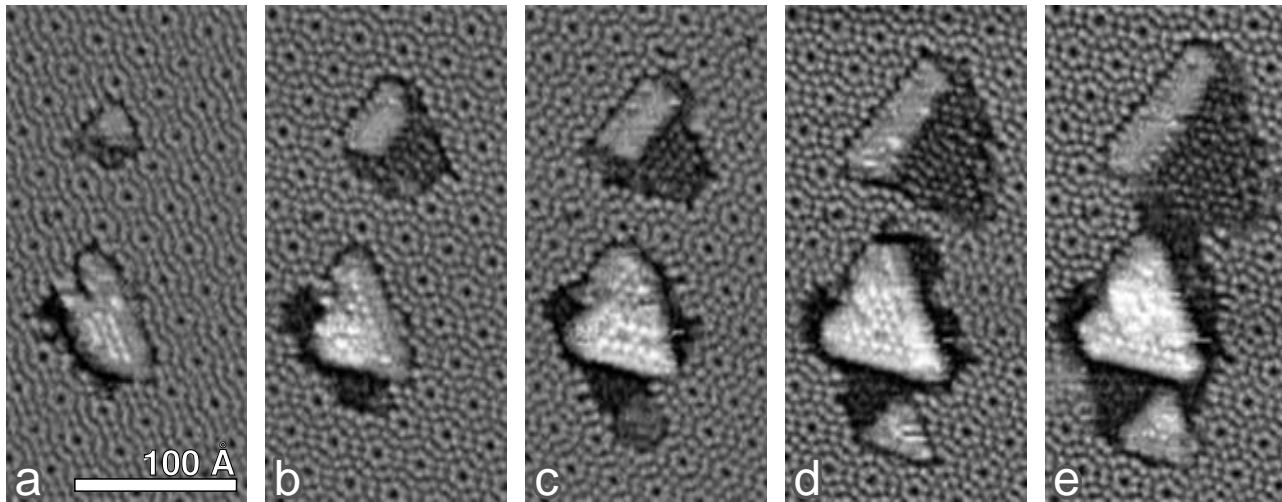


Bild 5.13: Wachstum von Zwitter- und Typ-H-Keim bei 325°C. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:21 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 13; (b) 25; (c) 31; (d) 42; (e) 55. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 24 sec von der Oberfläche abgezogen. Zur besseren Darstellung der Oberflächenrekonstruktionen wurde der Kontrast mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter angehoben.

auf das Inselwachstum. Die Nukleationsdichte ist stark erhöht, so daß die Inseln hier vergleichsweise kleine Grundrißflächen aufweisen. Mögliche Ursachen der erhöhten Nukleationsdichte ist entweder eine für Fe-Atome erniedrigte Beweglichkeit auf den Fe-terminierten Flächen oder eine kleinere kritische Keimgröße, die aufgrund der fehlenden Notwendigkeit, die (7×7)-Rekonstruktion aufzubrechen, denkbar wäre. Die kleinsten Keime zeigen auch in diesem Temperaturbereich die Sternform idealer Typ-S-Keime (C), die sich mit wachsender Größe in (2×2)-rekonstruierte Inseln transformieren. Die zeitlich langandauernde Existenz von halbtransformierten Übergangsformen, d.h. Inseln mit breitem nebulösen Rand aus ursprünglicher Sternstruktur und rundlichem Wachstum, wird hier allerdings nicht beobachtet. Stattdessen bilden die Inseln eine Dreiecksform aus und beginnen auch mit dem Wachstum höherer Lagen (D). Dies zeigt erneut, daß die Stabilität der Typ-S-Struktur zu niedrigen Temperaturen hin abnimmt.

Die Bildung von Gräben auf der (1×1)-Struktur der Fe-terminierten Domäne ist wie bei höheren Temperaturen unterdrückt. Wenn ein Aufbrechen der Struktur erfolgt, dann nur durch die Bildung eines Typ-I-Bereiches (E). In entsprechender Weise bilden Inseln, die an den Domänenrand grenzen, primär nur zur (7×7)-Oberfläche hin Gräben aus (F). Dies verdeutlicht, daß die Fe-terminierte (1×1)-Struktur gegenüber (7×7) stabiler ist. Die Versorgung mit Si-Atomen muß auf den Fe-terminierten Domänen wieder durch Antransport aus fernerer Bereichen, wie Stufenkanten und Typ-H-Gräben, erfolgen, was eine ausreichende Diffusion voraussetzt. Daraus folgt, daß auch bei 350°C auf der (7×7)-Terrasse ein System aus Typ-H-Insel mit zugehörigem Graben bezüglich des Si-Umsatzes nicht als geschlossen angesehen werden kann.

Mit weiter fallender Temperatur in Richtung 235°C nehmen Typ-H-Inseln zunehmend irreguläre Grundrißflächen mit Abweichungen von der Dreiecksgestalt an. Auf der Oberfläche der Inseln bildet sich die (2×2)-Rekonstruktion nur noch lokal in kleinen Einheiten perfekt aus. Demzufolge treten Adatomfehlstellen und Phasenversetzungen innerhalb der Periodizität auf.

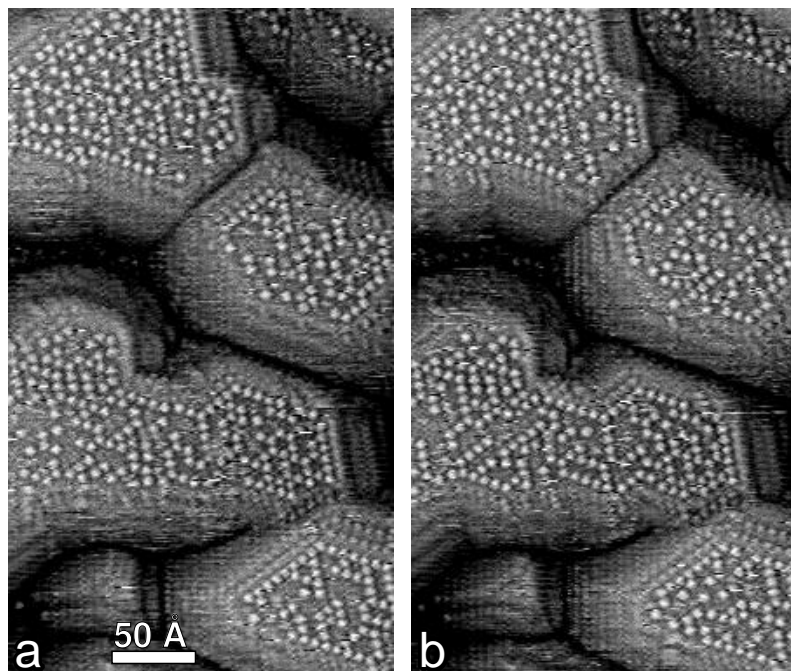


Bild 5.14: Silizidinseln einer höheren Eisenbedeckung von $4 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$, gewachsen bei 235°C während einer Präparationszeit von 1:46 h. Es zeigt sich eine unvollständige, defektreiche (2×2) -Rekonstruktion mit mobilen Adatomen. Die Bilder entstanden während des weiteren Annealens im Abstand von 2:29 min. Die Biasspannung beträgt $+1.5 \text{ V}$. Zur besseren Darstellung des Tiefenprofils wurde ein 2D statistisch differenzierender Filter angewendet.

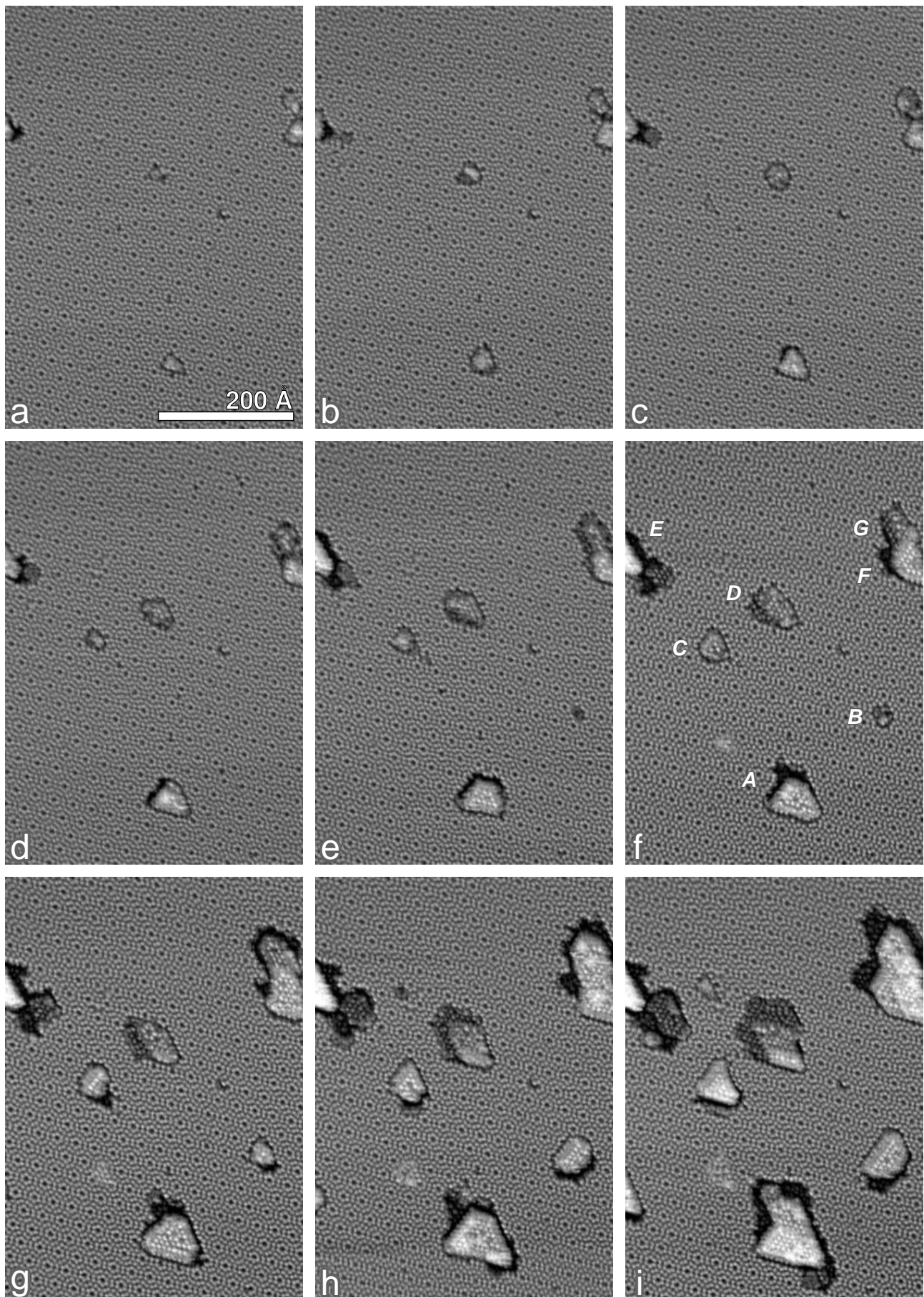
Mit wachsender Bedeckung kommt aufgrund behinderter Si-Diffusion zunehmend ein Si-Mangel hinzu, so daß die Rekonstruktion an Si-Adatomen verarmt.

Bild 5.14 zeigt eine entsprechende Topographie. Die (2×2) -Rekonstruktion ist unvollständig und aufgrund von Phasenversetzungen nur lokal erkennbar. Wie die zeitliche Auflösung zeigt, sind die freistehenden Si-Adatome nicht fest gebunden, sondern können ihre Position auf der (1×1) -Periodizität des Silizides leicht verändern. Es erscheint naheliegend, die gefundene Struktur mit der im Zusammenhang mit SPE unterhalb $\sim 320^\circ\text{C}$ auftretenden (1×1) -Rekonstruktion der $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ -Phase gleichzusetzen, siehe Abschnitt 5.1.2. Hierbei sollte es sich also um eine Silizidoberfläche handeln, die ohne oder nur mit einzelnen Si-Adatomen besetzt ist und dementsprechend die (1×1) -Periodizität trägt. Die aus Photoemissionsmessungen abgeleitete höhere Fe-Menge bzw. Fe-Termination [Hin97] ist in diesem Sinne leicht verständlich.

5.2.3 Nukleation, Lagenwachstum, Koaleszenz

Bild 5.16 zeigt die Nukleationsphase bei 290°C auf atomarer Skala und mit hoher zeitlicher Auflösung. Unmittelbar nach dem Bedampfungsbeginn, im Vorlauf auf Teilbild (a), treten kurzzeitige, als Fehlstellen erscheinende Störungen der (7×7) -Adatomstruktur auf. Diese erstrecken sich über 2 bis 3 Adatome und zeigen sich sowohl um *corner holes* als auch im Zentrum von Halbzellen. Es ist anzunehmen, daß die Fehlstellen durch größere unterkritische Fe-Cluster hervorgerufen werden, die nicht stabil sind und nach kurzer Zeit wieder zerfallen. Erst anschließend, in Teilbild (a), erfolgt die Nukleation stabiler Keime.

Der Angriff auf die (7×7) -Struktur kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Bei der Insel (C) beginnt die Auflösung auf der stapelfehlerfreien Halbzelle, bei Insel (B) auf der Hälfte mit Stapelfehler. Der primäre Keim der Insel (B) erfaßt schnell die Randbereiche der benachbar-



Wachstum auf terrassiertem Substrat

Bild 5.17 zeigt das Wachstum auf einer terrassierten (7×7)-Substratoberfläche ohne Anwesenheit von Fe-terminierten Domänen bei höherer Temperatur von 465°C. Um die vertikale Entwicklung und das Lagenwachstum sichtbar zu machen, wurden die STM-Bilder zeilenweise differenziert. Die einzelnen Terrassen sind mit den Buchstaben (A - G) benannt. Sie fallen von links nach rechts um jeweils 1 BL ab. Die Zahlen (1 - 18) werden den entstehenden Silizidinseln zugeordnet. Wegen der geringen Terrassenbreite kommt es hier ausschließlich zur heterogenen Nukleation auf Stufenkanten. Der Si-Bedarf wird allein durch den Stufenrückzug des Substrates gedeckt. Bei den Inseln (1 - 16) handelt es sich um Typ-H-Keime, die sich innerhalb der Bilder (b, c, d) aus primären Typ-S-Keimen entwickeln. Die Inseln (17) und (18) stellen Typ-I-Keime ohne Höhenwachstum dar.

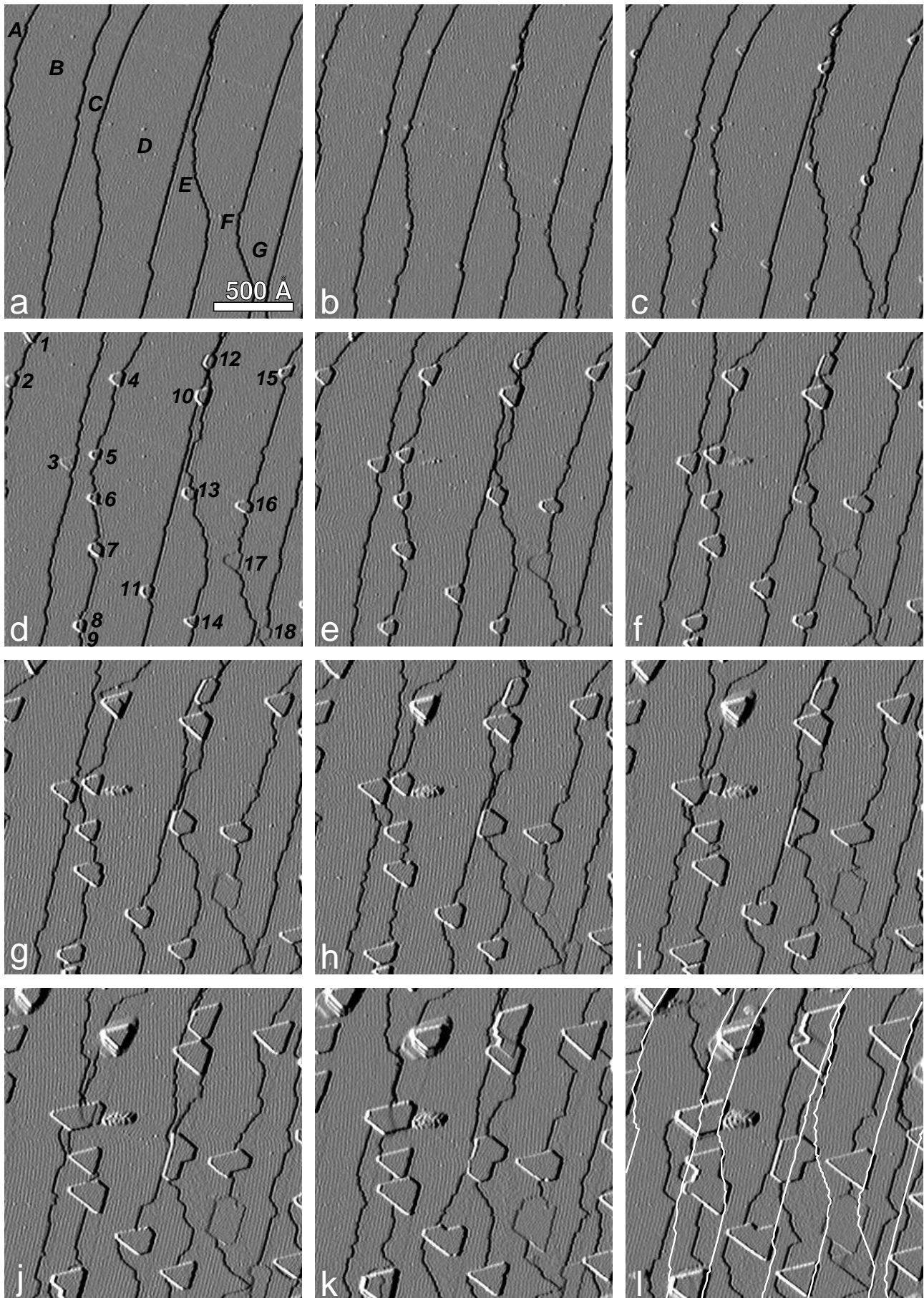
Wesentliche Aspekte des zuvor schon beschriebenen Wachstumsverhaltens der unterschiedlichen Keimarten können auch hier deutlich nachverfolgt werden. Typ-H-Keime wachsen bevorzugt in Richtung des benetzenden (7×7)-Substrates, also von rechts nach links. Zunächst kommt es zur Anlagerung an der benetzten Inselspitze, anschließend erfolgt das Auffüllen der Keime auf Dreiecksform. In der Regel erfolgt die Nukleation höherer Lagen ebenfalls im (7×7)-benetzten Bereich, so daß die Komplettierung der neuen Lagen, wie es für Insel (4) in Teilbild (g) und das koaleszierte Inselpaar (8/9) in Teilbild (k) zu sehen ist, von hier aus fortschreitet. Es kann nicht beobachtet werden, daß eine neue Lage an mehreren Stellen auf einer Insel gleichzeitig wächst. Eine begonnene Lage wird vollständig aufgefüllt, danach erst können auf dieser weitere Lagen nukleieren.

Die laterale Expansion von Typ-H-Inseln wird durch vier Faktoren in unterschiedlicher Stärke beeinträchtigt:

- Zum einen ist die Komplettierung auf geätzten Substratbereichen der ursprünglichen Terrasse deutlich behindert, so daß zeitweise Abweichungen von der idealen Dreiecksform auftreten, siehe z.B. die Inseln (7, 16) in Teilbild (g).
- Zum anderen ist das Vorwachsen in Si-benetzte aber unrekonstruierte Bereiche, die durch Abtragen einer höheren Stufe freigelegt wurden, erkennbar behindert, so daß es kurzzeitig

□→□

Bild 5.17: Nukleation und Wachstum auf einer gestuften Substratoberfläche bei 465°C. Die von links nach rechts absteigenden Terrassen sind mit Buchstaben (A - G) und die Silizidinseln mit Zahlen (1 - 18) bezeichnet. In (l) ist der ursprüngliche Stufenverlauf aus (a) skizziert und die Inseln weisen hier bezüglich des Terrassenniveaus, auf dem sie nukleiert sind, jeweils Höhen von (1) 5.5 BL; (2) 1 BL; (3) 2.5 BL; (4) 5.5 BL; (5) 3 BL; (6) 1 BL; (7) 1 BL; (8) 4 BL; (9) 4 BL; (10) 1.5 BL; (11) 1 BL; (12) 2 BL; (13) 1 BL; (14) 2 BL; (15) 1 BL; (16) 1 BL; (17) -0.5 BL; (18) -0.5 BL auf. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 2:02 min sind: (a) 0; (b) 2; (c) 4; (d) 8; (e) 14; (f) 20; (g) 25; (h) 31; (i) 37; (j) 43; (k) 53; (l) 63. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 21 sec von der Oberfläche abgezogen. Die Biasspannung betrug +1 V. Die Bilder sind zur Visualisierung des Höhenwachstums zeilenweise differenziert dargestellt.



zur Ausbildung einer Trapezform an der zuvor dreieckigen Inself Spitze kommt, siehe Insel (7) in Teilbild (l) und Inselpaar (8/9) in Teilbild (k). Offensichtlich ist die Umwandlung der Si-Volumenstruktur in Silizid erschwert, was, wie bereits diskutiert, durch das energetisch schwierigere Aufbrechen dieser Struktur, verglichen mit der (7×7)-rekonstruierten Bilage, verstanden werden kann.

- Drittens unterbleibt auch hier ein Überwachsen auf das anfänglich tiefer gelegene Substratniveau fast vollständig, wie der Vergleich mit dem ursprünglichen Stufenverlauf in Teilbild (l) zeigt.
- Als letzter Punkt stellt das Auftreffen auf eine nächsthöhere Stufenkante eine ganz entscheidende Behinderung für das weitere Vorwachsen dar, wie am Beispiel der beiden Inseln (12, 13) in Teilbild (i) zu sehen ist. Eine Expansion kann jetzt nur noch in lateraler Richtung vor der Stufenfront vonstatten gehen, wodurch sich eine drastische Abweichung von der idealen Dreiecksform einstellt.

Die beiden Typ-I-Inseln zeigen sowohl ein geringes Vorwachsen in den Bereich des tieferen Substratniveaus als auch eine Ausbreitung auf geätzte Bereiche mit Volumenstruktur.

Das Höhenwachstum einzelner Typ-H-Inseln setzt mit zunehmender Isolierung von der benetzenden (7×7)-Einfassung ein. Beispiele sind Insel (4) in Teilbild (g) und Insel (14) kurz im Anschluß an Teilbild (k). Die Aufstockung erfolgt als Doppellage, wie bei Insel (4) in Teilbild (g), oder als zwei kurz aufeinanderfolgende Einzellagen, siehe hierzu das zeitliche Höhenprofil von Insel (14) in Bild 5.18 (a). Dementsprechend weisen die Inseln über die längeren Zeiträume Höhenniveaus auf, die sich als ganzzahlige Vielfache von Bilagen ausdrücken lassen. Erst mit zunehmender Höhe, ab etwa 5 BL, ist auch ein halbzahliges Niveau über längere Zeit stabil, wie sich für Insel (1) in Bild 5.18 (b) zeigt.

Mehrfach kann beobachtet werden, daß es simultan mit der Ausbildung höherer Lagen zum geringfügigen Einklappen der Inselecken kommt, z.B. Insel (3), Teilbild (j) auf (k). Silizid wird hier abgebaut, und die Grundrißfläche verkleinert sich. Als Ursache dieses Verhaltens kann die Reduzierung von Verspannungen im Silizid diskutiert werden, die mit zunehmender Inselfdicke einsetzt. Die primäre Stauchung des Gitters zur Erreichung einer kohärenten Anpassung an das Silizium läßt nach, so daß die Inselecken aufgrund ansteigender Misfitenergie instabil werden. Die ohnehin geringe Benetzungsfähigkeit des Fe-Silizid/Si-Systems nimmt mit größerer Inselfdicke offensichtlich noch weiter ab. In diesem Zusammenhang wird auch das bevorzugte laterale Wachstum in Richtung der benetzenden (7×7)-Oberfläche verständlich. Es erfolgt nicht allein aus der Tatsache heraus, daß hier Si-Atome bereits zahlreich vorhanden sind, vielmehr setzt das angrenzende Silizium lokal die Verspannung an der Grenzfläche herunter, so daß die Silizidbildung hier energetisch günstiger ist.

Es ist klar, daß das bei 465°C vorliegende Wachstum bezüglich der auftreffenden Fe-Atome nicht mit einem statistischen Wachstumsmodell, bei dem nur laterale, aber keine vertikale Diffusion über Silizidstufenkanten zugelassen wäre, beschrieben werden kann. Fe-Atome, die auf der Oberfläche einer Typ-H-Insel landen, verlassen diese, so daß einerseits ein statistisches Auffüllen höherer Lagen unterbleibt und andererseits Inseln bei ausreichender (7×7)-Einfassung

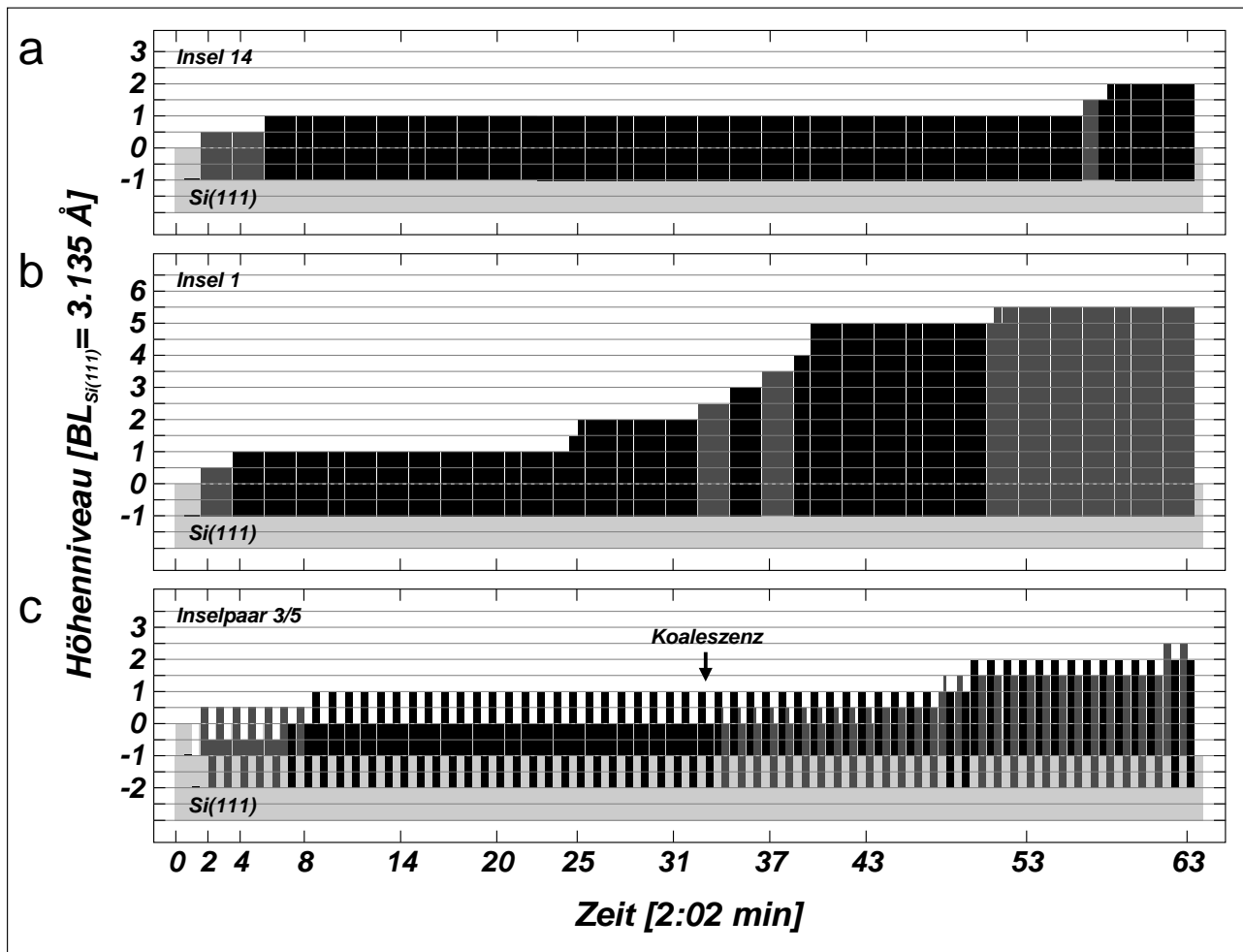


Bild 5.18: Grafische Darstellung des zeitlichen Höhenprofils von Silizidinseln aus Bild 5.17 bei 465°C. Gezeigt sind (a) Insel 14; (b) Insel 1; (c) das koaleszierende Inselpaar 3/5. Das angegebene Höhenniveau bezieht sich auf die ursprüngliche (7×7)-Oberfläche der jeweiligen Substratterrasse. In (c) erfaßt es nur die jeweils links liegende Insel 3; für die eine Terrasse tiefer fußende Insel 5 ist ein Wert von +1 BL zu addieren. Die halbzahligen Niveaus sind als graue, die ganzzahligen Niveaus als schwarze Balken dargestellt.

lange Zeit auf einem niedrigen Höhenniveau von +0.5 oder +1 BL verharren können. Auf der anderen Seite bedeutet das extrem schnelle Aufstocken einer weiteren Silizidlage, daß Fe-Atome nicht nur vom Substratniveau aus auf die Inseloberfläche gelangen, sondern daß die Fe-Atome auch aus dem Einfangbereich umliegender Inselsysteme abgezogen werden. Insel (14) vergrößert beispielsweise ihr Volumen bei der Aufstockung des Niveaus von +1 BL auf +2 BL um ein Drittel. Dieses geht in einer Zeitspanne von nur etwa einem Achtzehntel der vorherigen Wachstumsdauer vonstatten, was eine Steigerung der Wachstumsrate um das Neunfache bedeutet.

Aus dem letzten Faktum kann weiterführend geschlossen werden, daß das Wachstum einer neuen Lage, sofern die Nukleation erfolgte, energetisch günstiger ist als das Flächenwachstum, auch in Richtung benetzender (7×7)-Bereiche. Daß in der Regel bei benetzten Inseln dennoch kein Höhenwachstum eintritt, kann nur mit der fehlenden Ausbildung eines kritischen Clusters für eine weitere Lage begründet werden. Möglicherweise ist hier im Vergleich zu nicht benetzten

Inseln die Dichte der am Inselrand kurzzeitig eingefangenen mobilen Fe-Atome durch den Nettoabfluß bei der fortlaufenden, lateralen Silizidbildung erniedrigt, so daß die Entstehung eines kritischen Clusters unwahrscheinlich ist.

Zusammenfassend soll nochmals herausgestellt werden, daß sich, abhängig von dem jeweiligen Wachstumszustand einer Silizidinsel, für Fe-Atome abwärts oder aufwärts gerichtete vertikale Diffusionsströme einstellen. Gleichzeitig kann, zumindest entlang eines Substrat-Terrassenniveaus, ein erheblicher Teilchenaustausch erfolgen.

Wie die zeitlichen Auswertungen in diesem Abschnitt gezeigt haben, erfolgt das Höhenwachstum von Typ-H-Keimen allgemein mit der Lagendicke von $\approx 1.6 \text{ \AA}$. Das Höhenwachstum der Silizidinseln läßt sich folglich in vielfachen Halben von Si(111)-Bilagen beschreiben. Neben der vorliegenden (2×2)-Rekonstruktion ist dies ein weiteres Argument dafür, daß die Typ-H-Inseln als pseudomorphes $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ wachsen. Das Auftreten dieser Phase ist konsistent mit den beschriebenen Oberflächenphasendiagrammen aus Abschnitt 5.1.2. Ideales $\text{CaF}_2\text{-}\gamma\text{-FeSi}_2$ mit $\approx 3.1 \text{ \AA}$ Lagenabstand liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht vor. Daß bei höheren Temperaturen ganzzahlige Höhenniveaus energetisch günstiger erscheinen, wird möglicherweise durch Dimerbindungen an den Inselrändern hervorgerufen. Auf diese Weise könnten sich die auftretenden *dangling bonds* innerhalb einer Doppellage gegenseitig absättigen. Auf der anderen Seite kann eine teilweise Ordnung der Fe-Atome in Ebenen letztendlich nicht vollständig ausgeschlossen werden, so daß eventuell wenigstens eine Tendenz zur Bildung einer CaF_2 -artigen Kristallstruktur besteht.

Koaleszenz

Bei der Koaleszenz von Inseln müssen mehrere Fälle unterschieden werden. Es können Typ-H-Inseln untereinander oder mit Typ-I-Inseln verschmelzen. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, ob die Inseln auf der gleichen oder auf unterschiedlich hohen Substratterassen gewachsen sind. Zunächst soll auf die reine Typ-H-Koaleszenz eingegangen werden. Sie tritt in der Sequenz von Bild 5.17 mehrfach auf.

Wenn Typ-H-Inseln zusammenwachsen, die zuvor auf der gleichen Substratterrasse nukleiert sind, so scheint die Verschmelzung ohne die Bildung eines Grenzdefektes abzulaufen. Das koaleszierte System verhält sich anschließend wie eine Einzelinsel. Entsprechende Beispiele stellen die Inselpaare (6/7) und (8/9) dar. Die Inseln (6/7) besitzen das gleiche Höhenniveau von +1 BL, und es kommt hier in Teilbild (l) zu einer breiten, homogenen Verschmelzung. Bei den Inseln (8/9) differiert das Höhenniveau um 1 BL. Im Moment der Koaleszenz erfolgt hier zusätzlich die Aufstockung der niedrigeren Insel (8) auf gleich hohes Niveau, siehe Teilbild (j). Das weitere Wachstum unterscheidet sich wie zuvor aber nicht von dem einer Einzelinsel.

Im zweiten Fall der Inselpaare (3/5) und (10/12) sind die Keime auf unterschiedlichen Substratterassen nukleiert. Insel (3) liegt auf Terrasse (B) und somit höher als Insel (5) auf Terrasse (C). Insel (10) liegt auf Terrasse (D) und somit höher als Insel (12) auf der lokal sehr schmalen Terrasse (E). Nach der Verschmelzung kommt es entgegengesetzt zum vorherigen Fall zur Ausbildung eines kontinuierlich fortbestehenden Stufenprofils. Offensichtlich bildet sich diesmal an

der Koaleszenzlinie eine hierfür verantwortliche Defektstruktur aus. Das Oberflächenniveau des höher fußenden Inselteiles liegt dabei in beiden Beispielen um 0.5 BL höher als das Niveau des tiefer fußenden Teiles. Auch das weitere Lagenwachstum des koaleszierten Systems geht mit der entsprechenden Höhenstufe von 0.5 BL vonstatten. Durch den Grenzdefekt wird also die Ausbildung eines halbzahligen Höhenniveaus auf jeweils einem Inselteil stabilisiert. In Bild 5.18 (c) ist exemplarisch das zeitliche Höhenprofil des Inselsystems (3/5) veranschaulicht.

Beim Inselpaar (3/5) geht nach der Verschmelzung die primäre Ausbildung des Stufenprofils derart vonstatten, daß auf dem um 1 BL tiefer liegenden Niveau der Insel (5) eine halbe Doppellage aufwächst. Beim Inselpaar (10/12) kommt es hingegen nach einer kurzzeitigen Niveauleichung zum Wachstum einer halben Doppellage auf dem höher fußenden Anteil der Insel (10). In beiden Fällen beginnt das Wachstum an der Koaleszenzlinie und wird also durch die Defektstruktur induziert. Es ist hierbei bemerkenswert, daß die Komplettierung der halben Doppellage sehr langsam abläuft. Während auf einer regulären Einzelinsel das Wachstum einer Doppellage oder einer schnellen Folge aus zwei Einzellagen in der vollständigen Bildsequenz nur in Einzelfällen aufgelöst werden kann, sich also innerhalb eines Zeitintervalls von 2:02 min abspielt, so erstreckt sich die Komplettierung der einzelnen halben Doppellage beim koaleszierten System über insgesamt bis zu 11 Intervalle. Die Teilbilder (i) und (j) zeigen Momentaufnahmen für das Inselpaar (3/5) und Teilbild (k) für das Paar (10/12).

Der Grenzdefekt unterstützt, wie bereits gesagt, die Ausbildung einer zusätzlichen halben Doppellage auf dem höher fußenden Teil des koaleszierten Inselsystems. In Anbetracht der Tatsache, daß sich dieser Inselbereich gegenüber dem tiefer fußenden in der vertikalen Schichtung durch den Austausch einer doppelten Lage Silizid gegen eine Bilage Silizium unterscheidet, kann davon ausgegangen werden, daß der Grenzdefekt bezüglich des exakten Lagenniveaus einen minimalen Höhenversatz zwischen beiden Inselteilen darstellt. Dieser Versatz entspräche der Differenz der vertikalen Gitterkonstanten einer doppelten Silizidlage und einer Bilage Silizium. Da der Grenzdefekt an der Koaleszenzlinie so beschaffen ist, das er die Nukleation auf dem höher fußenden Inselteil unterstützt, kann vermutet werden, daß das Silizid eine minimal größere Schichtdicke aufweist als das Silizium. Auf diese Weise entstünde nämlich trotz augenscheinlich gleichen Oberflächenniveaus eine kleine Abwärtsstufe zum höher fußenden Inselteil, an welcher die zusätzliche halbe Doppellage verständlicherweise anwachsen könnte.

Für das langsame Lagenwachstum auf dem koaleszierten System können in diesem Zusammenhang Strebeffekte diskutiert werden. Zwischen den in vertikaler Richtung minimal versetzten Inselteilen treten Verspannungen auf, die im Kristallgitter zu einer Absenkung der Bindungsenergie für Si- und Fe-Atome führen könnten. Wegen geringeren Energiegewinns wäre auf diese Weise der Einbau von Atomen erschwert und es sollte tatsächlich eine zeitlich verlangsamte Komplettierung von Lagen stattfinden.

Die Koaleszenz von Typ-H- und Typ-I-Inseln geht aus weiteren Messungen hervor. Die Sequenz in Bild 5.19 zeigt den Fall, bei dem beide Inseln auf derselben Terrasse wachsen; sie nukleierten auf dem Rand einer Stufenkante. Mit der Verschmelzung beginnt die Typ-H-Insel, die tiefere Oberfläche der Typ-I-Insel allmählich zu überwachsen. Schließlich ist diese vollständig überdeckt und die vergrößerte Typ-H-Insel verhält sich wie ein Einzelsystem. Es findet eine Schichtangleichung ohne offensichtliche Defektlinie statt. Auch dieses unterstützt wiederum die

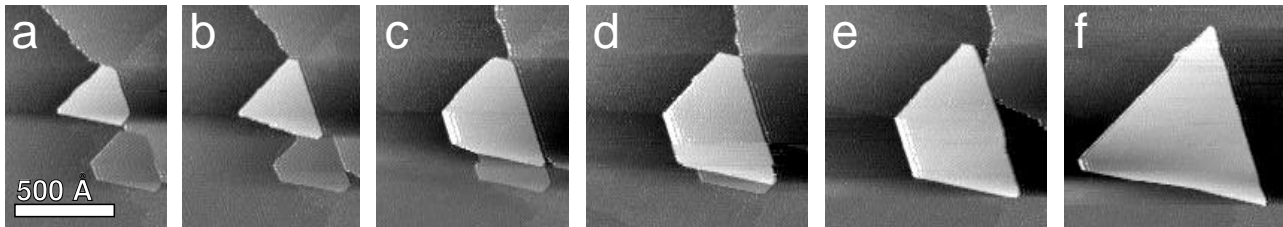


Bild 5.19: Koaleszenz von Typ-H- und Typ-I-Insel auf gleichem Terrassenniveau bei 560°C. Die Aufnahmezeitpunkte nach Depositionsbeginn in Vielfachen von 1:32 min sind: (a) 5; (b) 6; (c) 9; (d) 11; (e) 13; (f) 20. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 24 sec abgezogen.

Annahme, daß Typ-H und Typ-I zuvor auf der gleichen Substratlage fußten und sich nicht etwa durch ein unterschiedliches Tiefenwachstum unterscheiden.

Für Inseln, die auf unterschiedlichen Terrassen gewachsen sind, zeigen in Bild 5.20 statische Aufnahmen die beiden möglichen Fälle. Ein Teil der Typ-I-Insel ist jeweils noch in seinem Ursprungszustand anzutreffen. In (a) liegt die Typ-I-Insel auf einer höheren Terrasse als Typ-H, in (b) hingegen auf einer tieferen. In beiden Fällen kommt es erneut zur Lagenaufstockung auf dem Areal der Typ-I-Insel. Allerdings wird auch hier, wie bei der Koaleszenz zweier unterschiedlich fußender Typ-H-Inseln, ein Stufenprofil ausgebildet. Auf dem jeweils höher nukleierten Teil wird übereinstimmend ein um eine halbe Doppellage höheres Oberflächenniveau eingenommen.

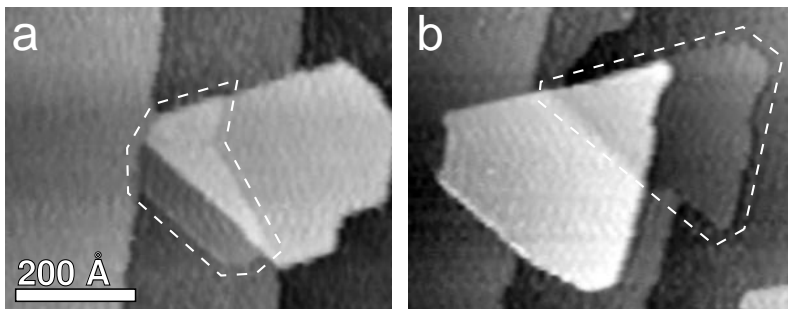


Bild 5.20: Koaleszenz von unterschiedlich hoch fußenden Typ-H- und Typ-I-Inseln bei 465°C. Typ-I liegt eine Terrasse höher (a) bzw. tiefer (b) als Typ-H. Der Umriß der ursprünglichen Typ-I-Insel ist gestrichelt eingezeichnet. Präparationsdauer: 2:14 h.

Statistische Inselhöhenverteilung

Eine quantitative Auszählung der Inselhöhenverteilung in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur wurde aus statischen Messungen vorgenommen. Bei exakt gleicher Bedeckung wurde für diskrete Temperaturen die jeweilige Verteilung aus großen Scan-Arealen ermittelt, siehe Bild 5.21. Ausschnitte zu den entsprechenden Messungen sind in Bild 5.32 gezeigt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden nur (7×7)-Flächen mit homogener Keimbildung ausgewertet. Die Gesamtzahl der Inseln ist jeweils auf 100 normiert.

Es wurde bereits festgestellt, daß das Höhenwachstum zu niedrigeren Temperaturen hin aufgrund inselumschließender Grabenbildung früher einsetzt. Dieses Verhalten zeigt sich in den vorliegenden Histogrammen deutlich. Bei 390°C liegt der Anteil der Inseln, die eine Höhe jenseits des Standardniveaus von +1 BL aufweisen, bei ~25%. Dieser Anteil fällt bei 532°C auf ~1% ab. Dafür erhöht sich der Anteil von Inseln mit einem Niveau von +0.5 BL stark. Die

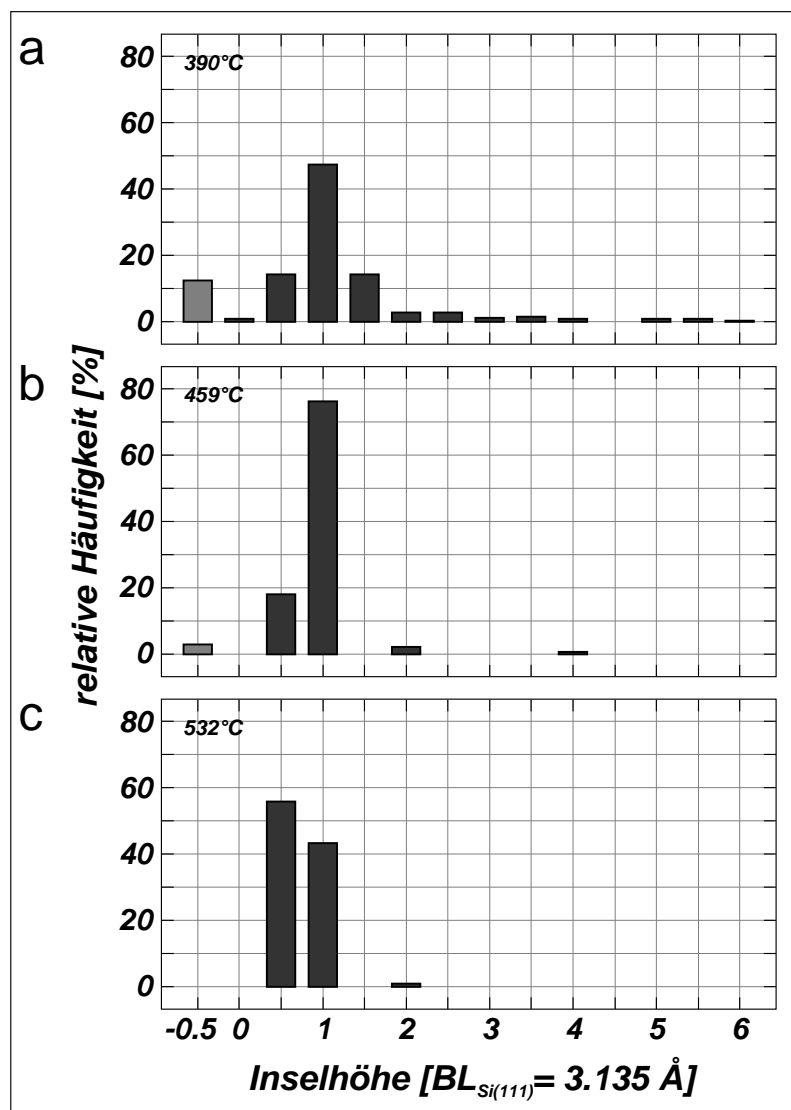


Bild 5.21: Häufigkeitsverteilungen der Höhe von Silizidinseln bei verschiedenen Substrattemperaturen, (a) 390°C; (b) 459°C; (c) 532°C. Eisenbedeckung und Aufdampfrate wurden jeweils gleich gewählt; sie betragen $2.57 \times 10^{-1} \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ und $2.57 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Ausschnitte der entsprechenden Messungen sind in Bild 5.32 gezeigt. Die angegebenen Inselhöhen beziehen sich auf das Niveau der (7×7)-Substratoberfläche. Auf diese Weise kennzeichnet der Wert -0.5 die implantierte Keimform vom Typ-I.

Rauhigkeit der Topographie nimmt also mit steigender Temperatur ab. Da auch die Nukleationsdichte mit steigender Temperatur abfällt, erhöht sich die durchschnittliche Grundrißfläche der Inseln mit der Temperatur überproportional.

Deutlich zeigt sich auch, daß die relative Häufigkeit der implantierten Inseln mit steigender Temperatur stark abnimmt und bei 532°C verschwindet. In CVD-Experimenten [Dor99] wird ein Maximum der Typ-I-Häufigkeit bei 500°C gefunden, was nicht konsistent mit dem Temperaturverhalten bei der MBE ist. Oberhalb von 550°C geht allerdings auch hier in übereinstimmender Weise der Wert gegen Null.

Ein frühzeitiges Höhenwachstum jenseits des Standardniveaus von +1 BL kann bei hohen Temperaturen durch die Erhöhung der Aufdampfrate erzielt werden. Die quantitative Auswertung der bei 459°C durchgeführten Messungen zu Bild 5.29 zeigt, daß in Teilbild (a) Inseln mit einem Anteil von $\sim 19\%$ ein Höhenniveau jenseits +1 BL aufweisen. Werte von bis zu +6 BL können gefunden werden. Mit abnehmender Aufdampfrate in den Teilbildern (c, d) ändert sich die Verteilung gegenüber Teilbild (b), welches durch das Histogramm in Bild 5.21 (b) charakterisiert ist, hingegen kaum noch.

Höhere Bedeckungen

Allgemein wird mit fortschreitender Bedampfung die Topographie zunehmend rauher. Wegen des nach Abtrennung von der (7×7)-Einfassung nicht benetzenden Wachstumsverhaltens der Typ-H-Silizidinseln erfolgt der Silizidanbau bald stärker in vertikaler als in lateraler Richtung. Auf der anderen Seite werden kontinuierlich tiefere Si-Lagen um die Inseln herum abgetragen, wodurch sich das Substratniveau und damit der Fußpunkt der Inseln immer weiter in die Tiefe absenkt. Die verbleibenden unbedeckten Substratflächen ermöglichen die ausreichende Bereitstellung von Si-Atomen. Auf diese Weise kann die Silizidbildung bis zu hohen Bedeckungen aufrechterhalten werden, ohne daß es zur Entstehung von Fe-reichen Clustern aufgrund eines Si-Mangels kommt.

Die Koaleszenzrate der Inseln wird bei gegebener Temperatur durch die Topographie der Substratstufen und die Depositionsrate bestimmt. Bei niedriger Rate und somit geringer Nukleationsdichte haben die Inseln untereinander große Abstände und wegen des dominierenden Höhenwachstums kaum eine Chance zusammenzuwachsen. Auf Fe-terminierten Domänen findet Koaleszenz aufgrund vergleichsweise höherer Nukleationsdichte und bevorzugten Flächenwachstums verstärkt statt. Bild 5.22 zeigt eine bei 355°C gewachsene Topographie. Der von Inseln bedeckte Oberflächenanteil ist auf den Fe-terminierten Bereichen höher und die mittlere Inselhöhe erniedrigt. Es resultiert auf diesen Flächen verglichen mit den ursprünglichen (7×7)-Bereichen eine geringere Rauhidigkeit.

Bild 5.23 zeigt eine höhere Bedeckung bei 500°C. Die Topographie spiegelt den ursprünglichen Stufenverlauf des Substrates wider. Die auf Stufenkanten nukleierten Inseln (A) verschmelzen aufgrund ihrer erhöhten heterogenen Keimdichte untereinander zu teilweise langen, schmalen Bändern (B) und kennzeichnen so die anfänglichen Stufenkanten. Aufgrund ihres bei kleiner Grundrißfläche früh einsetzenden Höhenwachstums sind diese Inseln aber auch bei zunehmender

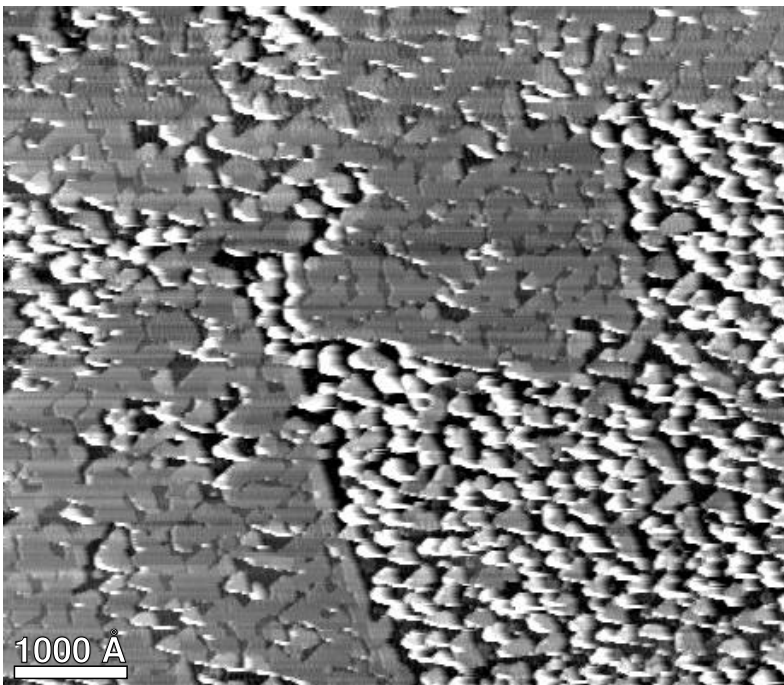


Bild 5.22: RDE-Topographie einer höheren Bedeckung, gewachsen bei 355°C. Das Bild wurde anschließend während des weiteren Annealens aufgenommen. Im oberen und linken Bildausschnitt lagen zu Wachstumsbeginn eiseterminierte Domänen vor. Die Topographie der Silizidinseln ist hier weniger rau. Die mittlere Inselhöhe beträgt etwa 4 BL gegenüber etwa 12 BL auf den umliegenden (7×7)-Bereichen.

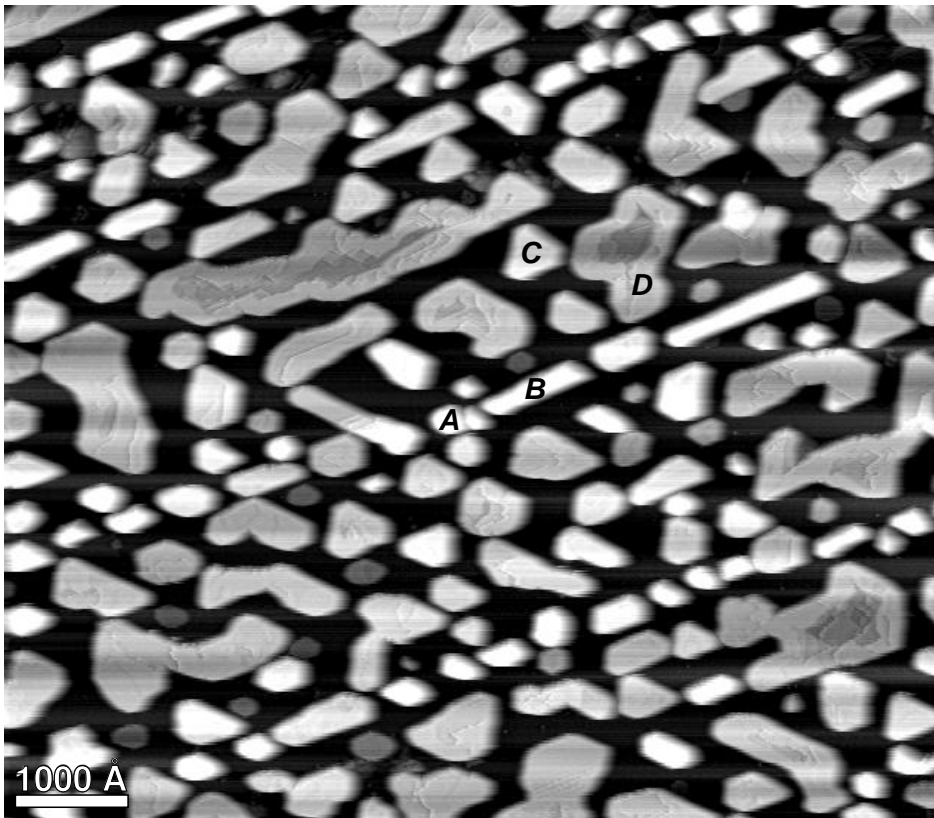


Bild 5.23: RDE-Topographie einer hohen Bedeckung, gewachsen bei 500°C. Das Bild wurde anschließend während des weiteren Annealens aufgenommen. Die Buchstaben (A-D) bezeichnen charakteristische Inselformen, siehe Text. Die ungefähren Inselhöhen sind: (A) 48 BL; (B) 38 BL; (C) 29 BL; (D) 16-21 BL. Zur besseren Kontrastierung der Inseloberflächen wurde das Bild mit einem zeilenweise statistisch differenzierenden Filter bearbeitet.

Fe-Bedeckung immer noch deutlich höher als die auf den Terrassenflächen nukleierten Inseln. Letztere verbleiben isoliert (C) oder verschmelzen zu teilweise recht komplex geformten Gebilden (D).

Bei den koaleszierten, sehr großflächigen Inseln, siehe beispielsweise Insel (D), fällt auf, daß das Inselzentrum, verglichen mit einem etwa 200 Å breiten Randbereich, im Höhenwachstum deutlich zurückbleibt. Für (D) zeigt sich ein Lagenunterschied von 5 BL. Die Ursache hierfür ist in der Art und Weise des Materialantransportes zu sehen. Si-Atome können nur aus der Tiefe durch Oberflächendiffusion entlang der Facettenflächen und Überqueren der Deckflächenkante auf die Oberfläche einer Insel gelangen. Die Oberflächenränder bilden somit die Quellen für Si-Atome, und zum Zentrum hin stellt sich eine Abnahme der Dichte diffundierender Si-Atome ein. Langfristig besteht somit eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Nukleation weiterer Lagen im Randgebiet erfolgt, noch bevor das Inselzentrum komplettiert ist. Das beschriebene Verhalten läßt sich allgemein bei großflächigen Inseln finden. So brachten Experimente bei 570°C auch unkoaleszierte, perfekt dreieckige Inseln mit mehr als 10 BL erhöhten Randbereichen hervor. Die Größe der Inseln betrug in diesem Fall etwa 1500 Å Schenkellänge.

Im Zusammenhang mit dem Ätzen weiterer Substratlagen kann beobachtet werden, daß Typ-I-Inseln nach dem zirkulären Abtragen von 4 Si-Bilagen – gemessen einschließlich der obersten (7×7)-Bilage, in der die Inseln implantiert lagen – die Tendenz haben, sich in ihrer lateralen Fläche zu verkleinern. Schließlich erfolgt die vollständige Auflösung. Mit der Annahme, daß der Angriff erst dann möglich wird, wenn mindestens eine verbliebene Si-Substratbilage unterhalb der Insel freigelegt ist, so zeigt dies, daß das Tiefenwachstum von Typ-I-Inseln nicht mehr als 2.5 BL betragen kann. Dieser geringe Wert unterstützt durchaus die These einer nur 0.5 BL

dicken Typ-I-Schicht.

5.2.4 Silizium-Bilanz für Typ-H

Durch Aufstellen der Si-Bilanz für Typ-H-Inseln und deren zugehöriges Grabensystem besteht die Möglichkeit, auf die Si-Dichte im Typ-H-Silizid rückzuschließen. Hierzu wird eine quantitative Auszählung der Graben- und Inselnflächen vorgenommen. Die Anzahl freigesetzter Si-Atome Z_{Graben} ergibt sich aus der Grabenfläche F_{Graben} des um die oberste Bilage geätzten Substrates. Die Grabenfläche ist so zu verstehen, daß sie auch den durch die Silizidinsel ausgefüllten Bereich miteinschließt.

$$Z_{Graben} = 102 \cdot \left(\frac{F_{Graben}}{F_{(7 \times 7)}} \right) - 3 \cdot \left(\frac{F_{Graben} - F_{Insel}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \quad (5.1)$$

Es wird auf die Fläche einer (7×7)-Einheitszelle $F_{(7 \times 7)}$ normiert und mit der Anzahl von 102 Si-Atomen in der obersten Bilage einer solchen Zelle multipliziert. Der zweite Verlustterm berücksichtigt den Anteil unverbrauchter Si-Atome, die als statistisch verteilte Adatome auf dem unrekonstruierten Grabenboden mit einer mittleren Dichte von 3 Atomen pro (7×7)-Zellenfläche zurückbleiben, siehe Abschnitt 5.2.1. Die hierfür relevante Fläche ergibt sich aus der Gesamtgrabenfläche F_{Graben} minus dem von der Insel eingenommenen Grabenanteil, der der Inselgrundrißfläche F_{Insel} entspricht.

Die Anzahl der in einer Silizidinsel gebundenen Si-Atome Z_{Insel} berechnet sich aus der Inselgrundrißfläche F_{Insel} und der Inselhöhe h in BL. Hierbei wird angenommen, daß Typ-H-Inseln auf der zweitobersten Bilage des Si-Substrates, d.h. auf dem Grabenboden, fußen, siehe Abschnitt 5.2.1.

$$Z_{Insel} = \sum_i \left[\xi \cdot 98 \cdot \left(\frac{F_{Insel, i}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \cdot h_i + 12.25 \cdot \left(\frac{F_{Insel, i}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \right] \quad (5.2)$$

Im ersten Term wird zunächst eine Si-Atomdichte zugrundegelegt, die der im Volumen von Silizium entspricht, also 98 Si-Atome pro (7×7)-Zellenfläche und Bilage beträgt. Der Faktor ξ gibt bezüglich dieses Standardwertes dann die Dichteabweichung im Silizid an. Dieser Bezug ist sinnvoll, da die mit großer Sicherheit vorliegende pseudomorphe Phase CsCl-Fe_{1-x}Si, aber auch die Mehrzahl der in Abschnitt 5.1 diskutierten Phasen, bei kohärentem Wachstum die gleiche Si-Dichte wie Silizium aufweisen und ξ somit eine evtl. Abweichung von diesen Strukturen direkt anzeigt. Im zweiten Term wird der Anzahl hinzukommender Adatome in der (2×2)-Rekonstruktion Rechnung getragen. Die Oberflächendichte entspricht hierbei 12.25 Adatomen pro (7×7)-Einheitszellenfläche. Sollen Inseln mit unterschiedlich hohen Inselteilen oder bei statistischer Mittelung mehrere Inseln gleichzeitig erfaßt werden, so muß durch Einführung des Indexes i über die unterschiedlich hohen Inselteile summiert werden.

Bei Annahme eines abgeschlossenen Typ-H-Insel-Graben-Systems muß die freigesetzte Si-Menge mit der im Silizid eingebauten Si-Menge übereinstimmen. Die Gleichsetzung der Ausdrücke 5.1 und 5.2 erlaubt dann die Auflösung nach dem Dichtefaktor ξ .

$$\xi = \frac{99 \cdot F_{\text{Graben}} - 9.25 \cdot \sum_i (F_{\text{Insel},i})}{98 \cdot \sum_i (F_{\text{Insel},i} \cdot h_i)}$$

Bild 5.24 zeigt die zeitliche Entwicklung dieses Wertes für das Insel-Graben-System (A) aus Bild 5.16. Es ergibt sich ein zeitlich stabiler Wert von $\xi = 1.24$. Dieses würde bedeuten, daß im Silizid eine gegenüber Silizium erhöhte Si-Dichte vorliegt. Im Abschnitt 5.2.2 wurde allerdings darauf hingewiesen, daß bei 350°C einzelne Insel-Graben-Systeme bezüglich der Si-Atome aufgrund von Interdiffusion nicht als geschlossen anzusehen sind. Insofern besteht die Möglichkeit, daß es sich auch hier bei 290°C um einen statistisch zufällig höher liegenden und von 1 abweichenden Wert handelt, der aus einem erhöhten Si-Nettoabfluß aus dem System der einzelnen Insel (A) resultiert.

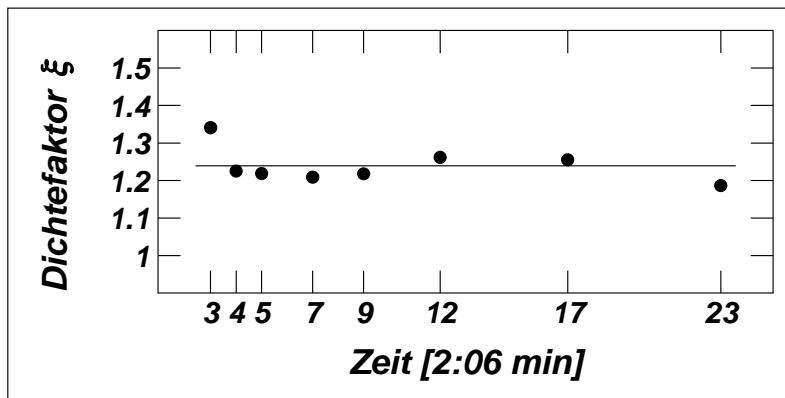


Bild 5.24: Zeitliche Entwicklung des Dichtefaktors ξ für das System Typ-H-Insel/Graben der einzelnen Insel A aus Bild 5.16 bei 290°C. Die statistische Mittelung ergibt einen Wert von $\xi = 1.24 \pm 0.05$.

Um eine zuverlässige, statistisch abgesicherte Aussage zu gewährleisten, muß ein größeres Oberflächenareal mit einer Vielzahl Typ-H-Insel-Graben-Systemen ausgewertet werden. Damit der Fehler klein gehalten wird, sollten in diesem Areal verfälschende Typ-S-Inseln auf Fe-terminierten Domänen und Typ-I-Inseln, deren Si-Dichten zunächst noch unbekannt sind, möglichst nicht oder zumindest nur in vergleichsweise geringer Anzahl vorkommen. Des weiteren sollten von der Grundrißfläche her möglichst große Systeme ausgewertet werden, damit die auflösungsbedingte Ungenauigkeit bei der Festlegung von Insel- und Grabenrändern in bezug auf die eingeschlossenen Flächen klein ausfällt.

Eine Topographie, die diesen Anforderungen gerecht wird, liegt in Bild 5.17 vor. Hier existieren nur 2 Typ-I-Inseln gegenüber einer sehr viel größeren Zahl von 16 Typ-H-Inseln. Es wurde der vollständige Bildausschnitt dieser Sequenz ausgewertet. Dabei wurden die beiden verfälschenden Typ-I-Inseln als 0.5 BL dickes Silizid mitberücksichtigt. Die Anzahl freigesetzter Si-Atome ergibt sich bei dem vorliegenden gestuften Substrat aus den Flächen des Stufenrückzuges. Bild 5.25 zeigt die zeitliche Entwicklung des Dichtefaktors ξ . Bemerkenswert ist, daß in diesem Fall ein statistisch abgesicherter, mittlerer Wert von $\xi = 1.38$ resultiert, der ebenfalls deutlich oberhalb von 1 liegt.

Weitere Auswertungen statischer Messungen führen zu ähnlich großen Ergebnissen. Bild 5.26 zeigt, wie ξ von der Wachstumstemperatur abhängt. Auf die einzelnen Punkte soll kurz eingegangen werden. Punkt (1) folgt aus der Auswertung eines großen Areales mit über 30 Typ-H-In-

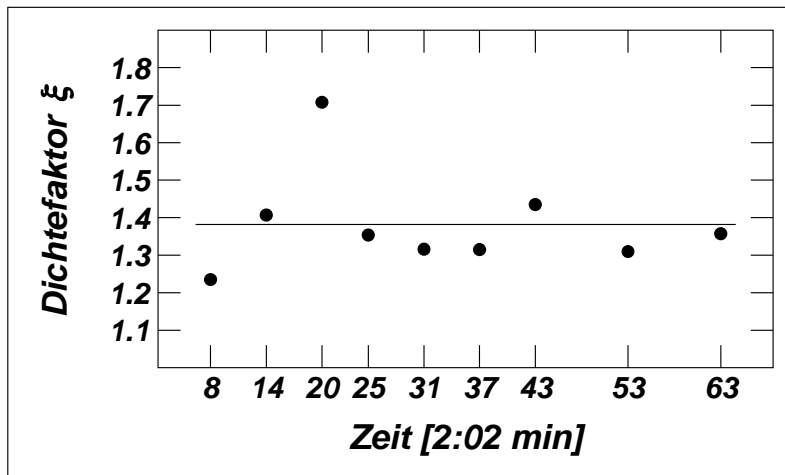


Bild 5.25: Zeitliche Entwicklung des Dichtefaktors ξ für das System Typ-H-/Typ-I-Inseln/Stufenrückzug im gesamten Scan-Ausschnitt von Bild 5.17 bei 465°C. Die statistische Mittelung ergibt einen Wert von $\xi = 1.38 \pm 0.14$.

seln aus Bild 5.32 (a). Punkt (2) gibt das Ergebnis aus Bild 5.25 wieder. Die übrigen dreieckigen Eintragungen stellen Abschätzungen nach oben und unten dar. Die Punkte (3, 4, 5) stammen aus Messungen, bei denen große Anzahlen irregulärer Inseln auf Fe-terminierten Domänen vorliegen. Ausschnitte der STM-Aufnahmen sind in Bild 5.12 für Punkt (3), Bild 5.29 (b) für Punkt (4) und Bild 5.32 (c) für Punkt (5) gezeigt. Wegen der fehlenden Grabenbildung auf den Fe-terminierten Flächen kommt es zu einem Si-Abfluß aus den Insel-Graben-Systemen homogen nukleierter Typ-H-Inseln. Aus diesem Grund führt die vorgenommene Auswertung ungestörter (7×7)-Areale mit charakteristischen Typ-H-Keimen zu eindeutig zu großen Werten. Die Punkte (6, 7) folgen demgegenüber aus Messungen mit hohen Anteilen begleitender Typ-I-Inseln. Ausschnitte der STM-Aufnahmen sind in Bild 5.5 für Punkt (6) und Bild 5.4 für Punkt (7) zu sehen. Wegen der zusätzlichen Freisetzung von Si-Atomen durch die Typ-I-Inseln ergibt die vorgenommene, alleinige Auswertung von Insel-Graben-Systemen homogen nukleierter Typ-H-Inseln hier zu kleine Werte.

Punkt (5) außer Betracht lassend, soll für die Messungen bei 532°C versucht werden, eine präzisere Eingrenzung vorzunehmen. Hierzu wurde ein großes Areal mit über 40 Inseln außerhalb

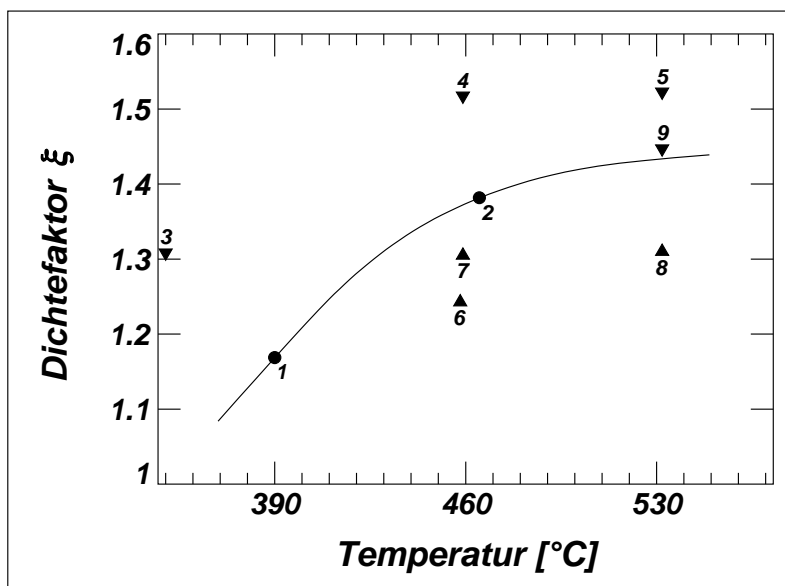


Bild 5.26: Abhängigkeit des Dichtefaktors ξ für das Typ-H-Silizid von der Temperatur. Die Symbole ∇ und \triangle stellen Abschätzungen nach oben und unten dar. Der wahrscheinliche Kurvenverlauf ist durch die ausgezogene Linie angedeutet. Auf die einzelnen Werte (1 - 9) wird im Text eingegangen.

beeinflussender Stufenkanten ausgewertet. Inhomogen nukleierte, halbtransformierte Inseln, die auf den Fe-terminierten Domänen vorliegen, werden jetzt mitberücksichtigt. Zunächst wird angenommen, daß diese halbtransformierten Inseln die gleiche Profiltiefe aufweisen wie homogen nukleierte Typ-H-Keime. Diese Interpretation stellt eine Abschätzung nach unten dar, da die halbtransformierten Inseln auf den unrekonstruierten, Fe-terminierten Bereichen möglicherweise nur als 0.5 BL dicke Silizidschicht unmittelbar auf der Oberfläche gewachsen sind. Punkt (8) gibt den mit der herkömmlichen Bilanzgleichung ermittelten Wert an. Eine durch Punkt (9) angezeigte, genauere Abschätzung nach oben folgt, wenn die halbtransformierten Inseln mit einer großzügig bemessenen Anzahl als tatsächlich nur 0.5 BL dicke, einfache Silizidlagen angenommen werden und nur solche Inseln als normal gewertet werden, die eine Typ-H-charakteristische Grabenstruktur ausbilden. Der entsprechend modifizierende Ausdruck für den Dichtefaktor ξ ergibt sich dann durch gesonderte Wertung eines Teils der halbtransformierten Inseln. Diese werden in der Formel durch ein Sternchen symbolisiert.

$$\xi = \frac{99 \cdot F_{\text{Graben}} - 9.25 \cdot \sum_i (F_{\text{Insel}, i}) - 107.25 \cdot \sum_j (F_{\text{Insel}^*, j})}{98 \cdot \left[\sum_i (F_{\text{Insel}, i} \cdot h_i) + \sum_j (F_{\text{Insel}^*, j} \cdot 0.5) \right]}$$

In Bild 5.26 ist die wahrscheinliche Temperaturabhängigkeit von ξ durch die ausgezogene Linie angedeutet. Es bestätigt sich, daß die Si-Dichte im Typ-H-Silizid deutlich höher ist als im Silizium selbst. Eine grundsätzliche Änderung der Bilanzierung, indem den geätzten Substratbereichen zu den statistischen Adatomen eine zusätzliche $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion aus Si-Atomen zugeschlagen wird, reduziert die Si-Dichte im Silizid, führt aber immer noch zu deutlich über 1 liegenden Werten. Beispielsweise ergibt sich für 460°C eine Schwankung um $\xi = 1.2$. Da eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, wie sie sich in Bild 5.11 nur bei großzügiger Interpretation auf den geätzten Arealen andeutet, aber in keiner Weise als gesichert angesehen werden kann und sie letztendlich auf das qualitative Ergebnis einer erhöhten Si-Dichte keinen Einfluß hat, wurde eine entsprechende Bilanzierung rückwirkend ausgeschlossen.

Die hohe Si-Dichte ist ein erstaunliches Ergebnis und widerspricht dem üblichen Bild einer CsCl- Fe_{1-x}Si -Defektstruktur, bei der das Si-Subgitter ideal vorliegt und Defekte im Fe-Subgitter sich nur aus einem reduzierten Fe-Anteil heraus ableiten. Das gefundene Ergebnis deutet also auf kompliziertere Verhältnisse hin und kann nur mit dem Vorliegen einer Defektstruktur, bei der sich Si-Atome auf Gitterplätzen des Fe-Subgitters oder auf Zwischengitterplätzen befinden, interpretiert werden. Dabei besteht offenbar in der Weise eine Temperaturabhängigkeit, daß zu höheren Temperaturen hin die Si-Dichte, also der Defektanteil, ansteigt. Wie die Bestimmung der Fe-Dichte im nächsten Abschnitt zeigen wird, ist eine Positionierung der überschüssigen Si-Atome auf unbesetzten Fe-Plätzen grundsätzlich möglich. Ein solches Modell, in dem der interatomare Si-Mindestabstand, wie er sich bei der reinen Si-Diamant-Struktur ausbildet, weiterhin nicht unterschritten wird, widerspricht nicht unmittelbar grundlegenden chemischen Gesichtspunkten.

Es wurde bereits diskutiert, daß die Si-Atome einem starken Diffusionsaustausch unterliegen. Für die Wachstumssequenz aus Bild 5.17 zeigt sich dieses sehr anschaulich in Bild 5.27. Hier ist die zeitliche Entwicklung der Si-Atomanzahl in Teilsystemen gezeigt. Die Kurven geben die

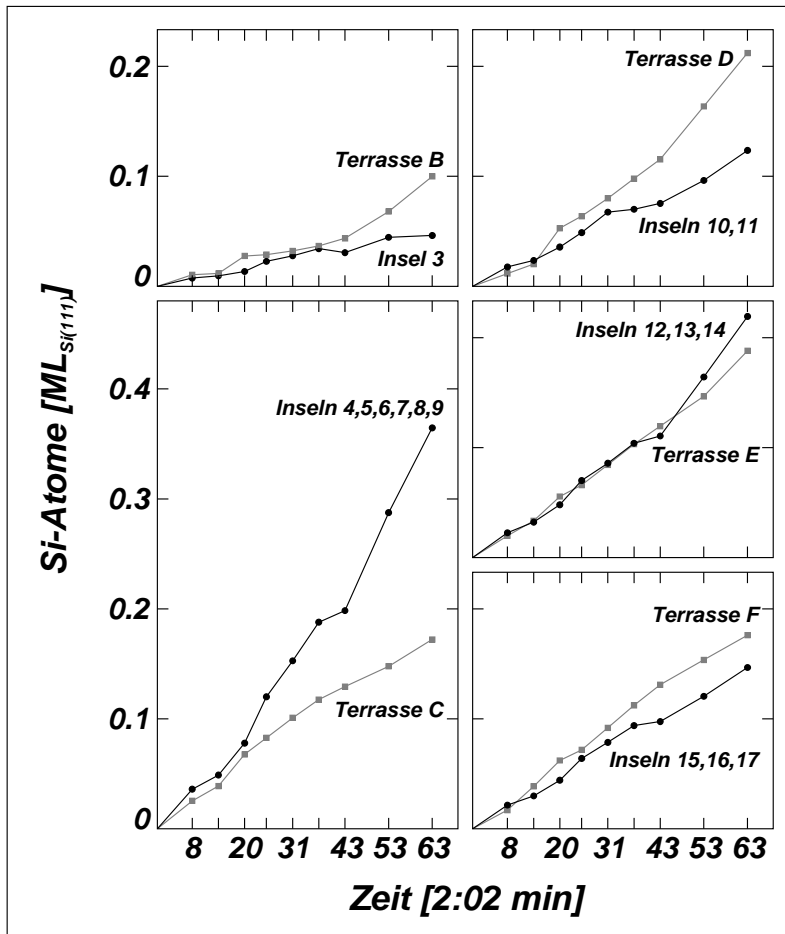


Bild 5.27: Zeitliche Entwicklung der Silizium-Atomanzahl in Teilsystemen von Bild 5.17 bei 465°C. Gezeigt ist der Ätzabtrag an den Stufenkanten der Terrassen B, C, D, E, F und der Einbau in den zugehörigen Silizidinseln, die jeweils auf den Kanten der entsprechenden Terrassen nukleiert sind.

an den Stufenkanten der Terrassen (B-F) freigesetzten und die von den Silizidinseln der entsprechenden Kanten eingefangenen Si-Atomanzahlen wieder. Deutlich ist sichtbar, daß für ein einzelnes Insel-Stufen-System die geätzte Si-Menge nur in geringem Maße mit der gebildeten Si-Menge im Silizid übereinstimmt. So zeigt Terrasse (B) zwar den geringsten Si-Abtrag und ebenfalls die geringste Si-Bildung, aber die Werte weichen in der Schlußphase der Sequenz um einen bedeutsamen Faktor von über 2 auseinander.

Einen tieferen Einblick in die Nettodiffusionsströme zwischen den Terrassensystemen erhält man durch eine von Terrasse (C) ausgehende Betrachtung. In diesem Teilsystem wurde erheblich mehr Silizid gebildet, als Silizium durch den Stufenrückzug bereitgestellt wurde. Infolgedessen kehrt sich die Relation im benachbarten höheren und tieferen System (B, D) um. Hier ist jeweils der Si-Abtrag höher. Die Inseln an der Terrassenkante (C) haben ihren Si-Bedarf also durch Einfang sowohl von der nächsthöheren als auch nächsttieferen Stufenkante gedeckt. Erst die übernächste, tiefer liegende Terrasse (E) weist wieder eine recht ausgeglichene Si-Bilanz auf. In der noch tiefer liegenden Terrasse (F) ist wiederum die Si-Freisetzung erhöht. Ursache hierfür ist sicherlich das Auftreten der implantiert wachsenden Typ-I-Insel (17), die, abgesehen von einem minimalen Überwachsen auf das tiefere Terrassenniveau (G), eher eine Si-freisetzende Nettobilanz aufweist und somit für den Si-Einfang ausfällt. Insgesamt betrachtet, ist das Verhalten des Stufenrückzuges so, daß der Si-Abtrag an den einzelnen Stufen trotz ungleicher Inselverteilung sich tendenziell angleicht.

Eine Aussage über die Fe-Diffusion kann gewonnen werden, wenn die Silizidmenge an einer Stufenkante mit der Breite der jeweils höheren und tieferen Terrasse verglichen wird. Hier zeigt sich, daß keine Abhängigkeit besteht. Vielmehr korreliert die Silizidmenge an einer Stufenkante mit der Anzahl der Inseln. Das bedeutet, daß während des Wachstums Fe-Atome nicht an die Terrasse, auf der sie ursprünglich gelandet sind, auch gebunden sind. Sie können ebenfalls Stufenkanten überqueren, und die Inseln besitzen, unabhängig von der lokalen Stufentopographie, etwa die gleiche Einfangrate für Fe-Atome und somit jeweils etwa gleiche Silizidvolumina.

5.2.5 Stöchiometrische Zusammensetzung für Typ-H

Um statistisch gesicherte Aussagen über den Fe-Anteil im Silizid machen zu können, müssen auch hier möglichst große Oberflächenareale mit ein und derselben Keimart ausgewertet werden. Da diese Bedingung nur für homogen nukleierte Typ-H-Inseln, nicht aber für die selteneren Typ-I-Inseln erfüllt ist, wird im nachfolgenden wiederum nur auf das Typ-H-Silizid Bezug genommen. Zunächst soll die Fe-Dichte im Silizid ermittelt werden. Anschließend ergibt sich mit der im vorherigen Abschnitt gefundenen Si-Dichte der stöchiometrische Fe-Anteil.

Es werden die in Bild 5.32 ausschnittsweise gezeigten Messungen ausgewertet. Die Fe-Bedeckung ist durch Absoluteichung eines Schwingquarzes quantitativ bestimmt und wird in der Einheit $ML_{Si(111)}$ angegeben, siehe Abschnitt 3.3.3. Für diese Bedeckung soll abkürzend $\theta_{Fe}(ML_{Si(111)})$ geschrieben werden. In den Bildern werden Regionen mit homogener Typ-H-Keimbildung ausgewählt. Inseln auf Fe-terminierten Domänen und entlang von Domänengrenzen sollen auch hier wie bei der Si-Bilanz unberücksichtigt bleiben, da ihr Tiefenprofil nicht eindeutig geklärt ist. Für die Inselgruppen wird das Einfangareal F_{Areal} für diffundierende Fe-Atome ausgemessen. Dieses wird über Mittelsenkrechten zwischen innerhalb und außerhalb liegenden Randinseln als Umrißfläche festgesetzt.

Im weiteren wird die innerhalb dieses Areales gebildete Silizidmenge in eine homogen verteilte gedachte, augenscheinliche Silizid-Bedeckung in der Einheit ML umgerechnet. Diese Bedeckung $\theta_{Silizid}(ML)$ ergibt sich aus den Inselgrundrißflächen $F_{Insel, i}$, Inselhöhen h_i und dem ermittelten Einfangareal F_{Areal} . Im Zähler ist ein Faktor 2 einzufügen, da die Inselhöhe nicht in ML, sondern in BL angegeben wird.

$$\theta_{Silizid}(ML) = \frac{\sum_i (F_{Insel, i} \cdot h_i \cdot 2)}{F_{Areal}}$$

Durch Quotientenbildung errechnet sich dann der Dichtefaktor η für Fe-Atome. Dieser Faktor gibt an, wieviele Fe-Atome im Silizid auf einen hypothetischen Si-Volumengitterplatz kommen und kann somit direkt mit dem entsprechenden Dichtefaktor ξ für die Si-Atome im Silizid verglichen werden.

$$\eta = \frac{\theta_{Fe}(ML_{Si(111)})}{\theta_{Silizid}(ML)} \quad (5.3)$$

In Bild 5.28 wird der temperaturabhängige Verlauf von η durch die Meßpunkte der oberen Kurve

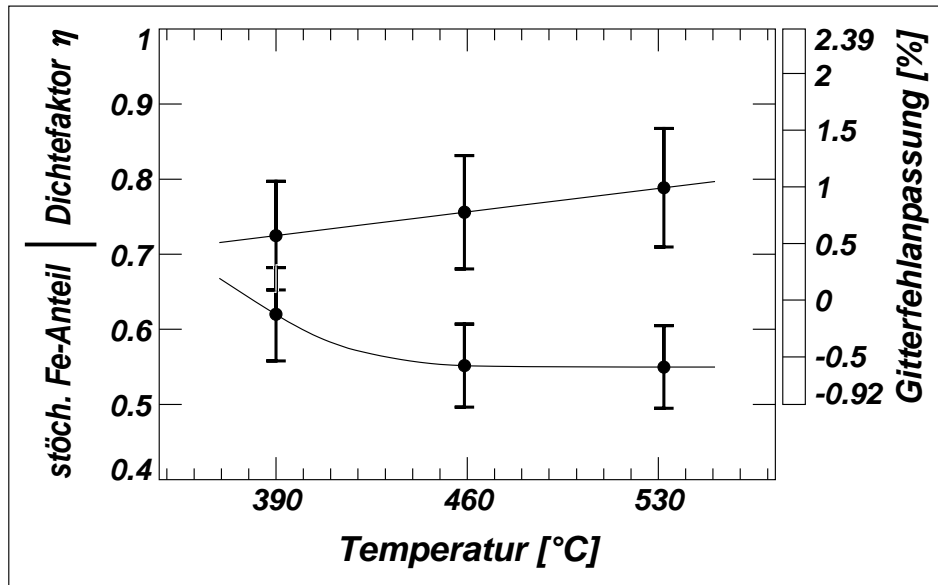


Bild 5.28: Temperaturabhängigkeit des Dichtefaktors η für Eisen (obere Kurve) und des stöchiometrischen Eisenanteils (untere Kurve) im Silizid von Typ-H-Inseln. Die Skala rechts gibt die nach [Whi95] linear interpolierte Gitterfehlpassung in Abhängigkeit des stöchiometrischen Eisenanteils wieder.

angegeben. Die Fehlerbalken von 10% resultieren aus der 5%igen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Fe-Bedeckung $\theta_{Fe}(ML_{Si(111)})$ und einer weiteren geschätzten 5%igen Ungenauigkeit bei der Festlegung des exakten Fe-Einfangareals F_{Areal} . In dem untersuchten Temperaturbereich liegen die Werte für η etwa zwischen 0.7 und 0.8. Eine Temperaturabhängigkeit scheint sich in der Art und Weise anzudeuten, daß der Defektanteil zu höheren Temperaturen hin geringfügig abnimmt.

Das temperaturabhängige Verhalten ist erstaunlich und steht im Gegensatz zu bisherigen SPE-Experimenten. In der Literatur wird nämlich ein kontinuierlicher Abfall der Fe-Dichte beschrieben, der bei 500°C in der Halbbesetzung des Fe-Subgitters mündet, siehe Abschnitt 5.1.2. In RDE-Experimenten liegen aufgrund der Inselbildung, im Gegensatz zur Bildung von geschlossenen Silizidlagen bei der SPE, offensichtlich andere Verhältnisse vor. Die deutlich über 0.5 liegende Abschätzung bestätigt auf der anderen Seite, daß kein γ -FeSi₂ besteht und unterstützt die entsprechende Interpretation der Oberflächenrekonstruktion in Abschnitt 5.2.1. Bezüglich einer kohärenten CsCl-Fe_{1-x}Si-Struktur, die somit für die Typ-H-Inseln unterstützt wird, bedeutet dies, daß zu 20-30% unbesetzte Fe-Gitterplätze im Fe-Subgitter vorliegen.

Da gemäß des vorherigen Abschnitts die Si-Dichte im Silizid von der Dichte der bisher in der Literatur angenommenen, perfekten Si-Grundstruktur des CsCl-FeSi-Gitters abweicht, gibt der Dichtefaktor η nicht automatisch den stöchiometrischen Fe-Anteil im Silizid an. Dieser bestimmt sich vielmehr aus der Quotientenbildung mit dem Si-Dichtefaktor ξ .

$$\text{stöchiometrischer Fe-Anteil} = \frac{\eta}{\xi} \quad (5.4)$$

Mit dem in Bild 5.26 skizzierten Verlauf von ξ und den gefundenen Werten für η zeigt sich das temperaturabhängige Verhalten des stöchiometrischen Fe-Anteils in Bild 5.28 durch die Punkte der tiefer liegenden Kurve. Der Wert fällt von etwa 0.62 bei 390°C auf etwa 0.55 bei 460°C ab und verbleibt bei weiter ansteigender Temperatur nahezu konstant.

Die auf der rechten Seite des Bildes dargestellte Skala zeigt die Gitterfehlانpassung von CsCl-Fe_{1-x}Si. Diese wurde durch lineare Interpolation aus den beiden Randwerten +2.39 für $x = 0$ bzw. den stöchiometrischen Fe-Anteil von 1 und -0.92 für $x = 0.5$ bzw. den stöchiometrischen Fe-Anteil von 0.5 abgeleitet. Die beiden in der Literatur angegebenen Randwerte beziehen sich auf Silizidfilme, die durch stöchiometrische Koevaporation bei RT hergestellt wurden [Whi95]. Die Darstellung suggeriert, daß die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Stöchiometrien in der Nähe der optimalen Gitteranpassung der CsCl-Fe_{1-x}Si-Struktur liegen. D.h., die Stöchiometrie paßt sich beim Wachstum der Typ-H-Silizidinseln derartig an, daß Verspannungen am Interface minimiert werden.

Eine solche direkte Interpretation ist aber exakterweise aus zwei Gründen heraus unkorrekt. Erstens ist, wie sich ja zuvor gezeigt hat, bei den durch RDE gewachsenen Inseln auch die Si-Dichte temperaturabhängig, so daß durch alleinige Angabe der Stöchiometrie die Silizidverhältnisse nicht eindeutig beschrieben werden. Es ist wahrscheinlich, daß das bei RT hergestellte Silizid wegen der erzwungenen Stöchiometrie durch Koevaporation im diffusionslimitierten Grenzfall eine völlig andere Si-Dichte aufweist. Diese liegt möglicherweise tatsächlich, in Übereinstimmung mit der in der Literatur diskutierten Si-defektfreien CsCl-Fe_{1-x}Si-Struktur, bei $\xi = 1$, so daß in den durch RDE gewachsenen Inseln aufgrund der erhöhten Si-Dichte der Gitterfehler zum Positiven hin verschoben sein müßte. In dieser Sichtweise ist es insbesondere unwahrscheinlich, daß die gefundenen, nahezu identischen Stöchiometriewerte für 460 und 530°C zu einer identischen Gitterfehlانpassung führen, da die Siliziddichte bei 530°C sowohl bezüglich des Si- als auch des Fe-Anteils höher liegt.

Zweitens müßte für eine korrekte Interpretation der Gitterfehlانpassung die unterschiedliche thermische Expansion für Silizium und Silizid mitberücksichtigt werden. Die bei RT ermittelte Gitterfehlانpassung des bei RT gewachsenen Silizides dürfte beim Vorliegen unterschiedlicher thermischer Expansionskoeffizienten nicht einfach auf die bei höherer Temperatur gewachsenen Filme, selbst bei Zugrundelegung einer völlig identischen inneren Struktur, übertragen werden. Im allgemeinen weisen aber gerade die Fe-Silizide aufgrund ihres höher expansiven Fe-Anteils² einen erheblich größeren Koeffizienten, verglichen mit reinem Silizium, auf. Es ist daher anzunehmen, daß auch bei dem hier vorliegenden, pseudomorphen Silizid der Typ-H-Inseln ein anderes thermisches Expansionsverhalten als beim Si-Substrat vorliegt, das folglich nicht außer Acht gelassen werden darf.

Aus dieser Argumentation heraus kann eher abgeleitet werden, daß keine Gitteranpassung während des RDE-Wachstums erreicht wird. Der gefundene Dichtefaktor von $\eta = 0.7 - 0.8$ für Eisen und die zusätzliche Einlagerung von Silizium bedeuten in bezug auf die zitierten Literaturwerte für CsCl-Fe_{1-x}Si nämlich, daß bereits bei RT ein positiver Wert für die Gitterfehlانpassung vorliegt. Bei Temperaturen über RT sollte dieser Fehler aufgrund der höheren thermischen Expansion des Silizides sogar noch weiter ansteigen. Auch die experimentellen Ergebnisse im Zusammenhang mit der Ausbildung von Stufenprofilen auf koaleszierten, unterschiedlich hoch fußenden Inselfsystemen in Abschnitt 5.2.3 deuten darauf hin, daß das Typ-H-Silizid bei Wachstumstemperaturen um 465°C eine etwas größere vertikale Gitterkonstante als Silizium aufweist

²Der lineare thermische Expansionskoeffizient nimmt im Temperaturintervall 300 - 800°K für Eisen den Wertebereich $11.7 - 16.6 \times 10^{-6} (\text{°K})^{-1}$ und für Silizium $2.5 - 4.3 \times 10^{-6} (\text{°K})^{-1}$ an [Phy63].

und daß somit eine insgesamt positive Gitterfehlانpassung der kubischen Struktur vorliegt. Das Einklappen von Inselrändern während der Dickenzunahme beim Lagenwachstum zeigt Verspannungen an der Grenzfläche an und läßt so zwar nicht das Vorzeichen, aber zumindest das Vorliegen einer Fehlanpassung ebenfalls erkennen.

Die Mitberücksichtigung der durchaus großen Fehlertoleranzen bei den ermittelten Zahlenwerten und ein Ausschließen von gesonderten Defektplätzen für Si-Atome könnte zu dem folgenden Modell für die Silizidstruktur von Typ-H-Inseln führen: Im gesamten Temperaturbereich liegt ein perfektes Si-Subgitter vor. Das Fe-Subgitter ist hingegen nur unvollständig durch Fe-Atome besetzt, und freie Fe-Gitterplätze werden zu einem Teil durch zusätzliche Si-Atome aufgefüllt. Mit ansteigender Wachstumstemperatur verringert sich der Anteil verbleibender, unbesetzter Plätze durch zunehmende Einlagerung von sowohl Fe- als auch Si-Atomen. Dieses geht so lange vonstatten, bis schließlich im Bereich von 530°C alle Positionen im Fe-Subgitter vollständig besetzt sind und die Summe ($\xi + \eta$) den Wert 2 erreicht.

5.2.6 Kritische Keimgröße und Gesamtaktivierungsenergie

Im Rahmen der Nukleationstheorie nach Venables, siehe Abschnitt 4.2.2, sollen Aussagen über statistisch kinetische Größen des Wachstums gefunden werden. Es sind dies die kritische Keimgröße i , und die Gesamtaktivierungsenergie E . Da die Theorie, wie bereits erwähnt, hinsichtlich der reaktiven Silizidsysteme nicht exakt ist, sollen die Ergebnisse lediglich als Näherungen aufgefaßt werden, die einen Vergleich der verschiedenen Systeme untereinander erlauben. Auf der anderen Seite lassen sich mit den gefundenen Werten Keimdichten für beliebige Präparationsbedingungen in Zukunft vorhersagen.

Kritische Keimgröße

Zur Bestimmung der kritischen Keimgröße wurde eine Reihe von *in situ* Experimenten durchgeführt, bei denen bei konstanter Substrattemperatur die Aufdampfrate variiert wurde. Bild 5.29 zeigt Ausschnitte von STM-Aufnahmen zu vier verschiedenen Experimenten bei $T=459^\circ\text{C}$ mit etwa gleicher Fe-Bedeckung. Die Höhe der Bedeckung wurde so gewählt, daß die Nukleationsphase vollständig abgeschlossen und somit das Maximum der Inseldichte erreicht ist, auf der anderen Seite aber eine Reduzierung der Inseldichte durch Koaleszenz großflächiger Inseln ohne weiteres ausgeschlossen werden kann. Die Aufdampfrate nimmt im Verlauf der Bilder kontinuierlich ab, sie beträgt in (a) 6.65, (b) 2.57, (c) 1.57 und (d) $1.13 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Deutlich ist zu sehen, daß die Inseldichte, wie im Rahmen der Theorie zu erwarten, mit geringerer Aufdampfrate abnimmt. Die reziproke Größe, die Keimungsfläche einer Insel, steigt in entsprechender Weise an.

Für die quantitative Auswertung können nur ungestörte (7×7)-Domänen herangezogen werden, auf denen entsprechend der Theorie eine homogene Keimbildung stattfindet. Bereiche inhomogener Keimbildung, wie sie hier an Domänengrenzen, Substratstufen oder auf Fe-terminierten Domänen vorkommen, müssen unberücksichtigt bleiben. In allen Bildern sind die bereits be-

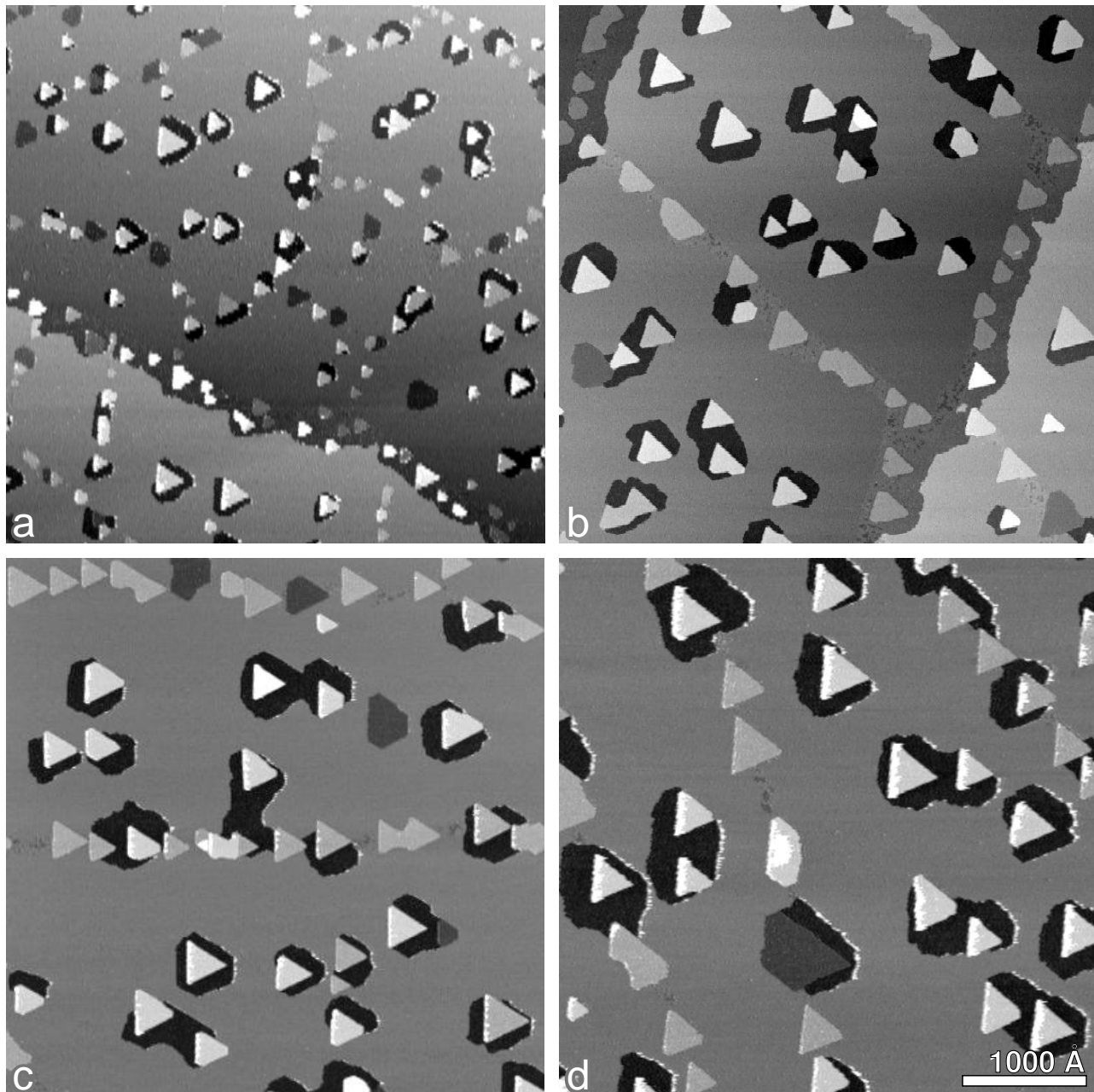


Bild 5.29: Inseldichten bei verschiedenen Aufdampfpraten und konstanter Substrattemperatur von 459°C . Die Aufdampfprate beträgt in (a) 6.65; (b) 2.57; (c) 1.57; (d) $1.13 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Bedeckung ist in (a) 2.66; (b) 2.56; (c) 2.66; (d) $3.32 \times 10^{-1} \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Der Scan-Ausschnitt entspricht in allen Bildern einer Fläche von $4400 \times 4400 \text{ \AA}^2$. Die Aufnahmen entstanden nach der Préparation bei RT.

schriebenen Inselnformen, Typ-H-, Typ-I- und halbtransformierte Typ-S-Inseln vertreten. Auf den ungestörten (7×7) -Domänen liegen allerdings fast ausschließlich Typ-H-Inseln vor, siehe auch Bild 5.21. Dieses ist offensichtlich die Inselnform, die bei homogener Keimbildung bevorzugt wächst. Da Typ-S-Keime in der Nukleationsphase als deren Ursprungsform anzusehen sind, siehe Abschnitt 5.2.1, bezieht sich der zu ermittelnde Wert i der kritischen Keimgröße nur auf diese Keimform.

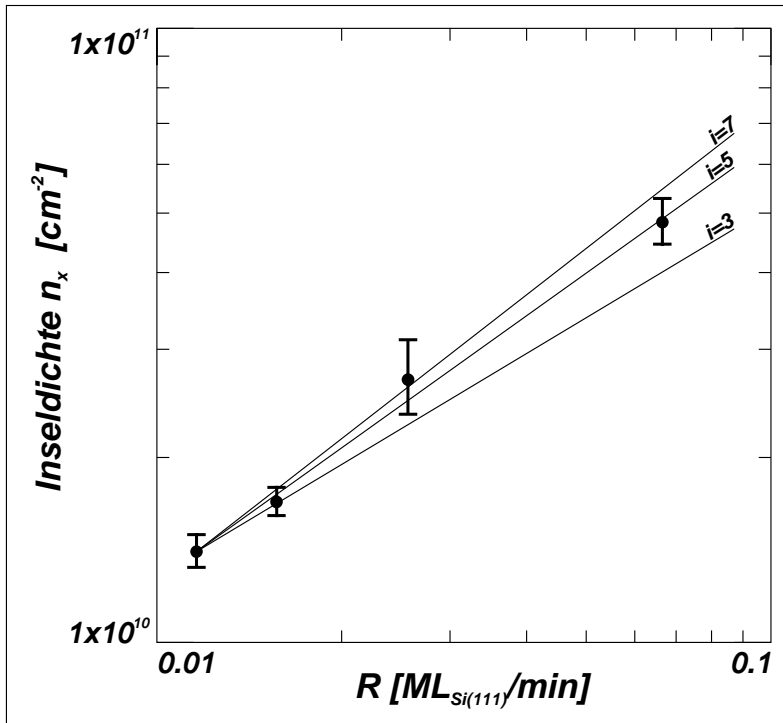


Bild 5.30: Abhängigkeit der Nukleationsdichte von der Aufdampfrate bei konstanter Substrattemperatur von 459°C. Die Werte ergeben sich aus den in Bild 5.29 ausschnittsweise gezeigten Messungen. Die Fehlerbalken spiegeln die lokale statistische Variation der Keimdichte wider. Im Rahmen der Nukleationstheorie ergibt sich aus der Steigung von etwa 0.71 eine kritische Keimgröße $i = 5$.

Damit die quantitative Auswertung der STM-Bilder hinreichend genau wird, müssen nichtlinear verdriftete Scans entzerrt und in X- und Y-Richtung exakt skaliert werden. Da wegen der Größe der Bilder die atomare Auflösung der (7×7)-Rekonstruktion fehlt, wird die Korrektur über die Gleichseitigkeit der dreieckigen Silizidinseln vorgenommen. Auf diese Weise ergeben sich für die Keimungsfläche einer Insel die Werte (a) $207\,000 \pm 18\,000 \text{ \AA}^2$, (b) $373\,000 \pm 52\,000 \text{ \AA}^2$, (c) $590\,000 \pm 31\,000 \text{ \AA}^2$ und (d) $711\,000 \pm 44\,000 \text{ \AA}^2$. Die Standardabweichung gibt die lokale statistische Variation an, wie sie sich aus der Auswertung unterschiedlicher (7×7)-Domänen unter Nichtbeachtung der inhomogenen Randeffekte ergibt. Die mittlere Gesamtkeimdichte unter Einbeziehung auch der inhomogen nukleierten Inseln hängt von der jeweiligen Defektstruktur ab und ist in der Regel deutlich größer. Beispielsweise ergibt sich in Bild 5.29 (a) die höchste Abweichung innerhalb der gezeigten Meßserie. Die Gesamtkeimdichte steigt hier um einen Faktor 1.39. Lediglich in (b) sind beide Werte nahezu identisch.

Entsprechend des Potenzgesetzes aus Gleichung 4.4 zeigt die Funktion $n_x(R)$, maximale Inseldichte als Funktion der Aufdampfrate, im doppellogarithmischen Maßstab einen linearen Zusammenhang über den Faktor p . Die experimentell gewonnenen Werte sind in dieser Weise in Bild 5.30 dargestellt. Sie können durch eine ausgewählte Gerade mit der Steigung von $p = 0.71$ am besten approximiert werden. Daraus ergibt sich für das hier vorliegende Kondensationsregime ‘2-dim. Inseln/Kond. vollständig’, siehe Tabelle 4.2, eine kritische Keimgröße von $i = 5$. Ein Typ-S-Keim braucht also mindestens $i + 1 = 6$ Fe-Atome, um die Struktur der (7×7)-Rekonstruktion aufbrechen und einen stabilen Silizidkeim bilden zu können. Da Typ-S-Keime mit großer Wahrscheinlichkeit eine chemische Zusammensetzung von $\text{Fe}:\text{Si} \approx 1.12:1$ annehmen, siehe Abschnitt 5.3.8, verbraucht ein Silizidkeim im Moment der Entstehung gleichzeitig etwa 4-5 Si-Atome. Eine Übertragung der bei 459°C gefundenen Keimgröße für Fe-Atome auf andere Substrattemperaturen sollte gemäß der Nukleationstheorie erlaubt sein.

Wie bereits diskutiert, treten auf ungestörten (7×7) -Domänen neben den eigentlichen Typ-H-Inseln auch Typ-I-Inseln mit sehr viel geringerer Inseldichte auf. Dieses kann so interpretiert werden, daß Typ-I-Inseln einen größeren kritischen Keim i besitzen. D.h., zur Bildung müssen mehr Fe-Atome beitragen, als zum Aufbrechen der (7×7) -Struktur ursprünglich nötig sind. Äquivalent hierzu ist auch ein zweiter denkbarer Interpretationsansatz, nach dem der Reaktionsweg aus einem überkritischen Cluster von $5 + 1$ Fe-Atomen in Richtung eines Typ-I-Keimes energetisch ungünstiger ist.

Es soll ein Vergleich mit anderen Epitaxieverfahren bzw. Systemen vorgenommen werden. Bei der Kodeposition von Eisen und Silizium bei höheren Temperaturen $> 600^\circ\text{C}$ ergibt sich eine kritische Keimgröße von $i = 3.3 \pm 0.4$ [Woh94]. Dieser kleinere Wert ist durchaus plausibel, da auf der vorreagierten (1×1) -Oberfläche das Aufbrechen der Rekonstruktion durch Fe-Atome entfällt. Fe-Atome können sich direkt mit Si-Atomen zu Silizidclustern zusammenlagern. Es ist anzunehmen, daß der Wert $i + 1 \approx 4$ dementsprechend die Gesamtanzahl von Fe- und Si-Atomen angibt, die notwendig ist, um einen stabilen Silizidkeim zu bilden. Die Anzahl von Fe-Atomen alleine sollte in einem solchen Cluster bei Berücksichtigung der Stöchiometrie nochmals kleiner sein und nahe 1-2 liegen. CVD-Experimente ergeben bei 400°C einen kritischen Keim von $i = 2.0 \pm 0.7$ und bei höherer Temperatur von 500°C einen Wert $i = 7.4 \pm 0.8$ [Dor99]. Für 459°C könnte somit ein interpolierter Wert $i \approx 5$ angenommen werden, der sich mit dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen MBE-Wert deckt. Auf der anderen Seite widerspricht die starke Temperaturabhängigkeit des kritischen Keimes bei der CVD der herangezogenen Nukleationstheorie, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß es sich bei der möglichen Übereinstimmung um einen Zufallsbefund handelt. Weitere Temperatur-Meßreihen wären in diesem Zusammenhang wünschenswert. Zumindest für die Si-Homoepitaxie wurde in der Vergangenheit bewiesen, daß sich die Nukleationsphase bei der CVD trotz ähnlichen Erscheinungsbildes der späteren Inseln stark von der bei der MBE unterscheidet. Hier ergeben sich für CVD-Experimente sogar negative i -Werte, was im Rahmen der Theorie nicht sinnvoll interpretiert werden kann [And94]. Als Ursache für die Beeinflussung der Nukleation bei der CVD kommt die Anwesenheit von Restbestandteilen der Trägergase in Betracht.

Der Vergleich mit dem Cu/Si-System in Abschnitt 6.2.6 zeigt, daß die kritische Keimgröße dort ebenfalls recht genau den Wert $i = 5$ annimmt. Es erscheint auch interessant, einen Blick auf das homoepitaktische System Silizium auf Si(111)- (7×7) zu werfen. Dieses System wurde in MBE-Experimenten bereits eingehend untersucht [And94, Voi95, And96]. Die kritische Keimgröße ergibt sich hier zu $i = 5-7$ und deckt sich in guter Näherung auch mit dem für das Fe-Silizid gefundenen Wert von $i = 5$. Anschaulich bedeutet dies, daß das Nukleationsverhalten der Fe- und Cu-Silizidinseln dem von reinen Si-Inseln entspricht, daß die Dynamik des Nukleationsprozesses aber durch Fe- bzw. Cu-Atome, also die Metall-Rate R , bestimmt wird. In allen Fällen sind etwa $5 + 1$ interagierende Teilchen notwendig, um die (7×7) -Rekonstruktion zur Bildung eines stabilen Keimes aufzubrechen. Die Wirkung der unterschiedlichen Spezies Eisen, Kupfer und Silizium ist hierbei also etwa identisch.

Die heterogene Nukleation an Stufenkanten unterscheidet sich gegenüber der soeben beschriebenen homogenen Nukleation dadurch, daß sie früher stattfindet. Dieses kann beispielhaft in der Sequenz von Bild 5.7 gesehen werden. Die Bildung initialer Typ-S-Keime erfolgte an der

Stufenkante bereits in Teilbild (a) bei niedriger Fe-Bedeckung, während die Bildung auf der geschlossenen (7×7)-Terrasse bzw. der Fe-terminierten Domäne erst später in Teilbild (b) zu beobachten ist. Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß die kritische Keimgröße an Stufenkanten reduziert ist. Es sind weniger Fe-Atome nötig, um das Substrat von der geschwächten Seite her aufzubrechen, so daß dieses früher vonstatten geht. Dies ist aber nur ein möglicher Interpretationsansatz. Ebensogut könnte der kritische Keim unverändert sein, wenn im Gegenzug angenommen wird, daß diffundierende Fe-Atome in einer Potentialsenke am Fuß der Stufenkante festgehalten werden und sich lokal anreichern können. Auch auf diese Weise würde sich ein in diesem Falle gleich großer kritischer Keim gegenüber der Terrasse vorzeitig bilden.

Gesamtaktivierungsenergie

Um die Bestimmung der Gesamtaktivierungsenergie nach Gleichung 4.4 vorzunehmen, wurde in einer zweiten Reihe von *in situ* Experimenten Oberflächen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen von (a) 390°C, (b) 459°C und (c) 532°C präpariert. Bild 5.32 zeigt STM-Bildausschnitte aus zum Teil wesentlich größeren Scans. Die Aufdampfrate wurde über die Meßreihe hin konstant bei $2.57 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$ gehalten und die Fe-Bedeckung ist in allen Bildern gleich. Entsprechend der Nukleationstheorie ist ein deutlicher Abfall der Inseldichte mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Keimungsfläche einer Insel beträgt in (a) $126\,000 \pm 15\,000 \text{ \AA}^2$, (b) $373\,000 \pm 52\,000 \text{ \AA}^2$ und in (c) $1\,660\,000 \pm 340\,000 \text{ \AA}^2$. Die gehäufte Nukleation an Domänengrenzen und Stufenkanten darf auch hier bei der quantitativen Auswertung nicht berücksichtigt werden.

Nach Gleichung 4.4 ergibt sich für $n_x(T)$, die maximale Oberflächendichte von Silizidinseln als Funktion der Substrattemperatur, ein linearer Zusammenhang, wenn die Inseldichte in einem

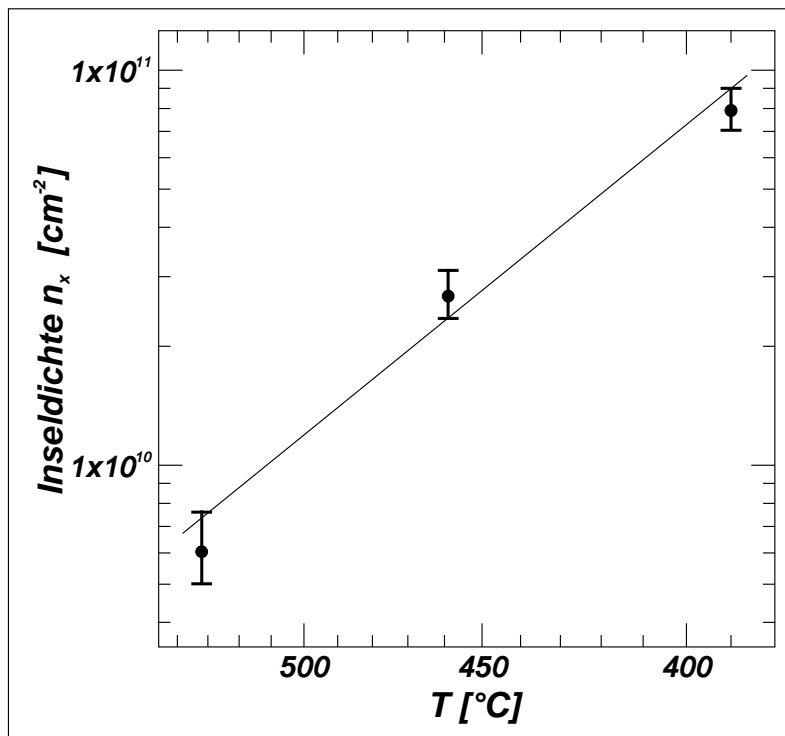


Bild 5.31: Abhängigkeit der Nukleationsdichte von der Substrattemperatur bei konstanter Aufdampfrate von $2.57 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Werte ergeben sich aus den in Bild 5.32 ausschnittsweise gezeigten Messungen. Die Fehlerbalken spiegeln die lokale statistische Variation der Keimdichte wider. Im Rahmen der Nukleationstheorie ergibt sich aus der Steigung eine Gesamtaktivierungsenergie von $E = 0.81 \text{ eV}$.

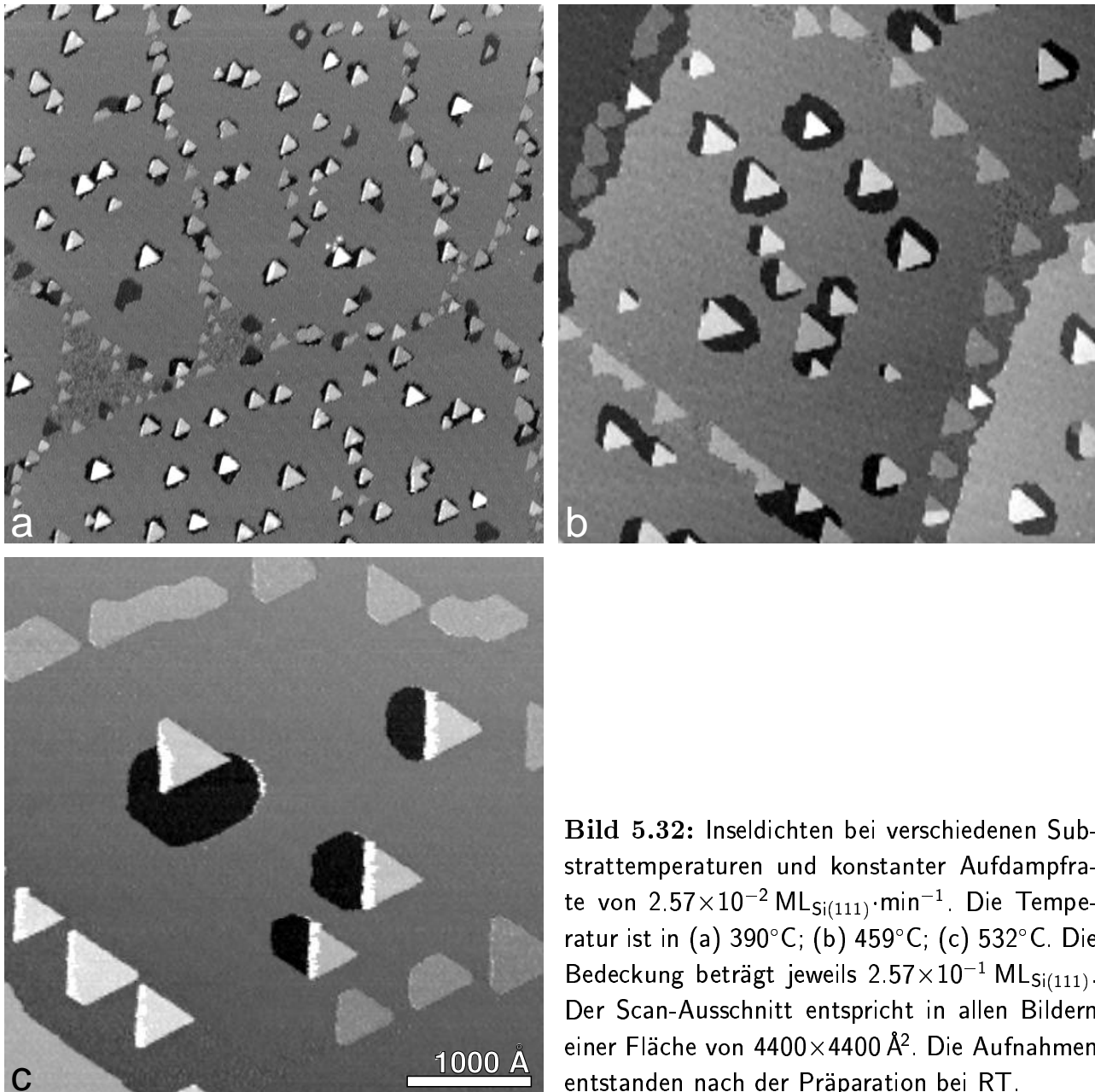


Bild 5.32: Inseldichten bei verschiedenen Substrattemperaturen und konstanter Aufdampftrate von $2.57 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Temperatur ist in (a) 390°C ; (b) 459°C ; (c) 532°C . Die Bedeckung beträgt jeweils $2.57 \times 10^{-1} \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Der Scan-Ausschnitt entspricht in allen Bildern einer Fläche von $4400 \times 4400 \text{ \AA}^2$. Die Aufnahmen entstanden nach der Präparation bei RT.

Arrhenius-Plot logarithmisch über $1/kT$ aufgetragen wird. Die Gesamtaktivierungsenergie E kann dann direkt aus der Steigung bestimmt werden. In Bild 5.31 sind die gewonnenen Meßdaten in entsprechender Weise aufgetragen. Die drei Meßpunkte lassen sich in den Grenzen ihrer Variationsbreiten auch hier, wie nach der Theorie zu erwarten, linear approximieren. Aus der Steigung ergibt sich eine Gesamtaktivierungsenergie von $E = 0.81 \text{ eV}$.

Eine weitere Aufschlüsselung in die Aktivierungsenergie E_d für die Oberflächendiffusion von Eisen auf $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ ist für den vorliegenden Fall '2-dim. Inseln/Kond. vollständig' nach Tabelle 4.2 vorgegeben. Hierzu müßte allerdings die Bindungsenergie des kritischen Clusters E_i aus 5 Fe-Atomen auf $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ bekannt sein, ein Wert der sich aufgrund der Kompliziertheit der Oberfläche nicht ohne weiteres theoretisch abschätzen läßt.

Der Wert für die Gesamtaktivierungsenergie deckt sich gut mit dem Wert $E = 0.86 \pm 0.08 \text{ eV}$,

der bei der Koevaporation gefunden wird [Woh94]. Allerdings darf der guten Übereinstimmung nicht zu hohe Bedeutung beigemessen werden, da bei diesen Experimenten deutlich andere Verhältnisse auf der Oberfläche vorliegen. So erfolgt die Diffusion auf Si(1×1) gegenüber Si(7×7), was die Variable E_d verändert, und es bilden sich direkt Silizidkeime gegenüber reinen Fe-Clustern, was die Variable E_i beeinflusst. Auch die kritischen Keimgrößen differieren, s.o. Bei der CVD ergibt sich ein etwas nach unten abweichender Wert von $E = 0.72 \pm 0.18$ eV [Dor99].

Beim Cu/Si-System wird für die Gesamtaktivierungsenergie ein vergleichsweise kleiner Wert von nur etwa $E = 0.47$ eV gefunden, siehe Abschnitt 6.2.6. Dieser kann plausibel mit einer erheblich kleineren Diffusionsbarriere E_d erklärt werden. Für Kupfer zeigt sich die entsprechend hohe Mobilität der Atome anschaulich in ausgeprägten Diffusionsströmen auch in von der Tunnelspitze abgeschattete Regionen. Solche langreichweitigen Diffusionsprozesse finden demgegenüber beim Fe/Si-System aufgrund des größeren Wertes für E_d so gut wie nicht statt. Für das homoepitaktische Si/Si(111)-(7×7)-System läßt sich aus den graphisch dargestellten Daten in [Voi95] eine Gesamtaktivierungsenergie $E = 1.03$ eV ermitteln. Dieser Wert weicht gegenüber dem Fe/Si-System etwas nach oben ab. Insgesamt betrachtet entsprechen die Nukleationsverhältnisse des Fe/Si-Systems eher denen der Si-Homoepitaxie als denen des verwandten Metall-Halbleiter-Systems Cu/Si.

5.2.7 Wachstum bei 160°C

Bild 5.33 zeigt eine Wachstumssequenz bei 160°C. Wegen der geringeren Beweglichkeit der Fe-Atome steigt die Nukleationsdichte, verglichen mit Messungen entsprechender Aufdampftrate bei höheren Substrattemperaturen, erwartungsgemäß stark an. Es fällt auf, daß die Keime fast ausschließlich auf (7×7)-Halbzellen nukleieren, die den Stapelfehler aufweisen. In Teilbild (c) wurden im linken oberen Ausschnitt Halbzellen zu den jeweiligen Keimen mit Dreiecken markiert. Von den insgesamt 14 Zellen zeigen lediglich 2 nach oben, was mit der stapelfehlerfreien Orientierung übereinstimmt.

Die Bildung geordneter, kristalliner Silizidinseln unterbleibt, stattdessen entstehen strukturlose, vielgestaltige Keime. Zunächst treten die Keime in (b) als dunklere Areale innerhalb der (7×7)-Rekonstruktion in Erscheinung. Hierbei handelt es sich sicherlich nicht um echte Lochbildung, sondern um Verschiebungen der (7×7)-Adatome bzw. Störungen der elektronischen Zustände durch Fe-Atome. Für die gewählte positive Biasspannung tritt dabei offenbar eine Absenkung der Zustandsdichte auf. Ähnliche Effekte werden ausführlicher für die Abscheidung bei RT diskutiert. Mit fortlaufender Bedampfung bilden sich im Keimzentrum zunehmend vorstehende Cluster. Hierbei ist eine begrenzte Dynamik in Form partieller Verschiebungen und Clusterauflösungen feststellbar. Um die vorstehenden Cluster herum bestehen gestörte, abgedunkelte Bereiche fort. Diese weiten sich zunehmend aus. Cluster dicht aneinander grenzender Zellen beginnen zusammenzuwachsen. In (f) weisen die höchsten Keime ein Niveau von etwa +2 BL oberhalb der (7×7)-Oberfläche auf.

Bezüglich der gestörten Bereiche innerhalb der (7×7)-Rekonstruktion kann eine Bildung echter Gräben, was der weiterführenden Auflösung der obersten Si-Bilage entspräche, aber nicht ein-

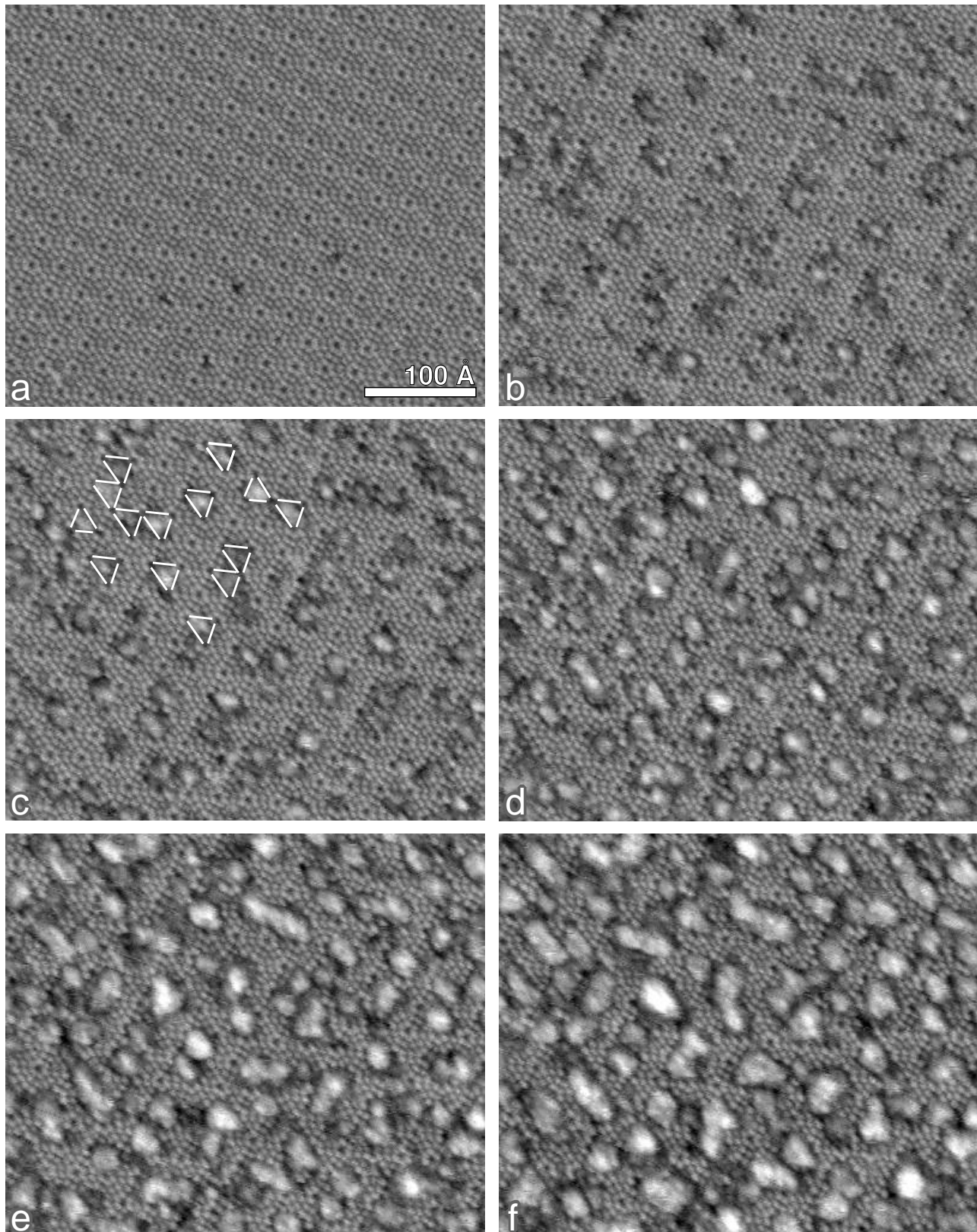


Bild 5.33: Wachstum von ungeordneten Silizidkeimen bei 160°C. Die Nukleation erfolgt bevorzugt auf (7×7)-Halbzellen mit Stapelfehler, in (c) durch nach unten zeigende Dreiecke markiert. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 2:03 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 4; (e) 6; (f) 8. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 24 sec abgezogen.

deutig beobachtet werden. Es ist anzunehmen, daß die Cluster daher Fe-reich sind und nur einen begrenzten Anteil interdiffundierter Si-Adatome aufweisen. Stöchiometrien Fe_3Si , $\text{Fe}_3\text{Si}_{1-y}$, wie sie bezüglich des SPE-Oberflächenphasendiagrammes diskutiert werden, kommen in Betracht. Die Bildung kristalliner Silizidkeime wird vermutlich durch mehrere Faktoren behindert. Zum einen könnten hinsichtlich der Stöchiometrie nicht ausreichend viele Si-Atome mobilisiert werden, zum anderen besteht die Möglichkeit, daß die silizidbildende Reaktion bei der vorliegenden Temperatur von 160°C ohnehin nicht mehr ausreichend aktiviert wird. Fe/Si-Kodepositions-experimente auf gespaltenen und damit unrekonstruierten Si(111)-Flächen könnten hierüber weiteren Aufschluß geben.

5.2.8 MBE-Abscheidung bei RT

Bild 5.34 zeigt die Deposition von Eisen bei Raumtemperatur (RT). Es fällt auf, daß es zunächst nicht zu einer rein amorphen Abscheidung von Eisen auf dem Substrat kommt, sondern daß gezielte strukturelle Veränderungen an der (7×7)-Rekonstruktion auftreten. In den Teilbildern (b) und (c) sind Ausschnitte markiert, die solche charakteristischen Strukturveränderungen im zeitlichen Verlauf des anfänglichen Wachstums zeigen. Sie sind in Bild 5.35 vergrößert und in höherer zeitlicher Auflösung dargestellt.

Ein primär auftretendes, auffälliges Merkmal, welches sich beim Abspielen der gesamten Bildsequenz in Form eines Filmes eindrucksvoll darstellt, ist eine gezielte Modulation der Zustandsdichte der zentralen Adatome innerhalb stapelfehlerfreier (7×7)-Einheitszellenhälften. Die Modulation der Zustandsdichte, die eins, zwei und auch alle drei Adatome erfassen kann, tritt in den STM-Bildern als leichtes Rauschen unter Ausbildung sog. *spikes* in Erscheinung. Sie stellt offensichtlich die Vorstufe zu weiterführenden Strukturänderungen dar und soll daher als *Precursor*-Zustand bezeichnet werden. Es liegt nahe zu vermuten, daß der *Precursor*-Zustand durch lose, an zentrale Si-Adatome gebundene, häufig den Platz wechselnde Fe-Atome verursacht wird. Wenn ein solches Teilchen den Bereich unter der Spitze durchquert, macht sich dies durch eine kurzzeitige Änderung des Tunnelstromes bemerkbar.

Der *Precursor*-Zustand stellt beim Angriff auf die (7×7)-Rekonstruktion somit eine Vorstufe dar, bei der Eisen und Silizium anscheinend noch nicht chemisch reagiert haben. Ein Cluster aus mehreren Fe-Atomen und Si-Adatome treten aber bereits in einen engen physikalischen Kontakt, so daß die Fe-Atome im Zentrum der Zelle festgehalten werden.

Der *Precursor*-Zustand ist von seiner zeitlichen Existenz her begrenzt stabil. Auf der einen Seite führt er zur Reaktion von Eisen mit Si-Adatomen, auf der anderen Seite kann er sich bei ausbleibender Reaktion wieder auflösen. In Bild 5.35 (a) ist eine entsprechende Sequenz gezeigt: In (1) liegt die ursprüngliche (7×7)-Halbzelle vor. In (2) bildet sich ein *Precursor*-Zustand, der sich über die oberen beiden zentralen Adatome erstreckt. Im weiteren Verlauf kommt es zur Verlagerung auf das untere Adatom (3), worauf in (4) alle drei zentralen Adatome erfaßt werden. Nach ausbleibender weiterführender Reaktion löst sich der Zustand in (5) schließlich wieder auf.

Im Falle der Reaktion erfolgt in den bei positiver Biasspannung aufgenommenen STM-Bildern

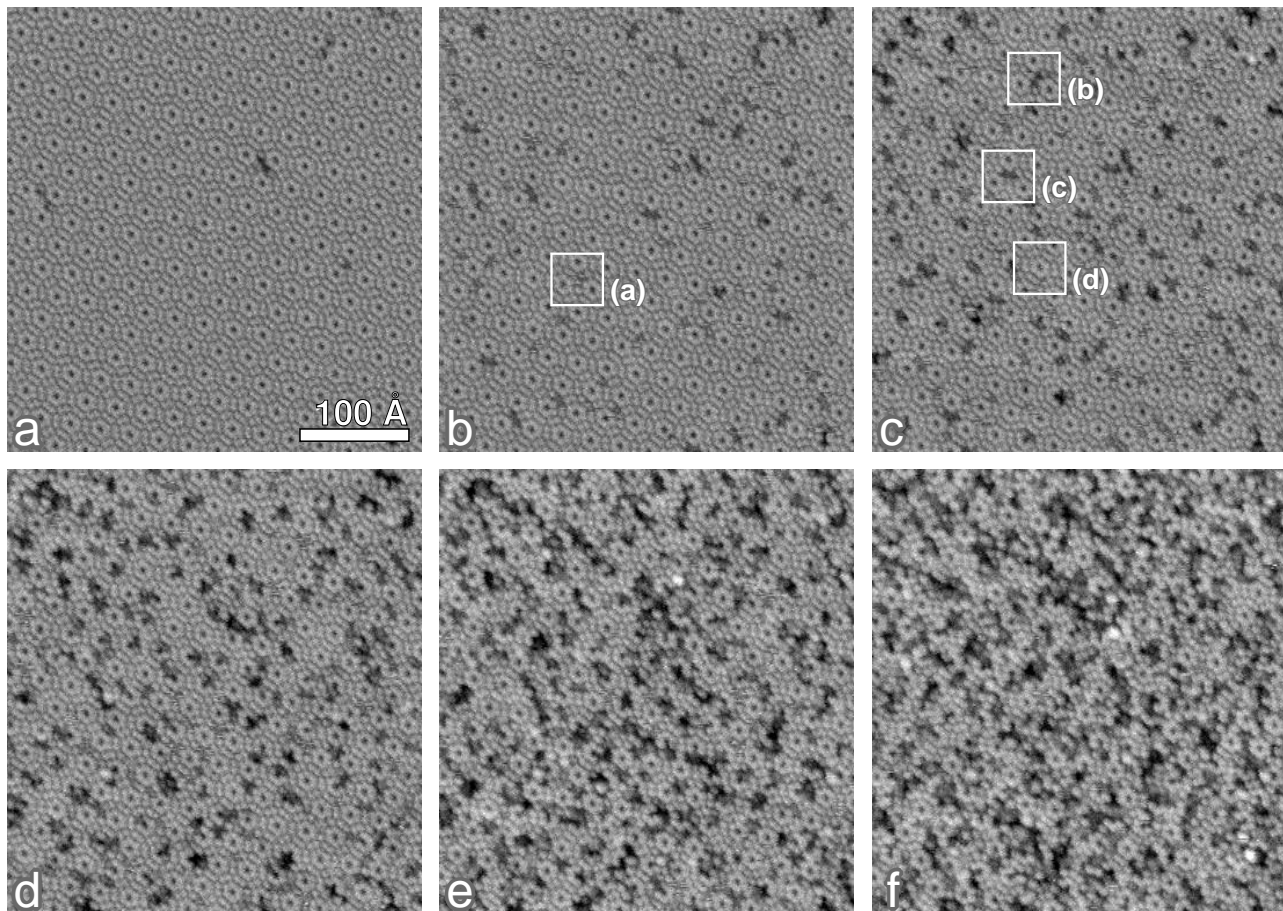


Bild 5.34: Eisendeposition bei Raumtemperatur unter Ausbildung eines amorphen Eisen-Silizium-Interface. Die markierten Ausschnitte kennzeichnen charakteristische Strukturänderungen, welche in Bild 5.35 in größerem Maßstab und in höherer zeitlicher Auflösung gezeigt sind. Die Aufnahmezeitpunkte nach Depositionsbeginn in Vielfachen von 1:32 min sind: (a) 0; (b) 6; (c) 14; (d) 26; (e) 44; (f) 65. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 18 sec von der Oberfläche abgezogen.

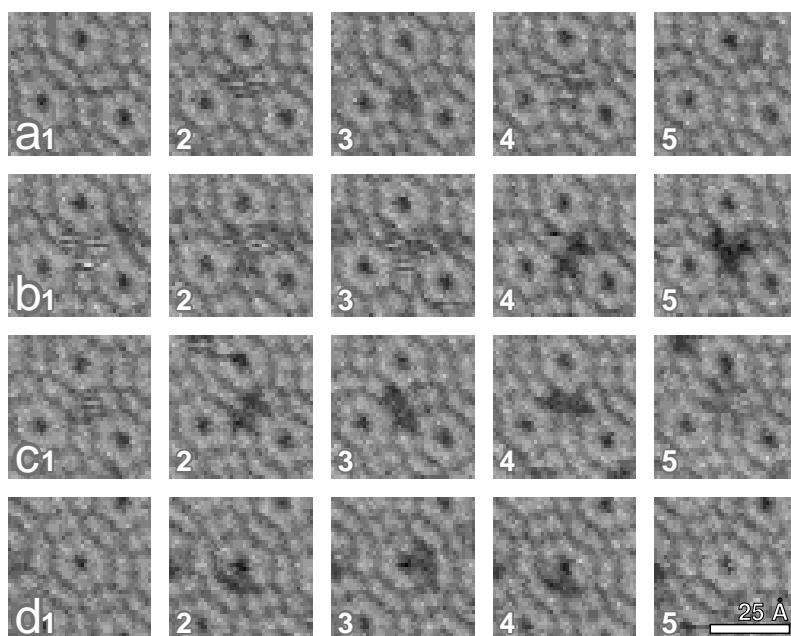


Bild 5.35: Strukturveränderungen an der (7×7) -Rekonstruktion zu Beginn der Eisendeposition bei Raumtemperatur. Gezeigt werden im einzelnen die Entstehung bzw. Auflösung von (a) Precursor-Zustand; (b) 3-Atom-Reaktionszentrum; (c) 2-Atom-Reaktionszentrum; und (d) corner hole-Reaktionszentrum. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:32 min sind: (a) 1, 2, 3, 6, 7; (b) 11, 12, 13, 14, 15; (c) 11, 12, 13, 14, 16; (d) 8, 9, 10, 12, 14.

von Bild 5.34 und 5.35 augenscheinlich ein ‘Herauslösen’ von zwei oder auch drei zentralen Adatomen der (7×7)-Halbzelle. Dies sind die beiden Reaktionswege, die am häufigsten stattfinden. Bild 5.35 (b) zeigt eine entsprechende Sequenz. Zunächst liegt in den Teilbildern (1 - 3) ein auf drei Adatome ausgedehnter *Precursor*-Zustand vor. Dieser führt in (4) zum ‘Herauslösen’ von zwei und schließlich in (5) von drei zentralen Adatomen. Da diese 2- und 3-Atom-Reaktionszentren aus den *Precursor*-Zuständen hervorgehen, liegen auch diese fast ausschließlich auf den stapelfehlerfreien Zellenhälften vor.

Die beschriebenen Strukturen zeigen ebenfalls ein ausgeprägtes zeitliches Verhalten. In einzelnen Fällen kann eine Auflösung oder eine Rückentwicklung zu einem *Precursor*-Zustand, oftmals auch weiterführende Strukturtransformationen unter Einbeziehung von *corner hole*-Adatomen beobachtet werden. Bild 5.35 (c) zeigt die Entstehung eines 2-Atom-Reaktionszentrums (2) aus einem *Precursor*-Zustand (1). Das Reaktionszentrum zeigt ein mehrfaches Springen des verbliebenen Adatoms (2-4). In (5) kommt es zur Verlagerung des Zustandes nach oben auf ein Adatom am *corner hole* hin.

Daneben gibt es auch Reaktionswege, die ihren Ausgangspunkt direkt am *corner hole* nehmen. In Bild 5.35 (d) erfolgt in (2) ein ‘Herauslösen’ von zwei *corner hole*-Adatomen. Im weiteren Verlauf kann hier ein Springen innerhalb des Adatomringes beobachtet werden (2-4). Schließlich kommt es in diesem Beispiel zur Auflösung der Struktur (5).

Das Wort ‘Herauslösen’ bezieht sich auf das Aussehen der Oberfläche in STM-Bildern, die bei positiver Biasspannung aufgenommen wurden. Die Oberfläche erscheint an diesen Stellen dunkler bzw. tiefer. Da STM-Aufnahmen die elektronische Zustandsdichte abbilden, bedeutet dies nicht zwangswise, daß Adatome tatsächlich aus der Oberfläche entfernt wurden und Gruben zurückbleiben. Vielmehr liegt der Schluß nahe, daß aufgrund der Reaktion von Fe-Atomen mit Silizium eine veränderte elektronische Zustandsdichte vorliegt, die zu einem solchen Erscheinungsbild führt.

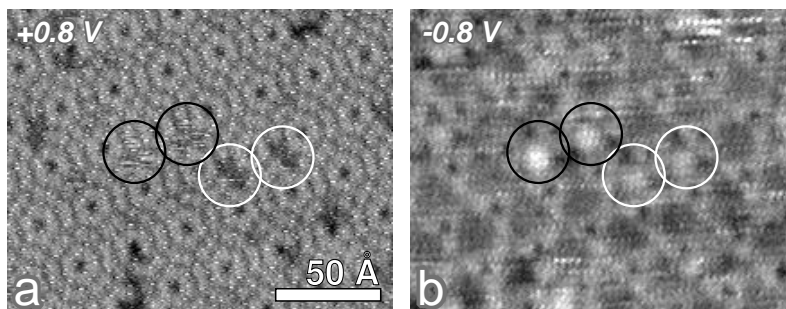


Bild 5.36: Elektronische Zustandsdichte bei positiver und negativer Biasspannung: (a) +0.8 V; (b) –0.8 V. Dunkle Kreise markieren *Precursor*-Zustände, helle Kreise 2-Atom-Reaktionszentren. Die Bilder wurden im Abstand von 1:20 min aufgenommen.

Um die Abhängigkeit der elektronischen Zustände von der Biasspannung darzustellen und somit eine genauere Kenntnis über die tatsächliche Morphologie der Oberfläche zu erhalten, wurde ein Aufdampfexperiment analog zu Bild 5.34 durchgeführt. Zusätzlich wurde in aufeinanderfolgenden Bildern die Biasspannung variiert. Bild 5.36 zeigt zweimal den gleichen Ausschnitt einer solchen Oberfläche mit *Precursor*-Zuständen (dunkle Kreise) und Reaktionszentren (helle Kreise). In (a) sind die unbesetzten Zustände bei positiver Biasspannung, in (b) die besetzten Zustände bei negativer Biasspannung abgebildet. Das Tunneln der besetzten Zustände zeigt, daß die Zustandsdichte der *Precursor*-Zustände deutlich höher als die der (7×7)-Fläche ist.

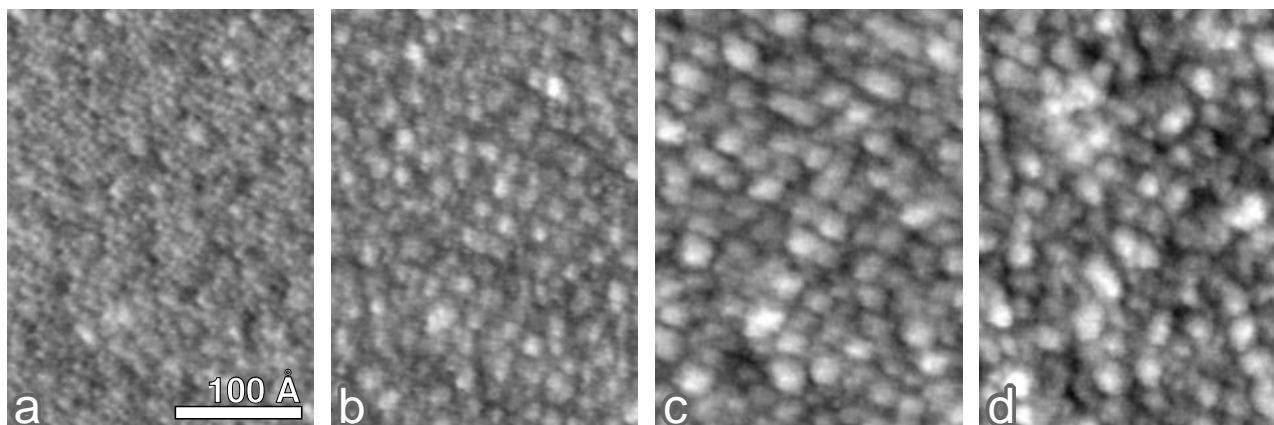


Bild 5.37: Eisendeposition bis zu einer Bedeckung von etwa $1.5 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ bei Raumtemperatur. Die Aufnahmezeitpunkte nach Depositionsbeginn in Vielfachen von 1:20 min sind: (a) 23; (b) 47; (c) 71; (d) 96. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 24 sec von der Oberfläche abgezogen.

Dieses deutet tatsächlich auf physikalisch gebundene Fe-Atome hin. Auch die beiden 2-Atom-Reaktionszentren stellen sich jetzt beim Tunneln der besetzten Zustände erhöht dar, wenn auch gleich dieser Effekt, verglichen mit den *Precursor*-Zuständen, weniger stark ausfällt. In jedem Fall wird deutlich, daß aufgrund alleiniger Beurteilung von mit positiver Biasspannung aufgenommenen STM-Bildern keineswegs auf das morphologische Fehlen von Adatomen geschlossen werden darf.

Mit ansteigender Fe-Bedeckung kommt es in Bild 5.34 zu einer zunehmenden Fragmentierung der Oberfläche (d-f). Es treten jetzt bei positiver Biasspannung vereinzelt Vorsprünge auf, die sich in manchen Fällen auch wieder auflösen können. Schließlich kommt es zum Wachstum von stabilen, amorphen Clustern, siehe Bild 5.37. Charakteristisch ist hierbei, daß sich pro (7×7) -Einheitszelle jeweils ein solcher Cluster bildet. Die Periodizität der clusterbedeckten Oberfläche entspricht also der des (7×7) -Substrates und die Clusterdichte ist entsprechend $1/626 \text{ \AA}^{-2}$.

Bild 5.38 (a) zeigt eine statische Aufnahme mit deutlicherer Auflösung. Hier liegt eine Bedeckung von $0.99 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ vor. Eine Einheitszelle und somit ein Cluster beinhalten in dieser frühen Phase also etwa 49 Fe-Atome. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, da die Cluster von Anfang an in ihrer Höhe differieren. Bei weiter ansteigender Fe-Bedeckungen kommt dieser statistische Effekt zunehmend stärker zum Tragen. Bestimmte Cluster bleiben in ihrem Höhenwachstum deutlich zurück. Bild 5.38 (c) zeigt eine entsprechende, rauher gewordene Clustertopographie bei einer Bedeckung von etwa $5 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Symmetrie des Substrates geht hier aber auch weiterhin aus der Anordnung der Cluster hervor. Die Rauhmigkeit der Oberfläche beträgt jetzt im Mittel 4 \AA , wie das Linienprofil in Bild 5.38 (d) zeigt.

Die Verhältnisse des RT-Interface wurden in der Literatur kontrovers diskutiert. Alternativ wurde postuliert, daß der Übergang nicht reaktiv ist, was in einem ‘Lage für Lage’-Wachstum für Eisen resultiert [Ura88], bzw. daß Reaktionen stattfinden, indem sich dünne Lagen von FeSi [Ufu90, Wal92], FeSi_2 [Mor92] oder $\beta\text{-FeSi}_2$ [Cre90] spontan auf der Oberfläche formieren. Im letzten Fall zeigten beispielsweise Photoemissionsexperimente bei sehr geringen Dicken von 1 \AA eine lokale chemische Umgebung, die ähnlich der von $\beta\text{-FeSi}_2$ ist. Erst bei höheren Bedeckungen

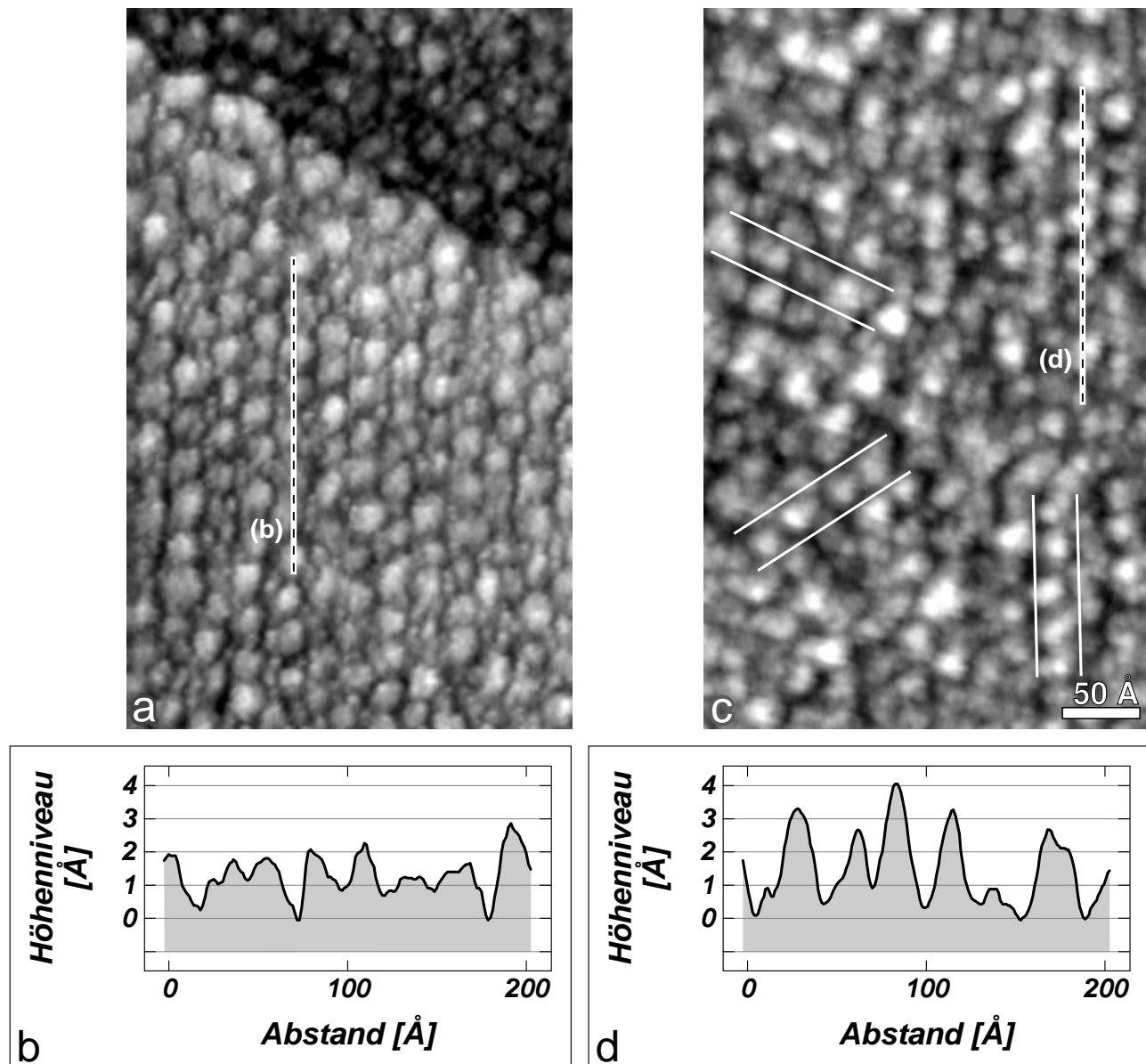


Bild 5.38: Eisendeposition bei Raumtemperatur. Die Bedeckungen betragen (a) $0.99 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ und (c) etwa $5 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Eisen. In (c) nahm die Aufdampfphase eine Zeitspanne von 2:14 h ein. Die Anordnung von Eisenclustern erfolgt in der Periodizität des (7×7) -Substrates. Bei höherer Bedeckung treten oftmals Ketten etwa gleichhoher Cluster hervor, die sich in entsprechender Weise parallel zu den Si(111)-Symmetrieachsen orientieren. Beispiele sind in (c) mit weißen Linien markiert. In beiden Teilbildern sind zusätzlich die Schnittführungen der unter (b) und (d) gezeigten Linienprofile durch Clusterketten eingezeichnet. Die Oberfläche weist in (c, d) eine mittlere Rauigkeit von 4 \AA auf.

wurde übereinstimmend das Wachstum reinen Eisens festgestellt. Dabei sollen nach [Alv93c] 3-dimensionale Kristallitsäulen, meistens dreieckiger oder hexagonaler Gestalt, auf einer amorphen Fe-Unterlage wachsen, was mit RHEED-Beobachtungen von epitaktischem Fe-*bcc*-Wachstum [Che91] in Einklang zu bringen ist. Die Epitaxierelation lautet hierbei $bcc\text{-Fe}(111) \parallel \text{Si}(111)$ mit der azimuthalen Orientierung $bcc\text{-Fe}[110] \parallel \text{Si}[110]$ [Der92]. Der *misfit* beträgt $+5.6\%$ bezüglich des doppelten Fe-Gitterparameters von 2.866 \AA .

STM-Untersuchungen in Kombination mit UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) und ISS (*Ion Scattering Spectroscopy*) wurden von Miranda et al. [Vaz92b, Alv93c] ebenfalls dahingehend interpretiert, daß ein reaktives Interface vorliegt. Nach deren Vorstellungen reagieren die Fe-Atome in der Tiefe der Oberfläche und lösen Si-Atome aus der ersten Si-Bilage heraus, die sich nachfolgend auf der Oberfläche ansammeln. Die Fe-Atome bleiben dabei zunächst vollständig unter der Si(111)-(7×7)-Ebene verborgen. Die auf die Oberfläche verdrängten Si-Atome sind mobil genug, um kleine Cluster bilden zu können, deren Größe mit der Clustergröße von auf Si(111) aufgedampftem Silizium identisch ist. Erst mit weiter zunehmender Bedeckung bildet sich eine amorphe Schicht mit einer Zusammensetzung und Zustandsdichte, die der von FeSi ähnlich ist. Bei noch höheren Bedeckungen, wenn nur noch wenige Si-Atome empordiffundieren können, kommt eine Fe-reiche Phase zustande.

Die Vorstellungen von Miranda et al. sind insofern in Frage zu stellen, als daß sie zu einem wesentlichen Teil aus den STM-Daten geschlossen werden. Die *ex situ* STM-Aufnahme für sehr niedrige Bedeckung zeigt aber eine untypische Morphologie, die sich mit dem umfangreichen Datensatz der vorliegenden Arbeit nicht deckt. Kontaminationseffekte können bei den Messungen von Miranda et al. möglicherweise nicht ausgeschlossen werden, um so mehr, als dort die zeitliche Auflösung fehlt und die tatsächliche Entstehung der sog. Si-Cluster bei der Fe-Deposition nicht unmittelbar nachzuvollziehen ist.

Auch wenn die vorliegenden Messungen dieser Arbeit keine Aussagen über die Atomspezies innerhalb der Cluster zulassen – die Unterscheidung verschiedener Atome stellt ja mit dem STM ein grundsätzliches Problem dar –, so ist die Bildung silizidartiger Strukturen bei RT nicht zu ersehen. Ein solches Verhalten ist auch insofern unwahrscheinlich, als bereits bei 160°C keine kristallinen Keime mehr entstehen. Wenn man berücksichtigt, daß sich Silizidstrukturen bei höheren Temperaturen stets auf der Oberfläche bilden, so erscheint das Eindiffundieren von Fe-Atomen in das Substrat mit gleichzeitiger Silizidbildung und weiterbestehender (7×7)-Rekonstruktion an der Oberfläche gerade bei RT um so mehr unwahrscheinlich. Es kann eher davon ausgegangen werden, auch aufgrund der Tatsache, daß die Clustertopographie die Periodizität der (7×7)-Oberfläche weiterführt, daß die oberste Bilage der (7×7)-Rekonstruktion nicht oder nur geringfügig angegriffen wird. Eine Reaktion von Fe-Atomen mit dem Si-Substrat sollte sich im wesentlichen auf die zwölf Adatome pro Einheitszelle beschränken, womit wiederum eine echte Silizidbildung ausgeschlossen werden kann. Die sich bildenden Cluster bestünden aus einer amorphen Anordnung von Fe-Atomen und die beobachteten Strukturtransformationen bei der initialen Fe-Deposition stellen lediglich die Entstehung eines oberflächlichen, amorphen Eisen-Silizium-Interface dar. Die Beobachtung von Fe₃Si_{1-y}-Stöchiometrien ohne LEED-Beugungsmuster für niedrige Fe-Bedeckungen [Alv93a] unterstützen dabei durchaus dieses Bild.

5.3 Silizidepitaxie aus der festen Phase (SPE)

Bei den SPE-Experimenten wurde zeitlich mit steilen Temperaturrampen annealt. Aufgrund der Zündcharakteristik des Si-Wafers wird, von RT ausgehend, eine Zwischentemperatur im Intervall 200-360°C abrupt erreicht. Anschließend erfolgt die Temperaturerhöhung auf den angegebenen Endwert, je nach Experiment in Zeiträumen von wenigen Sekunden bis hin zu 5 Minuten. Die *in situ zeitaufgelösten* STM-Messungen werden von einer zunächst eingestellten höheren Anfangstemperatur aus gestartet. Während der Aufnahme der Bildsequenzen erhöht sich dann die Temperatur jeweils in kleinen Schritten von 4-14°C.

Hinsichtlich der Ausbildung charakteristischer Topographien soll die Diskussion im folgenden in Abschnitte mit ansteigender Fe-Bedeckung aufgeteilt werden. Hierbei handelt es sich um Bedeckungen im Submonolagenbereich, um 1 ML_{Si(111)}, oberhalb 1.55 ML_{Si(111)} und eine nochmals höhere Bedeckung um 7 ML_{Si(111)}. Mit Ausnahme des Submonolagenbereiches wurde versucht, den SPE-Zyklus von RT aus bis zu hohen Temperaturen über 700°C möglichst vollständig zu beschreiben.

5.3.1 Bedeckung im Submonolagenbereich

Zur Beschreibung des SPE-Epitaxieverhaltens für sehr geringe Ausgangsmengen wurde eine primäre Fe-Bedeckung von 0.26 ML_{Si(111)} gewählt. Bild 5.39 zeigt die Oberfläche nach dem Annealen auf 460°C. Die Nukleationsverhältnisse bei der SPE stimmen zunächst noch recht genau mit denen bei der RDE überein. Es entstehen diskrete Silizidkeime mit (2×2)-Rekonstruktion, die den Silizidformen Typ-I und Typ-H zugeordnet werden können. Auch das Wachstumsverhalten der jeweiligen Form entspricht dem bei der RDE. Daneben bilden sich zur Deckung des reaktiven Si-Verbrauches geätzte Areale aus, in denen die oberste Bilage des Substrates in bekannter Weise abgetragen ist, siehe Teilbild (b). Gemäß Teilbild (a) können im einzelnen die drei folgenden Wachstumsspezies gegeneinander abgegrenzt werden:

- Ⓐ Typ-H-Keime, die innerhalb eines sich ausbildenden Ätzareales positioniert sind und somit den Kontakt zur obersten Si-Bilage verlieren, beginnen 3-dimensional zu wachsen. Für den Betrag der hier untersuchten Fe-Bedeckung weisen diese Inseln sehr konstant eine Höhe von +1 BL bezüglich des (7×7)-Substratniveaus aus. Sie zeichnen sich durch die Bildung einer nahezu perfekten Dreiecksform aus.
- Ⓑ Typ-H-Inseln, die weiterhin vom Niveau der ursprünglichen Substratoberfläche eingefasst sind, wachsen konstant 2-dimensional mit einer Höhe von +0.5 BL. Die Inseln weisen manchmal eine mehr eckige, manchmal eine ziemlich runde Umrißform auf, siehe Teilbild (b).
- Ⓒ Die Typ-I-Keime wachsen 2-dimensional, implantiert mit der üblichen Niveauhöhe von -0.5 BL. Anders als beim RDE-Wachstum auf der (7×7)-Rekonstruktion werden nicht hexagonale, sondern eher dreieckige Umrißformen eingenommen.

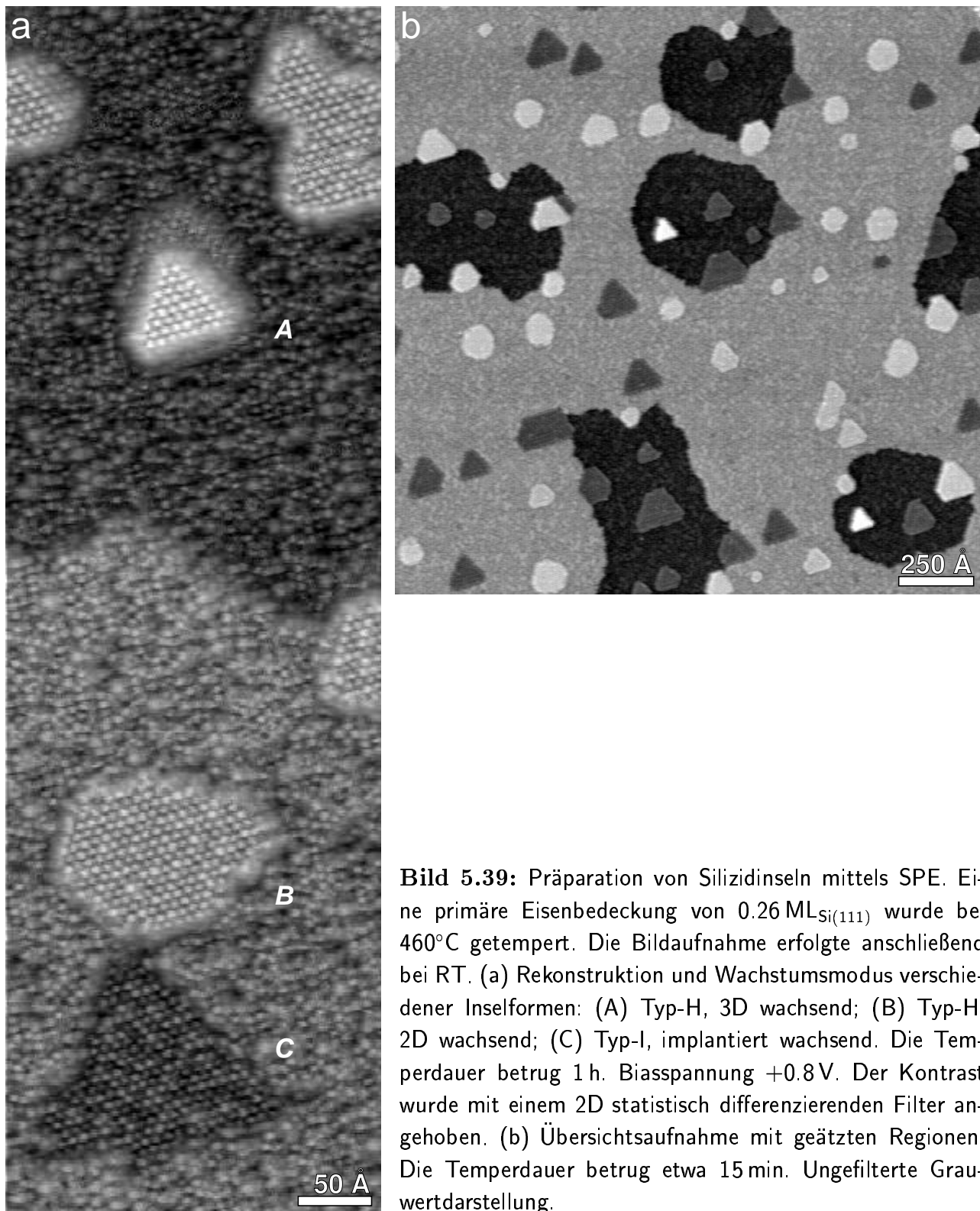


Bild 5.39: Präparation von Silizidinseln mittels SPE. Eine primäre Eisenbedeckung von $0.26 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ wurde bei 460°C getempert. Die Bildaufnahme erfolgte anschließend bei RT. (a) Rekonstruktion und Wachstumsmodus verschiedener Inselformen: (A) Typ-H, 3D wachsend; (B) Typ-H, 2D wachsend; (C) Typ-I, implantiert wachsend. Die Temperaturdauer betrug 1 h. Biasspannung $+0.8 \text{ V}$. Der Kontrast wurde mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter angehoben. (b) Übersichtsaufnahme mit geätzten Regionen. Die Temperaturdauer betrug etwa 15 min. Ungefilterte Grauwertdarstellung.

Im Gegensatz zur RDE wird durch die bei RT aufbrachte Fe-Menge die (7×7) -Rekonstruktion des Substrates empfindlich gestört. Beim Hochheizen kann die Rekonstruktion trotz des Fe-Abzuges in die Silizidkeime nicht ohne weiteres regenerieren. Es bildet sich eine mehr oder weniger perfekte (1×1) -Periodizität, die mit einem See aus ungeordneten Si-Adatomen bedeckt

ist. Nur in lokal begrenzten Bereichen kann nach dem Annealen auf 460°C die Rückbildung einer höheren Periodizität festgestellt werden. Auf der Terrasse finden sich (7×7)-Parzellen in der Größenordnung von ein bis drei *corner holes*, auf Stufenkanten bevorzugt auch (5×5)-Dekorierungen.

Typ-H-Inseln der Wachstumsspezies $\textcircled{\text{A}}$ liegen übereinstimmend mit RDE-Ergebnissen auch an Stufenkanten vor. Analog der vorherigen Beschreibung geht die Si-Benetzung hier durch den Si-Abtrag an der Stufe verloren. Kleinere Inseln der Spezies $\textcircled{\text{B}}$ weisen nicht selten eine halbtransformierte Form auf. Es kommen auch reine Typ-S-Keime vor. Die runden Umrißformen und das Auftreten von Übergangsformen bzw. von Typ-S-Inseln erinnern an das RDE-Wachstum auf unrekonstruierten, Fe-terminierten Domänen. Aufgrund des Verlustes der (7×7)-Rekonstruktion bei der SPE und in Bezugnahme auf die Diskussion bei der RDE wäre es zumindest denkbar, daß die genannten Silizidinseln auf der umgebildeten (1×1)-Struktur der obersten Substratbilage aufwachsen und damit eine Filmstärke von nur 0.5 BL ausbilden. Tatsächlich scheinen die Inseln aber auch hier bis auf die zweitoberste Substratbilage hinunterzureichen. Die großflächigen Ätzareale können nämlich nur mit einer dickeren Silizidschicht erklärt werden, bei gleichzeitiger Zugrundelegung der ermittelten hohen Si-Dichte für das Typ-H-Silizid.

STM-Untersuchungen vergleichbar niedriger Bedeckungen liegen auch von [Vaz92b] und [Rau93] vor, gehen aber nicht auf verschiedene Inseltypen ein. In [Rau93] zeigen sich nach dem Tempern bei 430°C neben (2×2)-rekonstruiertem Silizid übereinstimmend (5×5)- und (7×7)-rekonstruierte sowie ungeordnete Si-Flächen. Das Auftreten von (5×5)- und (7×7)-Parzellen ist mit Blick auf die von [Fee91] durchgeführten Untersuchungen an gespaltenen, und somit unrekonstruierten Si(111)-Proben verständlich. Hier bildet sich bei etwa 330°C die (5×5)-Rekonstruktion als Vorstufe der (7×7) aus, welche selbst erst bei etwa 630°C irreversibel entsteht. In diesem Zusammenhang erscheint es wahrscheinlich, daß die ungeordneten Substratbereiche bei der SPE weiterhin eine geringfügige Fe-Einmischung aufweisen. Wird bei höheren Temperaturen um 580°C annealt, so findet sich in [Rau93] die (7×7)-Rekonstruktion vollständig zurückgebildet. Daneben existieren nur noch (2×2)-Silizidinseln mit 3.1 Å Stufenhöhe.

5.3.2 Bedeckung von 1 ML_{Si(111)}

Bild 5.40 zeigt eine Primärbedeckung von 1 ML_{Si(111)} während des Annealens bei 270°C. Die Silizidbildung hat bereits eingesetzt, so daß lokal Keime mit (2×2)-Rekonstruktion, wenn auch noch durch zahlreiche Versetzungsfehler gekennzeichnet, auftreten. Insgesamt betrachtet, bildet sich aufgrund der epitaktischen Ordnung eine auf kleiner Skala fragmentierte Topographie mit vier unterschiedlich hohen Oberflächenniveaus aus. Die Niveaus stufen sich jeweils um den Betrag einer halben Bilage ab und können mit ihrer jeweils charakteristischen Oberflächenstruktur unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den vorherigen Abschnitten wie folgt zugeordnet werden:

- Die tiefsten Bereiche (−1 BL bezüglich des ursprünglichen (7×7)-Niveaus) entsprechen den um eine Bilage geätzten Substratarealen und zeigen demnach eine ungeordnete Struktur aus einzelnen Adatomen.

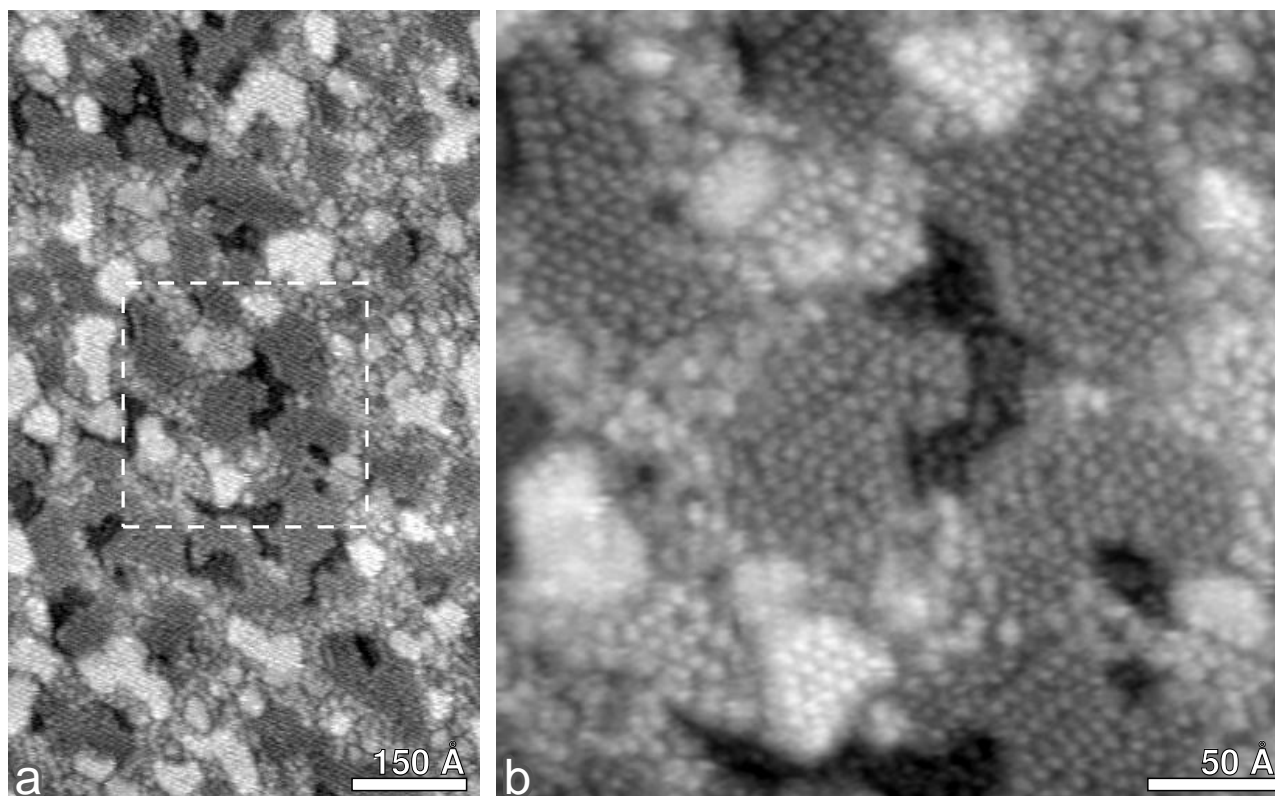


Bild 5.40: Mosaikartige Oberfläche aus Silizidkeimen. Bildung durch Tempern einer primären Eisenbedeckung von $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ bei 270°C . (b) zeigt einen Ausschnitt aus (a) in größerem Maßstab. Die Bildaufnahme erfolgte etwa 4 h nach dem Temperbeginn bei erhöhter Temperatur.

- Auf dem nächsthöheren Niveau (-0.5 BL), das prozentual den größten Flächenanteil einnimmt, befindet sich die (2×2) -rekonstruierte Oberfläche des implantierten Typ-I-Silizides.
- Daran anschließend folgt das Niveau der ursprünglichen (7×7) -Oberfläche ($\pm 0 \text{ BL}$). Hier liegt im wesentlichen ebenfalls eine ungeordnete Adatomstruktur vor.
- Das höchste Niveau ($+0.5 \text{ BL}$) reicht als einziges über die ursprüngliche (7×7) -Oberfläche hinaus und weist erneut eine (2×2) -Rekonstruktion auf. Die Inseln dieses Niveaus haben eine bemerkenswerte Eigenschaft, wie aus Bild 5.42 (a) für größere, bei höheren Temperaturen ausgebildete Flächen ersichtlich ist. Sie sind nicht in üblicher Weise dem vorstehenden Typ-H-Silizid zuzuordnen, sondern zeigen die gleiche übergeordnete $c(8 \times 4)$ -Musterrung, wie vom Typ-I-Silizid bekannt. Sie entsprechen ihrer Art nach also aufwachsenden Typ-I-Inseln.

Das (7×7) -Niveau zeigt im unteren Temperaturbereich zunächst noch ein inhomogenes, geflecktes Erscheinungsbild, das bis etwa 400°C verschwindet. Teilweise liegt eine lokale Häufung von Adatomen in (2×2) -naher Periodizität vor, die sich auf größerer Skala durch einen etwas angehobenen Helligkeitswert absetzt. Daneben existieren auch zahlreiche spotartige Erhebungen, die eher aggregierten Fe-Clustern zuzuordnen sind als regulär vorstehenden Silizidkeimen. Im

großen und ganzen kann also davon ausgegangen werden, daß in Bild 5.40 noch ein größerer Teil unreaktierten Eisens auf dem (7×7)-Niveau gebunden ist.

Die beschriebene Silizidmosaikstruktur entsteht mit dem Erreichen der Aktivierungsenergie für die Silizidbildung. Sie ist prinzipiell bereits nach 10 min Annealen bei Temperaturen um 230°C angelegt. Allerdings liegen dann nur unkoaleszierte, isolierte Silizidzentren mit hoher Dichte vor. Die Größe solcher Keime läßt zum Teil nur ein bis zwei Adatomen für die (2×2)-Rekonstruktion Platz.

Aussagen über die Verhältnisse bei noch niedrigeren Temperaturen wurden von [Mas97] auf der Basis von XPD-Messungen (*X-ray Photoelectron Diffraction*) gemacht. Nach dem Annealen einer Fe-Bedeckung von 1 ML_{Si(111)} auf 150°C soll sich danach eine B-rotierte Si-Deck-Bilage ausbilden, während das Eisen auf stochastischen Si-Positionen der zweitobersten Si-Bilage eingebaut wird. Die Ordnung dieses reagierten Interface soll oberhalb 250°C allmählich nachlassen. Über 450°C wird eine vollständige Auflösung postuliert, da das Eisen angeblich in die Tiefe des Substrates abwandert. Die Aussage für höhere Temperaturen, namentlich das Eindiffundieren von Eisen in das Substratvolumen, entspricht nicht den vorliegenden STM-Messungen. Insofern muß davon ausgegangen werden, daß die zur Interpretation der XPD-Messungen herangezogenen Modellvorstellungen unvollständig sind. Damit wiederum ist die Ausbildung des von [Mas97] beschriebenen, reagierten Interface bei 150°C in Frage zu stellen, welches im übrigen nicht in das in dieser Arbeit entworfene Bild einer für niedrige Bedeckungen weitestgehend inertesten zweitobersten Substratbilage paßt.

In Bild 5.41 ist der Einfluß einer weiter ansteigenden Substrattemperatur auf die bereits silizidierte Oberfläche zu erkennen. Im wesentlichen laufen die versprengt liegenden Felder der unterschiedlichen Niveaus zu größeren Flächen zusammen. Dabei ordnen sie sich soweit, daß nur noch geradlinige hexagonale Begrenzungen vorliegen. Auf den verschiedenen Niveaus können im einzelnen folgende charakteristische Prozesse beobachtet werden:

- Geätzte Flächen extendieren vornehmlich in Bereiche des ursprünglichen (7×7)-Niveaus. Dieser Prozeß erfolgt um etwa 400°C herum recht sprunghaft, siehe Teilbilder (c → d). Möglicherweise wird hier gebundenes Resteisen aus dem ungeordneten (7×7)-Niveau massiv freigesetzt. Das Verschwinden der internen Fleckung bei dieser Temperatur wurde bereits oben erwähnt.
- Beim implantierten Silizid findet so gut wie keine Auflösung statt. Im Gegenzug dringt dieses jedoch allmählich in Bereiche des geätzten und ursprünglichen (7×7)-Niveaus vor, so daß sich der Oberflächenanteil erhöht.
- Das Niveau der ursprünglichen (7×7)-Rekonstruktion reduziert sich demnach einerseits durch das Vordringen des implantierten Silizides, andererseits durch Auflösung, wodurch ein geätztes Territorium zurückbleibt. In diesem Zusammenhang kann diskutiert werden, ob die abgebauten Si-Atome zusammen mit freigesetzten Fe-Atomen nur zum Aufbau weiteren Silizides herangezogen werden, oder ob auch eine weitere Inkorporation in die bereits bestehenden Typ-I-Flächen erfolgt, wodurch die Si- und Fe-Dichte im Typ-I-Silizid, wie beim Typ-H-Silizid beobachtet, ebenfalls temperaturabhängig ansteigen würde.

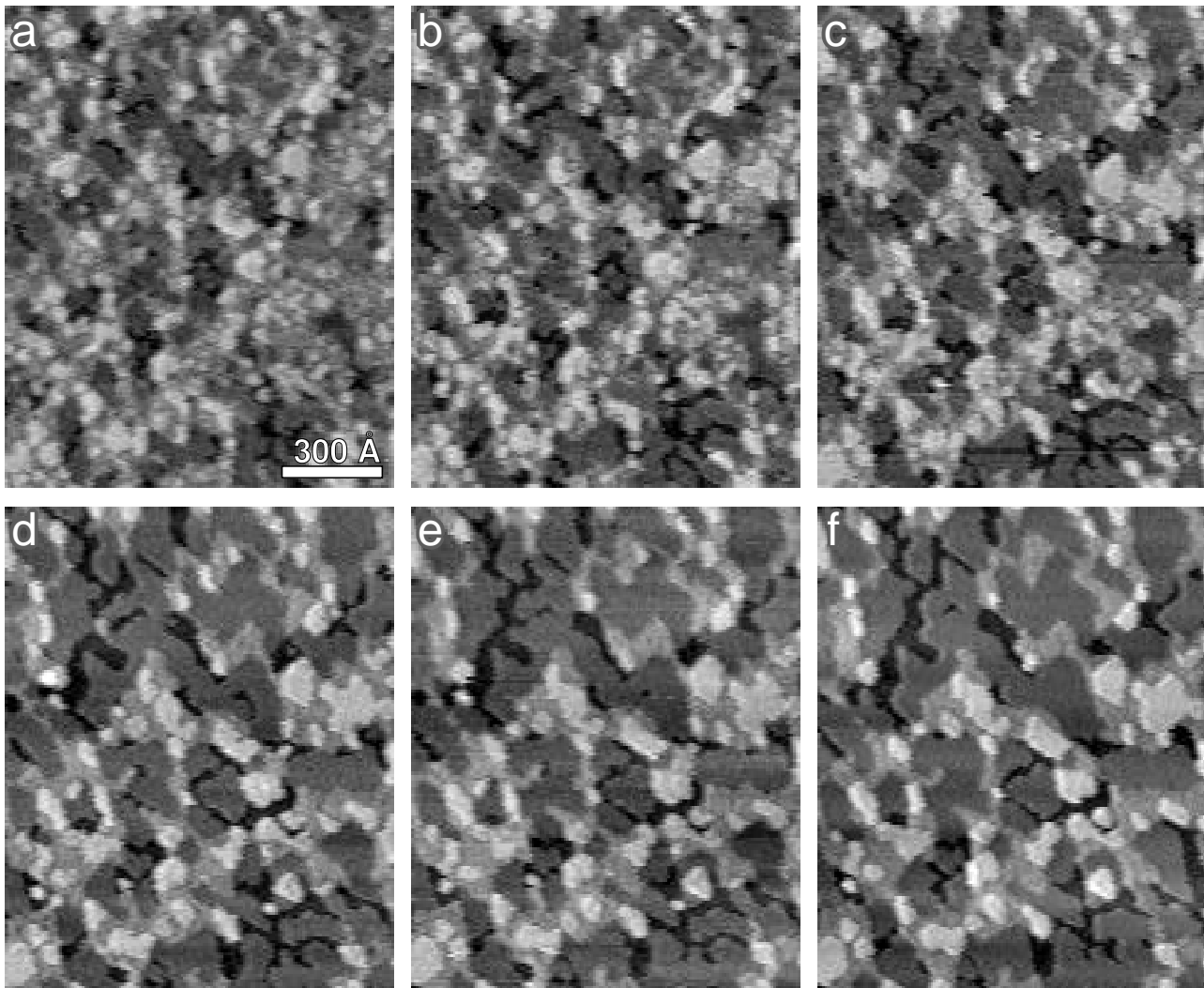


Bild 5.41: Tempern einer Eisenbedeckung von $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Es wird eine ansteigende Temperaturrampe von 303 bis 434°C durchfahren. Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 57 sec und Temperaturwerte sind: (a) 0, 303°C ; (b) 35, 369°C ; (c) 64, 394°C ; (d) 100, 409°C ; (e) 130, 417°C ; (f) 173, 434°C .

- Aufgewachsene Typ-I-Keime lösen sich auf und konzentrieren sich in größeren Inseln. In seltenen Fällen löst sich das (7×7) -Niveau um eine vorstehende Insel herum vollständig oder nahezu vollständig auf. In einem solchen Fall bildet die Inseloberfläche eine Typ-S-Form aus. In der Sequenz von Bild 5.41 zeigt die zentral im rechten, unteren Bildviertel liegende Insel ein solches Verhalten. Der Vorgang ist sehr charakteristisch und ist auch in statischen Messungen nachvollziehbar. Unabhängig hiervon können Typ-S-Inseln selten aber auch im Zentrum des (7×7) -Niveaus gefunden werden.

Die Mosaikstruktur der Oberfläche ist bei Temperaturen um 585°C weiterhin intakt. Bild 5.42 (b) zeigt eine entsprechende Topographie im eingefrorenen Zustand bei RT. Im Vorlauf auf den in der Bildbeschreibung angeführten Tempersschritt von 1 min bei 585°C wurde die Probe bereits sukzessive bei 435°C und 515°C jeweils 1 min annealt und auf RT abgekühlt. Auch hier zeigt sich bei drei vorstehenden Inseln die Typ-S-Struktur. Auf den Vorgang der Typ-S-Bildung soll

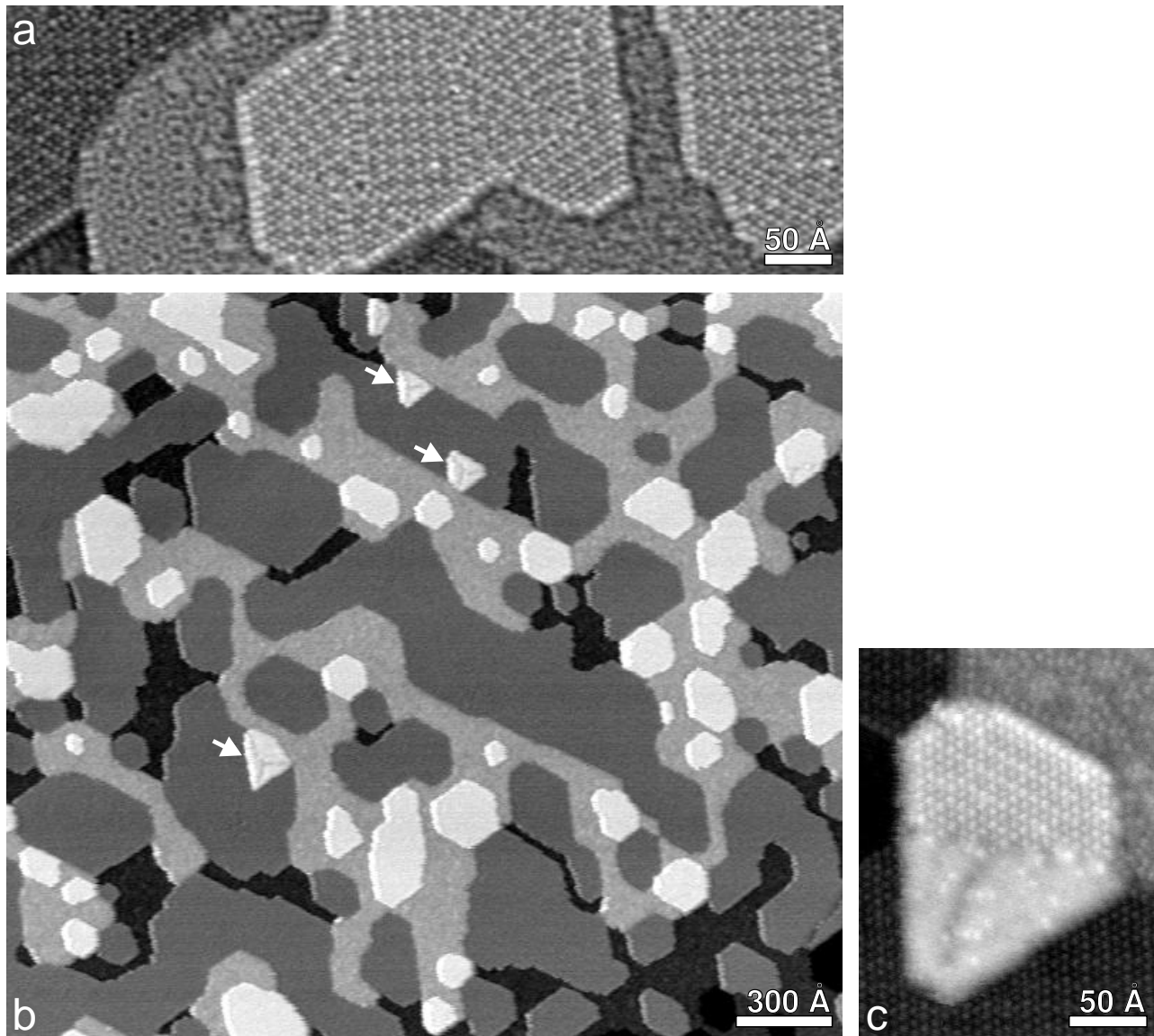


Bild 5.42: Silizidstruktur nach etwa 1 min Tempern bei 585°C. Ausgegangen wurde von einer primären Eisenbedeckung von $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Bildaufnahme erfolgte im eingefrorenen Zustand bei RT. (a) Antiphasengrenzen und übergeordnete $c(8 \times 4)$ -Musterung der (2×2) -Rekonstruktion von implantierten und aufgewachsenen Typ-I-Flächen sowie rückgebildete (7×7) -Parzellen auf dem Niveau der ursprünglichen Substratfläche. Biasspannung +1 V. Der Kontrast wurde in diesem Teilbild mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter angehoben. (b) Übersichtsaufnahme mit Terrassenabbruch in der rechten unteren Bildecke. Drei isolierte Inseln mit Typ-S-Struktur sind durch Pfeile gekennzeichnet. (c) Silizidinsel im Zustand einer nicht abgeschlossenen Phasenumwandlung in die Typ-S-Form.

nochmals genauer eingegangen werden: Mit Blick auf die Typ-S-reiche Topographie bei höherer primärer Fe-Bedeckung von $1.69 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ in Bild 5.45 kann geschlußfolgert werden, daß die Anfangskeime von Typ-S-Inseln zunächst noch in der Typ-I-Form vorliegen. Die Umwandlung in die Typ-S-Form erfolgt in dem Moment, wo die Einfassung durch das (7×7) -Niveau verlorrengt. Teilbild (c) zeigt beispielhaft eine Insel, die sich im Zustand der nicht abgeschlossenen Phasenumwandlung befindet. Während der an das (7×7) -Niveau angrenzende Teil noch die

(2×2)-Rekonstruktion trägt, erfolgt vom isolierten Bereich aus die Transformation. Wenn man zugrunde legt, daß die im SPE-Prozeß entstandenen Typ-S-Inseln eine Schichtdicke von 3 ML aufweisen, wie in Abschnitt 5.3.8 diskutiert, und man für Typ-I allgemein eine Schichtdicke von 1 ML annimmt, so kann die Typ-S-Bildung hier als eine sekundäre, unterminierende Fe-Einlagerung verstanden werden. Da dies nur bei solchen Inseln erfolgt, die stark vom (7×7)-Niveau isoliert sind, spielt in diesem Zusammenhang eine Verarmung an Si-Atomen möglicherweise eine entscheidende Rolle. Diese Aussage wird durch die Bilanz-Untersuchungen in Abschnitt 5.3.7 unterstützt. Hier ergibt sich für Typ-S eine Si-arme Struktur.

Bild 5.42 (a) zeigt die Struktur der Silizidflächen in atomarer Auflösung. Deutlich ist zu erkennen, daß neben den implantierten Flächen auch die vorstehenden Inseln die Typ-I-spezifische, übergeordnete c(8×4)-Musterung der (2×2)-Adatome aufweisen. Das erstmalige Auftreten von aufwachsendem Typ-I-Silizid basiert sehr wahrscheinlich auf der zunehmenden Störung der Si-Oberfläche aufgrund einer höheren primären Fe-Bedeckung. Durch eine stärkere Verschiebung von Si-Atomen könnte sich während der durch den Temperprozeß ausgelösten Reorganisation lokal ein um eine Bilage höheres Substratniveau ausbilden, in das die vorstehenden Typ-I-Keime quasi hineinwachsen. Im Bild sind neben den drei verschiedenen Orientierungen des übergeordneten Adatomusters auch Antiphasengrenzen innerhalb einer zusammenhängenden (2×2)-Fläche zu erkennen. Diese entstehen, wenn bei höheren Temperaturen diskrete Keime mit unterschiedlicher Phasenlage zusammenlaufen.

Die bevorzugte Bildung von Typ-I gegenüber Typ-H, also die Umkehrung der Verhältnisse wie sie bei der RDE oder der Submonolagen-SPE vorliegen, zeigt deutlich, daß die Bildung von Typ-I- und Typ-H-Keimen stark von den Nukleationsbedingungen abhängt. In Abschnitt 5.2.6 wurde für Typ-I ein höher kritischer Keim diskutiert, wodurch das zahlenmäßig geringere Auftreten im RDE-Modus erklärbar ist. Das extreme Auftreten in den vorliegenden SPE-Experimenten fügt sich auf der Basis eines abgewandelten Nukleationsprozesses mit Fe-Übersättigung gut in dieses Bild.

Mit weiter ansteigender Temperatur findet schließlich ein drastischer Wandel der Oberflächenverhältnisse statt. Bild 5.43 (a) zeigt die Probenoberfläche aus Bild 5.42 nach einem weiteren 1 min dauernden Temperschritt bei 685°C. Das Silizid akkumuliert zu teils großflächigen, teils hohen Inseln, wobei die innere Struktur jetzt wechselt. Die nachlassende Benetzung führt zur weiträumigen Freilegung des Si-Substrates. Ursprüngliche (2×2)-Flächen vom Typ-I existieren nur noch in kleiner Zahl in sowohl implantierten als auch vorstehenden Inseln. Die rückstandslose Auflösung von implantierten Typ-I-Flächen unter Hinterlassen gewöhnlicher Ätzbezirke läßt dabei eine einlagige, nur 0.5 BL dicke Schicht sehr wahrscheinlich erscheinen. Unter den neu gebildeten Siliziden lassen sich drei verschiedene Typen gegeneinander abgrenzen:

- Es treten großflächige, gerundete oder dreieckige Inseln auf, die eine Höhe von +0.5 und +1 BL zum ursprünglichen Substratniveau aufweisen. Von der Struktur her sind diese Inseln dem Typ-H-Silizid zuzuordnen.
- Selten existieren vom Grundriß her eher kleinere, aber extrem hohe Inseln, die um bis zu +30 BL aus der Oberfläche herausragen. Die zugehörige Silizidstruktur konnte nicht bestimmt werden.

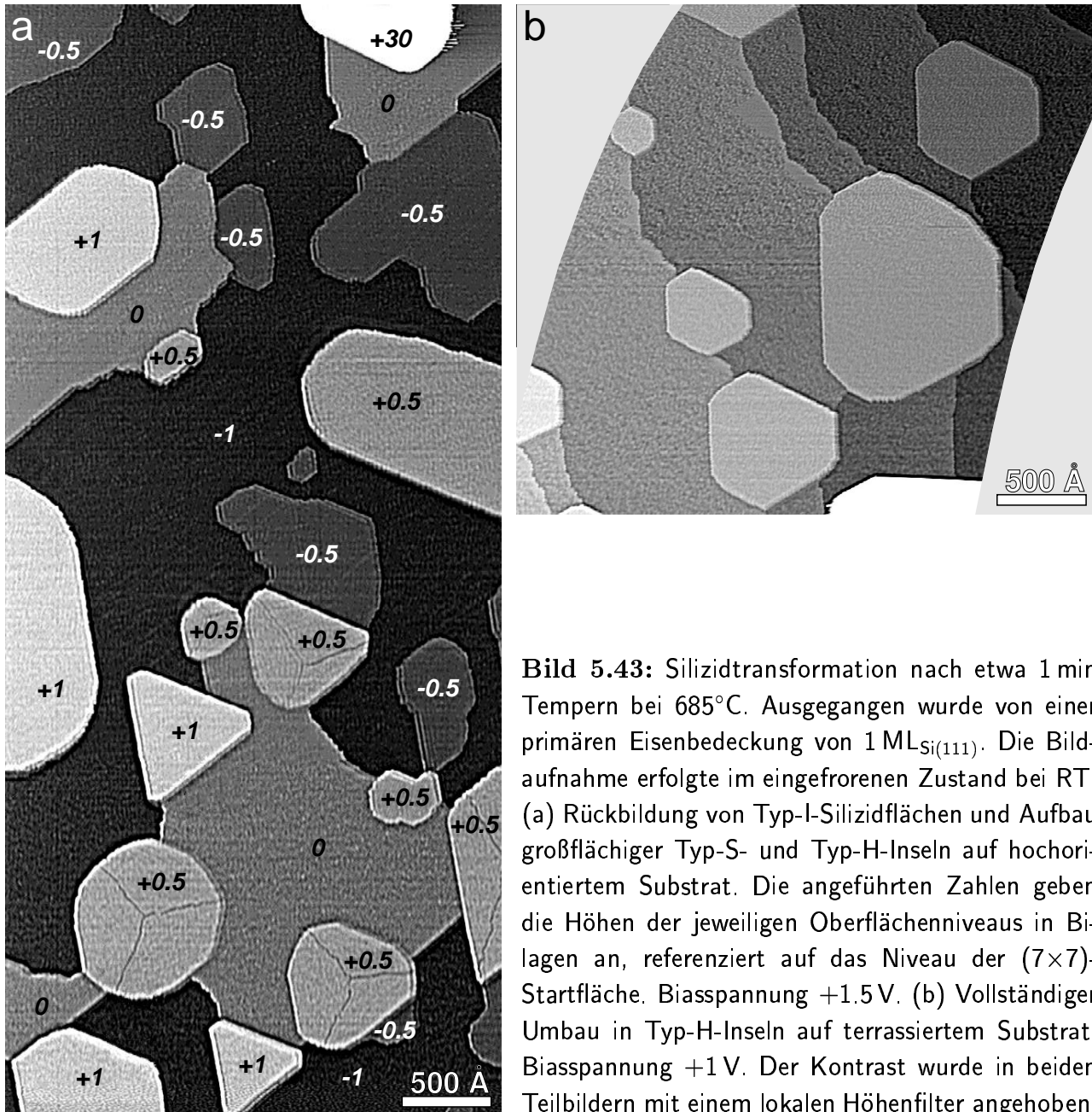


Bild 5.43: Silizidtransformation nach etwa 1 min Tempern bei 685°C. Ausgegangen wurde von einer primären Eisenbedeckung von 1 ML_{Si(111)}. Die Bildaufnahme erfolgte im eingefrorenen Zustand bei RT. (a) Rückbildung von Typ-I-Silizidflächen und Aufbau großflächiger Typ-S- und Typ-H-Inseln auf hochorientiertem Substrat. Die angeführten Zahlen geben die Höhen der jeweiligen Oberflächenniveaus in Bilagen an, referenziert auf das Niveau der (7×7)-Startfläche. Biasspannung +1.5 V. (b) Vollständiger Umbau in Typ-H-Inseln auf terrasiertem Substrat. Biasspannung +1 V. Der Kontrast wurde in beiden Teilbildern mit einem lokalen Höhenfilter angehoben.

- Die auffälligste Erscheinung stellen schließlich extrem großflächige Typ-S-Inseln mit Kantenlängen bis zu 1500 Å dar. Auch der Grundriß dieser Inseln variiert von rund bis dreieckig. Das Auftreten dieser großflächigen Typ-S-Inseln ist konsistent mit CVD-Experimenten [Dor99]. Hier wurden bei Temperaturen oberhalb 550°C entsprechend große Inseln beobachtet. Die Ausbildung des Typ-S-Silizides in extremer Form wird offensichtlich allgemein durch hohe Temperaturen gefördert.

Die Umwandlung von Typ-I zugunsten von Typ-H, welches bei der vorliegenden Bedeckung von 1 ML_{Si(111)} jetzt zum erstenmal auftritt, kann so verstanden werden, daß eine einlagige Silizidschicht mit zunehmender Temperatur instabil wird. Die Umstrukturierung in dickere Silizidinseln erzwingt automatisch den Verlust der an eine Monolage gebundenen Typ-I-Struk-

tur. Alle neu gebildeten Inseln höherer Schichtstärke können demnach nur in einer anderen Form vorliegen, in diesem Fall als Typ-H. Neben der Auflösung und der Typ-H-Entstehung gibt die Ausbildung von Typ-S-Flächen zunächst einen dritten Abbauweg des Typ-I-Silizides an. Da Typ-S-Flächen mit großer Wahrscheinlichkeit eine maximale Schichtdicke von nur 3 ML ausbilden können, stellen sie selbst aber nur eine Übergangsform dar. Diese ist in bezug auf Typ-I etwas stabiler, bei noch höheren Temperaturen werden jedoch auch die Typ-S-Flächen letztendlich unter Ausbildung 3-dimensionaler Inselformen in die Typ-H-Struktur überführt.

Aufgrund der zu hohen Temperaturen ansteigenden Dimension der Strukturen hat eine evtl. vorliegende Substratfehlneigung immer größeren Einfluß auf die Oberflächenverhältnisse. Bild 5.43 (b) zeigt ein gestuftes Substrat mit mittleren Terrassenbreiten von 750 \AA , die einer identischen Präparationsabfolge wie bei der hochorientierten Oberfläche aus Teilbild (a) unterzogen wurde. Beeinflusst durch die hohe Stufendichte, hat nach dem letzten Tempersschritt bei 685°C der Umwandlungsprozeß des ursprünglichen Typ-I-Silizides bereits vollständig stattgefunden. Übergangsformen wie Typ-S-Inseln liegen nicht mehr vor. Es treten ausschließlich keilförmige Typ-H-Inseln auf, die vom Fußpunkt der jeweils obersten Terrasse eine Höhe von +1 BL aufweisen.

Bild 5.44 zeigt einen Ausschnitt einer solchen Insel in größerem Maßstab bei zwei verschiedenen positiven Biasspannungen. Deutlich ist die Typ-H-charakteristische, ungeordnete Musterung der (2×2) -Rekonstruktion erkennbar. Im Kontrast zu der RDE-Messung bei 440°C in Bild 5.10 zeichnet sich die Struktur hier bei RT auch bei positiven Spannungen in ausgeprägter Weise ab. Das Muster liegt jetzt bei RT eingefroren vor. Die auffälligen Unterschiede sind ausschließlich Folge der verschiedenen Biasspannung.

Bei noch höheren Annealtemperaturen jenseits 710°C haben sich grundsätzlich alle Typ-I- und Typ-S-Inseln vollständig umgewandelt. Es schichten sich hohe Typ-H-Silizidinseln auf, deren

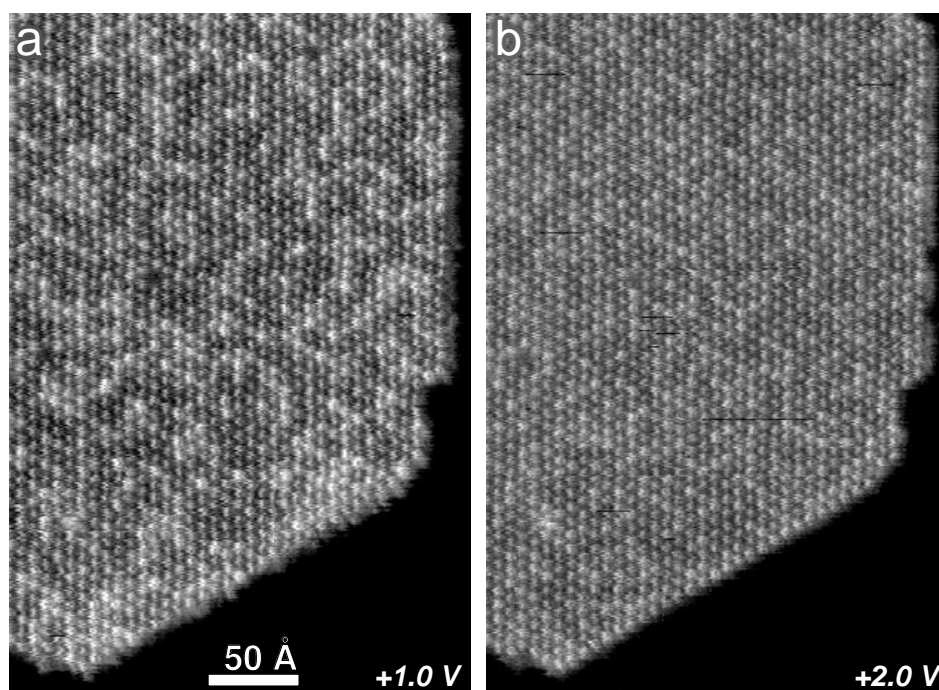


Bild 5.44: Ausschnitt einer Typ-H-Insel zu Bild 5.43 (b). Die Bildaufnahme erfolgte mit positiver Biasspannung von (a) +1 V; (b) +2 V im Abstand von 1:57 min bei RT. Die Typ-H-spezifische Musterung der (2×2) -Rekonstruktion tritt deutlich hervor und zeigt in Abhängigkeit der Biasspannung auffällige Unterschiede in Struktur und Kontrast.

(2×2)-rekonstruierte Deckflächen in der Größenordnung von 8×14 Adatomen liegen. Die Insel-dichte bleibt, bezogen auf Bild 5.43, in etwa unverändert. Auf dem zwischenliegenden Substrat bildet sich die (7×7)-Rekonstruktion der (111)-Fläche weiträumig zurück. Diese kann nur von einzelnen Fe-terminierten Domänen dreieckiger Form durchsetzt sein.

Abschließend soll auf die bei niedrigeren Temperaturen vorliegenden Verhältnisse der freien Substratanteile kurz eingegangen werden. Ähnlich wie für den Submonolagenbereich haben sich um 510°C auf den ungeordneten Flächen des ursprünglichen (7×7)-Niveaus bereits kleine (5×5)- und auch (7×7)-Parzellen zurückgebildet. (2×2)-Domänen, bevorzugt an Abbruchkanten des (7×7)-Niveaus, liegen auch schon bei 405°C vor. Der Zustand der Si-Flächen bleibt hinauf bis auf Temperaturen von 685°C dem Wesen nach unverändert, siehe beispielsweise die Bilder 5.42 (a) und 5.43 (b). Auch wenn sich die ausgehend von Stufenkanten gebildeten (7×7)-Domänen vergrößern, so zeigen sich immer noch weit über 90% der freien Si-Fläche ungeordnet.

5.3.3 Bedeckungen oberhalb 1.55 ML_{Si(111)}

Oberhalb einer Bedeckung von 1.55 ML_{Si(111)} kommt es beim Tempern bis 450°C zur Ausbildung einer geschlossenen (2×2)-Silizidoberfläche, die von höheren Silizidinseln durchsetzt ist, siehe Bilder 5.45, 5.47 und 5.48. Ein Verständnis der vorliegenden Topographie kann mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnittes leicht erlangt werden. Der Flächenanteil des um -0.5 BL implantierten Typ-I-Silizides ist so weit angestiegen, daß sich ein zusammenhängender Film ausgebildet hat. Diese Silizidlage zeigt dementsprechend das charakteristische c(8×4)-Adatom-muster des Typ-I-Silizides in den drei bekannten Orientierungen. Da die Bildung der Rekonstruktion wiederum von einzelnen diskreten Keimen ausgeht, finden sich auch in der geschlossenen Schicht zahlreiche Domänengrenzen, die einer Phasenversetzung in der (2×2)-Periodizität entsprechen. Ein Wechsel der c(8×4)-Orientierung ist mit oder ohne Phasenversatz möglich. Das ursprüngliche (7×7)-Niveau ist demgegenüber vollständig aufgezehrt und tritt nicht mehr in Erscheinung. Die herausstehenden Inseln, die jetzt im wesentlichen vom Typ-S und Typ-H sind, werden daher direkt von der implantierten Typ-I-Lage eingefafßt.

Bild 5.45 zeigt eine Bedeckung von 1.69 ML_{Si(111)}, die bis auf eine Temperatur von etwa 490°C annealt wurde. Hier treten als herausstehende Inseln fast ausschließlich Typ-S-Keime mit dem entsprechenden Höhenniveau von +1 BL bezüglich des Typ-I-Silizidfilmes bzw. +0.5 BL bezüglich der ursprünglichen (7×7)-Oberfläche auf. Quantitative Untersuchungen in Abschnitt 5.3.5 lassen den ausgeprägten Strukturwandel zwingend notwendig erscheinen. Die Bildung der Typ-S-Form ist gemäß der beschriebenen Transformation Typ-I → Typ-S im Falle der Isolierung aufgewachsener Typ-I-Inseln vom (7×7)-Niveau aber auch auf anschauliche Weise verständlich. Die Niveaudifferenz von +1 BL zur Typ-I-Unterlage leuchtet in diesem Zusammenhang ein. Stufen innerhalb der geschlossenen Typ-I-Fläche, wie in der rechten oberen Ecke von Bild 5.45 (a) zu sehen, gehen aus Substratstufen hervor und weisen dementsprechend ebenfalls eine Höhendifferenz von 1 BL auf.

Nur in einzelnen Fällen können im Zentrum von Typ-S-Strukturen noch (2×2)-rekonstruierte Areale beobachtet werden. Diese stellen Relikte der aufgewachsenen Typ-I-Inseln dar und zei-

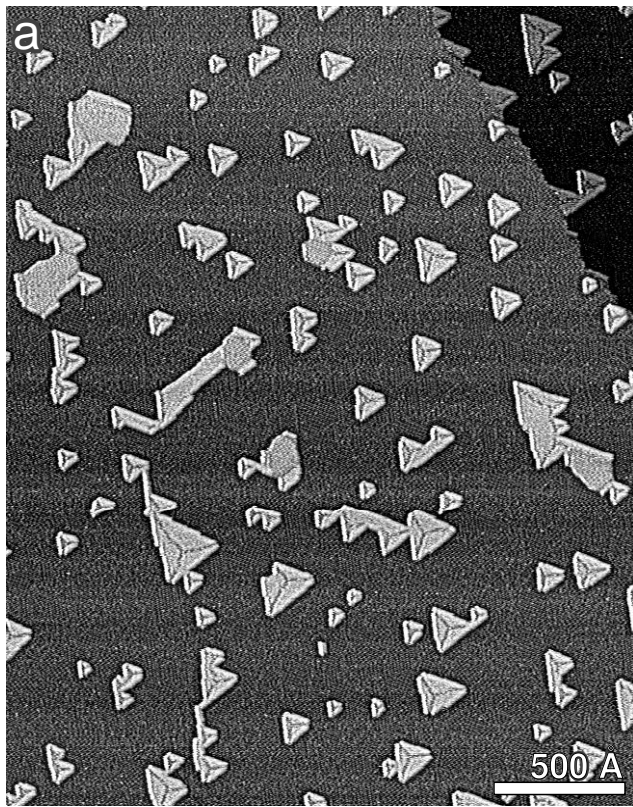
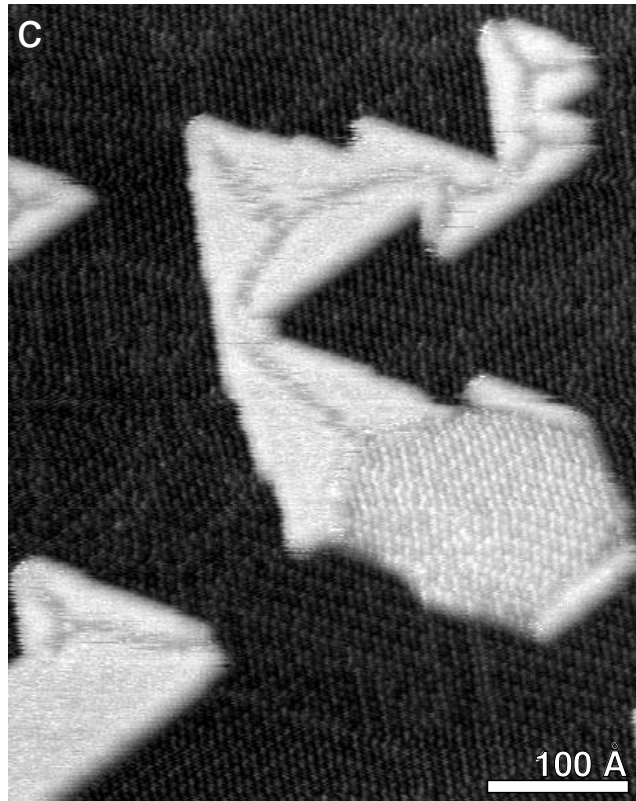
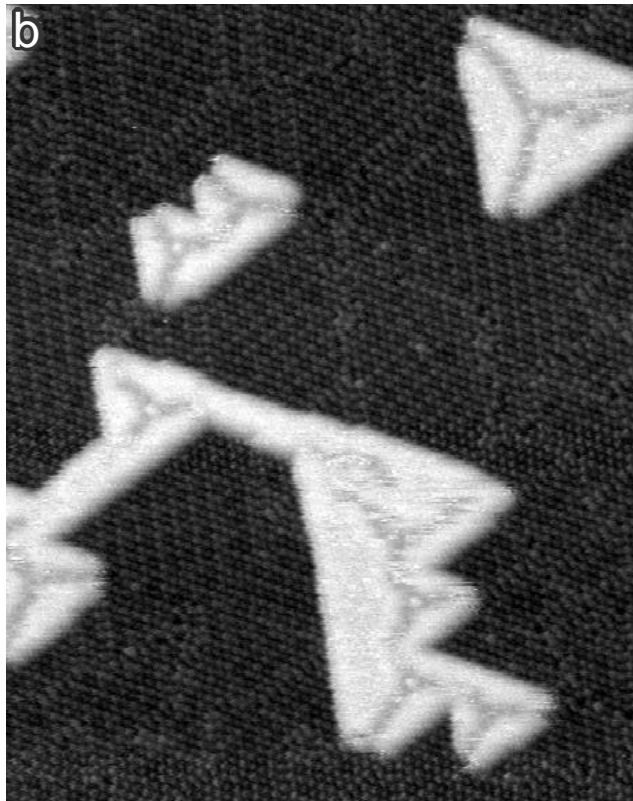


Bild 5.45: Insel-Topographie und Oberflächenstruktur, ausgehend von einer primären Eisenbedeckung von $1.69 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Es wurde zunächst für wenige Sekunden bei etwa 490°C getempert, danach wurde die Temperatur auf 425°C abgesenkt, und es erfolgte die Bildaufnahme. Die Übersichtsaufnahme (a) zeigt eine geschlossene Silizidoberfläche mit aufgesetzten, verwachsenen Typ-S-Inselgruppen. Der Kontrast wurde mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter angehoben. Die Detailaufnahmen zeigen charakteristisch auftretende Typ-S-Bandstrukturen (b) und vereinzelt auftretende (2×2) -Bereiche innerhalb von Typ-S-Gruppen (c). Die Typ-I-Struktur der geschlossenen Silizidfläche wird jeweils deutlich. Bilder (b, c) in Grauwertdarstellung.



gen dementsprechend auch die Typ-I-Musterung, siehe Bild 5.45 (c). Wenn sich während der dynamischen Phase der Temperung aus einem größeren Areal von mehreren Seiten einzelne Typ-S-Strukturen herauslösen, so resultieren hieraus schließlich Inselgruppen mit mehreren

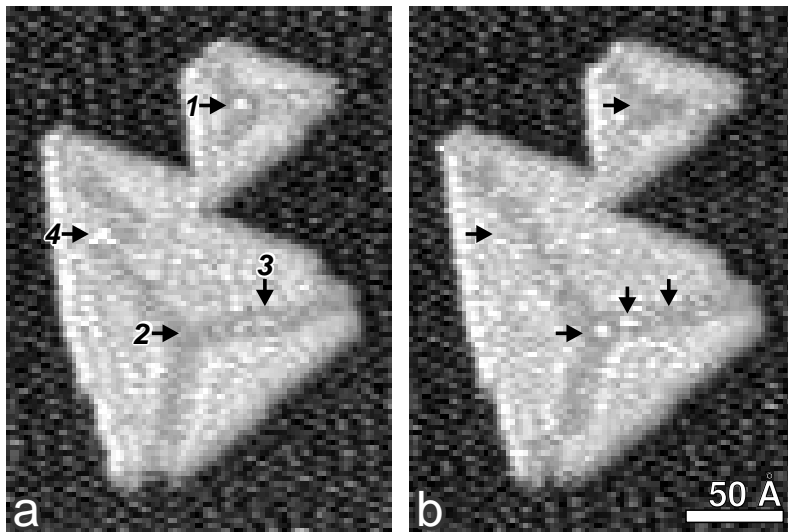


Bild 5.46: Dynamische Veränderungen der Typ-S-Inseln bei 425°C: Auflösung (1) und Entstehung (2) eines zentralen Adatoms; Diffusion von Adatomen im Kanal der sternförmigen Domänengrenze (3); Verschiebung des Domänengrenzenverlaufes (4). Die Präparationsparameter entsprechen denen aus Bild 5.45. Die Bildaufnahme erfolgte im Abstand von 1:50 min.

verwachsenen Sternen. Abweichend von der Dreiecksform der domänenunterteilten Typ-S-Inseln treten auch lange Bänder mit fehlender (2×2)-Rekonstruktion auf, siehe Bild 5.45 (b). Diese sind zweifellos dem Typ-S-Silizid zuzuordnen, jedoch bildet sich hier offensichtlich nur eine einzelne Domänenorientierung aus.

Oftmals weisen Sterne ein zentrales Adatom im Domänenschnittpunkt auf. Zeitaufgelöste Untersuchungen während des fortgeführten Annealens bei 425°C zeigen in Bild 5.46, daß solche Adatome instabil sind, sich auf der Zeitskala von Minuten auflösen (1) und erneut bilden (2). In diesem Zusammenhang kann innerhalb der sternförmigen Domänengrenze auch die Diffusion einzelner mobiler Adatome beobachtet werden (3). Wahrscheinlich ist die Typ-S-Oberfläche insgesamt von äußerst mobilen Adatomen besetzt, die bei erhöhter Temperatur mit dem STM nicht aufgelöst werden können. Die bei RT beobachteten, statistisch verteilten Adatome, siehe Bild 5.6 (b) wären dann durch einen Einfrierungsprozeß leicht erklärbar. Die Bildsequenzen bei 425°C zeigen darüber hinaus, daß an den Sternen geringfügige An- und Abbauprozesse stattfinden. Es treten auch Verschiebungen des Domänengrenzenverlaufes innerhalb der Sterne auf (4). Die Struktur der unterschiedlich orientierten Typ-I-Domänen der geschlossenen Fläche ist im Gegensatz hierzu sehr stabil, siehe auch Abschnitt 5.2.1. Dieses schließt den Verlauf von Phasenversetzungen mit ein.

Mit weiter ansteigender Primärbedeckung bilden sich zunehmend höhere Inseln, die jetzt dem Typ-H-Silizid zuzuordnen sind. Die Grundrißflächen variieren zwischen abgestumpft dreieckig und hexagonal. In Bild 5.47 betrug die Bedeckung $2\text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Annealtemperatur lag bei 270°C, führt aber auch für höhere Werte um 430°C zu identischen Ergebnissen. Auf der Terrasse weist mit etwa 89% die überwiegende Anzahl der Inseln eine Höhe von +1.5 BL vom Niveau der Typ-I-Lage auf, was vom ursprünglichen (7×7)-Niveau aus der regelmäßig bei der RDE beobachteten Standardhöhe von +1 BL entspricht. Etwa 1% der Inseln hat ein Höhenniveau von +1.5 BL und nur noch etwa 10% das zuvor noch ausschließlich auftretende Niveau von +0.5 BL. An den Stufenkanten bilden sich koaleszierte und vom Grundriß her größere Silizidinseln. Von der tieferen Terrasse aus betrachtet treten hier die Höhenniveaus +1 BL und +1.5 BL im Verhältnis von etwa 1 : 1 auf. Insbesondere auf den vorgelagerten Bereichen der tieferen Terrasse

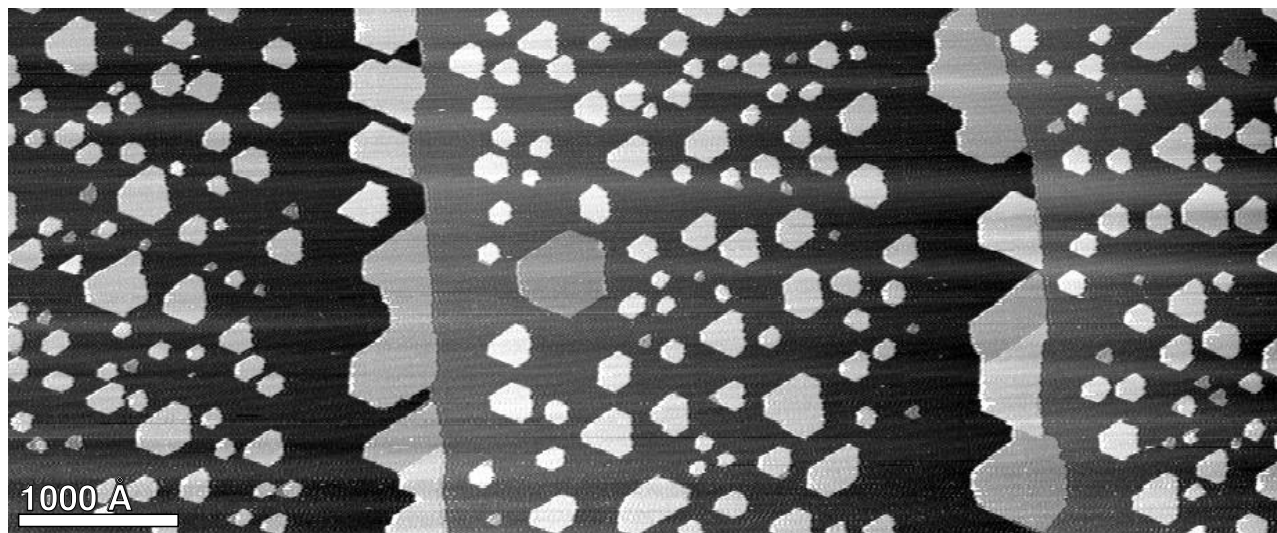


Bild 5.47: SPE-Topographie eines zweifach gestuften Substratareals. Die primäre Eisenbedeckung betrug $2 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ und die Annealtemperatur 270°C . Die Bildaufnahme erfolgte etwa 30 min nach dem Temperbeginn bei erhöhter Temperatur.

bildet sich eine verarmte Zone, in der die freie Inselbildung unterbleibt.

Die verbliebenen Inseln der Niveauhöhe $+0.5 \text{ BL}$ zeigen bei kleinen Grundrissen weiterhin die Typ-S-Struktur. Bei größeren Grundrissen dominiert jedoch die (2×2) -Rekonstruktion. Hier liegen nur von Fall zu Fall an den regulären Dreieckskanten schmale Typ-S-Ränder vor. Auf den höheren Niveaus von $+1 \text{ BL}$ und $+1.5 \text{ BL}$ treten grundsätzlich keine Typ-S-Elemente auf. Es wird immer eine vollständige (2×2) -Rekonstruktion ausgebildet.

Bei Zunahme der Primärbedeckung auf $2.11 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ steigt die mittlere Inselhöhe an, siehe Bild 5.48 (a). Die verschiedenen Inselniveaus kommen hier mit den Häufigkeiten $+0.5 \text{ BL}$: 8%, $+1 \text{ BL}$: 74%, $+1.5 \text{ BL}$: 18% vor. Auch auf den Terrassen treten vereinzelt Koaleszenzen auf, so daß Inseln mit unterschiedlich hohen Anteilen vorliegen können. Hier nicht gezeigte Übersichtsaufnahmen belegen, daß an vereinzelt Stellen auf der Oberfläche die geschlossene Typ-I-Schicht aufgerissen und das darunter liegende Si-Substrat um mehrere Bilagen geätzt ist. Aufgrund dieses zusätzlichen Si-Angebotes wird das Höhenwachstum der in der Nähe eines solchen Kraters liegenden Inseln stark gefördert. Es treten Niveaus von $+2 \text{ BL}$, $+2.5 \text{ BL}$ und auch weiter darüber auf.

Alle Inseln mit einem Höhenniveau von $+1 \text{ BL}$ zeigen die bekannte Musterung der (2×2) -Rekonstruktion, wie sie auch für $+1 \text{ BL}$ hohe Typ-H-Inseln im Rahmen von RDE-Experimenten beschrieben wurde, siehe Abschnitt 5.2.1. Höhere Inseln oberhalb $+1 \text{ BL}$ zeigen bei der SPE ein hiervon leicht abweichendes Bild. Der Unterschied in der Helligkeit der Adatome ist schwächer, dazu ist die Anordnung in Ketten weniger stark ausgeprägt, siehe Bild 5.48 (b). Obwohl es im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit untersucht wurde, so kann in bezug auf RDE-Experimente davon ausgegangen werden, daß höhere Typ-H-Inseln ebenfalls dieses abgeschwächte Muster aufweisen.

Bei hohen Annealtemperaturen kommt es auch in dem vorliegenden Bedeckungsbereich zum Abbau des Typ-I- und Typ-S-Silizides. Oberhalb 710°C ist die ursprünglich geschlossene Typ-I-

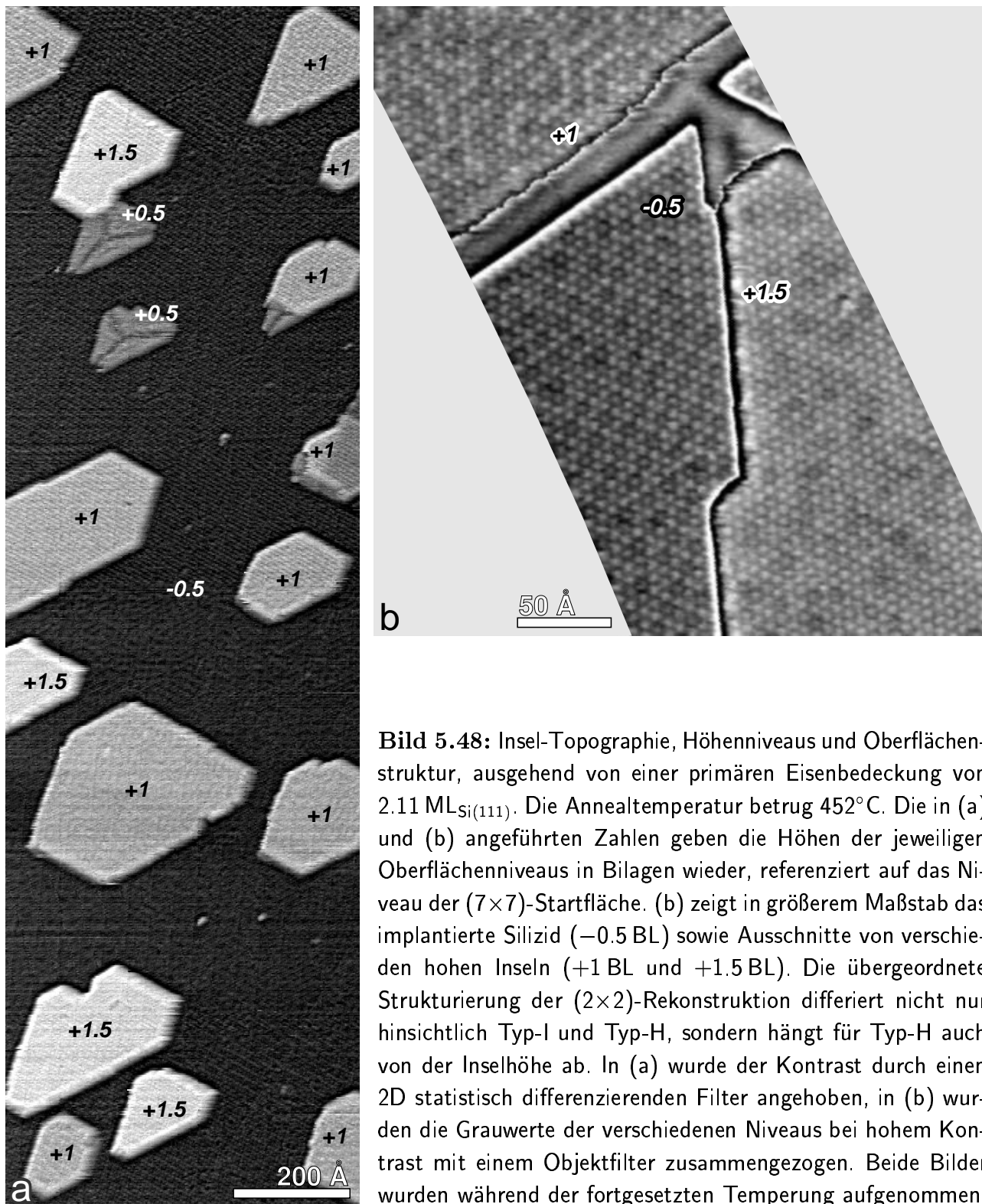


Bild 5.48: Insel-Topographie, Höhenniveaus und Oberflächenstruktur, ausgehend von einer primären Eisenbedeckung von $2.11 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Annealtemperatur betrug 452°C . Die in (a) und (b) angeführten Zahlen geben die Höhen der jeweiligen Oberflächenniveaus in Bilagen wieder, referenziert auf das Niveau der (7×7) -Startfläche. (b) zeigt in größerem Maßstab das implantierte Silizid (-0.5 BL) sowie Ausschnitte von verschiedenen hohen Inseln ($+1 \text{ BL}$ und $+1.5 \text{ BL}$). Die übergeordnete Strukturierung der (2×2) -Rekonstruktion differiert nicht nur hinsichtlich Typ-I und Typ-H, sondern hängt für Typ-H auch von der Inselhöhe ab. In (a) wurde der Kontrast durch einen 2D statistisch differenzierenden Filter angehoben, in (b) wurden die Grauwerte der verschiedenen Niveaus bei hohem Kontrast mit einem Objektfilter zusammengezogen. Beide Bilder wurden während der fortgesetzten Temperung aufgenommen.

Lage schließlich vollkommen aufgelöst. Das freigesetzte Eisen und Silizium läuft für den Fall einer $2 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ -Bedeckung in bis zu über $+18 \text{ BL}$ hohen Silizidinseln zusammen, die zum Teil tetraedisch spitz zulaufen können. Zwischen den Inseln regeneriert sich das Si-Substrat und weist wieder die (7×7) -Rekonstruktion der Startfläche auf.

5.3.4 Höhere Bedeckung

Höhere Fe-Bedeckungen könnten auf der Basis der zuvor beschriebenen Oberflächenverhältnisse prinzipiell durch den Aufbau zunehmend höherer Typ-H-Inseln gebunden werden. Dieser Wachstumsmodus stößt jedoch schnell an seine Grenzen, so daß es tatsächlich nicht zur Ausbildung einer solchen Topographie kommt. Vielmehr wird die Silizidbildung durch langsamer ablaufende, interdiffusionsabhängige Si-Anreicherungsprozesse bestimmt. Im folgenden wird exemplarisch von einer primären Bedeckung von etwa $7 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ ausgegangen und das *in situ* zeitaufgelöste Verhalten mit ansteigender Annealtemperatur untersucht. Zunächst liegt bei RT wieder eine amorphe, mit Fe-Clustern bedeckte Oberfläche vor, bei der die Rauhmigkeit etwa 8 \AA beträgt.

Oberhalb 220°C kommt es allmählich zu sichtbaren Veränderungen in der Clusterbedeckung, siehe Bild 5.49. Fe-Cluster flachen sich ab (1) oder lösen sich vollkommen auf (2). In den Zwischenbereichen höherer Cluster kommt es auf diese Weise zur Ausbildung von Gräben (3). Auch kann das Zusammenlaufen benachbarter Cluster beobachtet werden (4). Obwohl die Veränderungen der Oberfläche, in größerem Maßstab betrachtet, nur unwesentlich erscheinen und auch die ursprüngliche Rauhmigkeit von 8 \AA weiterbesteht, findet auf atomarer Größenskala eine charakteristische Transformation statt. Bild 5.50 (a) zeigt die Situation bei 253°C . Es haben epitaktische Ordnungsprozesse der Clustertopographie stattgefunden, die in der Ausbildung von ebenen Terrassen und Stufenkanten mit etwa 0.5 BL Höhe resultieren.

Da eine (2×2) -Rekonstruktion, im Gegensatz zu den vorherigen SPE-Experimenten, fehlt und die beobachteten Stufen im Rahmen der Meßgenauigkeit auch mit 1.65 \AA hohen Fe(111)-Stufen übereinstimmen können, wäre es zumindest denkbar, daß durch die erheblich stärkere Fe-Bedeckung die Silizidbildung zu höheren Temperaturen verschoben ist und lediglich eine Glättung der Fe-Oberfläche stattgefunden hat. Dieses ist jedoch mit großer Sicherheit nicht der Fall. Gemäß des Phasendiagrammes nach [Alv93a] aus Bild 5.2 soll bei 353°C ein Silizid bereits eindeutig vorliegen. Abgesichert wird diese Einschätzung auch durch experimentelle Ergebnisse anderer Autoren. In [Der92] wird beispielsweise für einen sogar 30 \AA dicken Fe-Film, was etwa $32 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ entspricht, bei 250°C die massive Interdiffusion von Silizium durch den gesamten

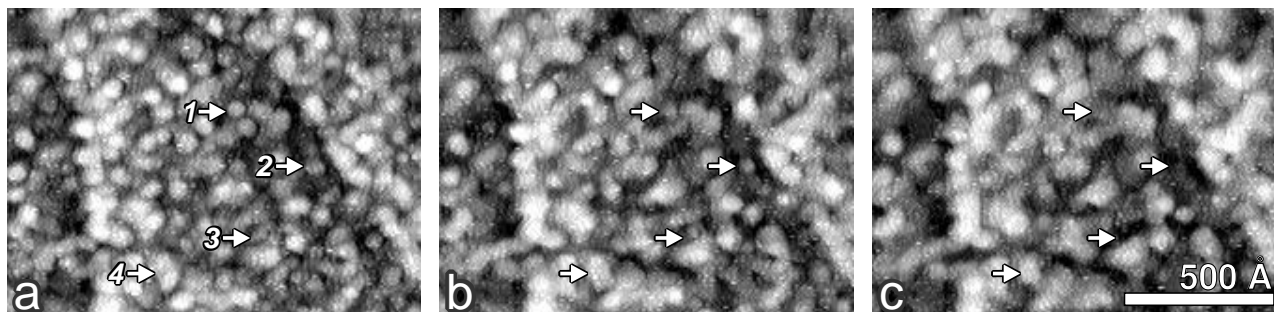


Bild 5.49: Höhere Eisenbedeckung von etwa $7 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ beim Durchfahren einer ansteigenden Temperaturrampe. Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:20 min und Temperaturwerte sind: (a) 0, 233°C ; (b) 25, 249°C ; (c) 39, 253°C . Veränderungen der Clustertopographie sind exemplarisch mit Pfeilen gezeigt: (1) Cluster-Abflachung; (2) Cluster-Auflösung; (3) Grabenbildung; (4) Koaleszenz.

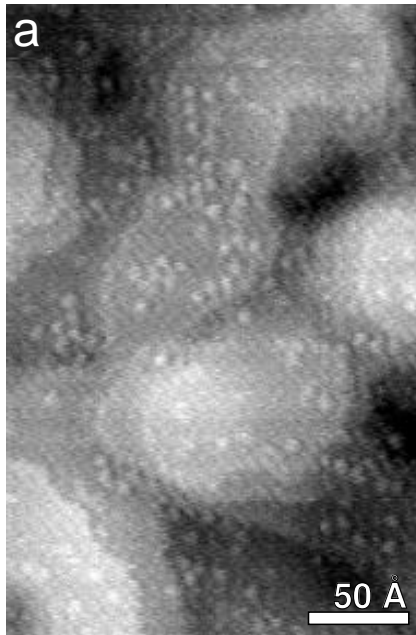
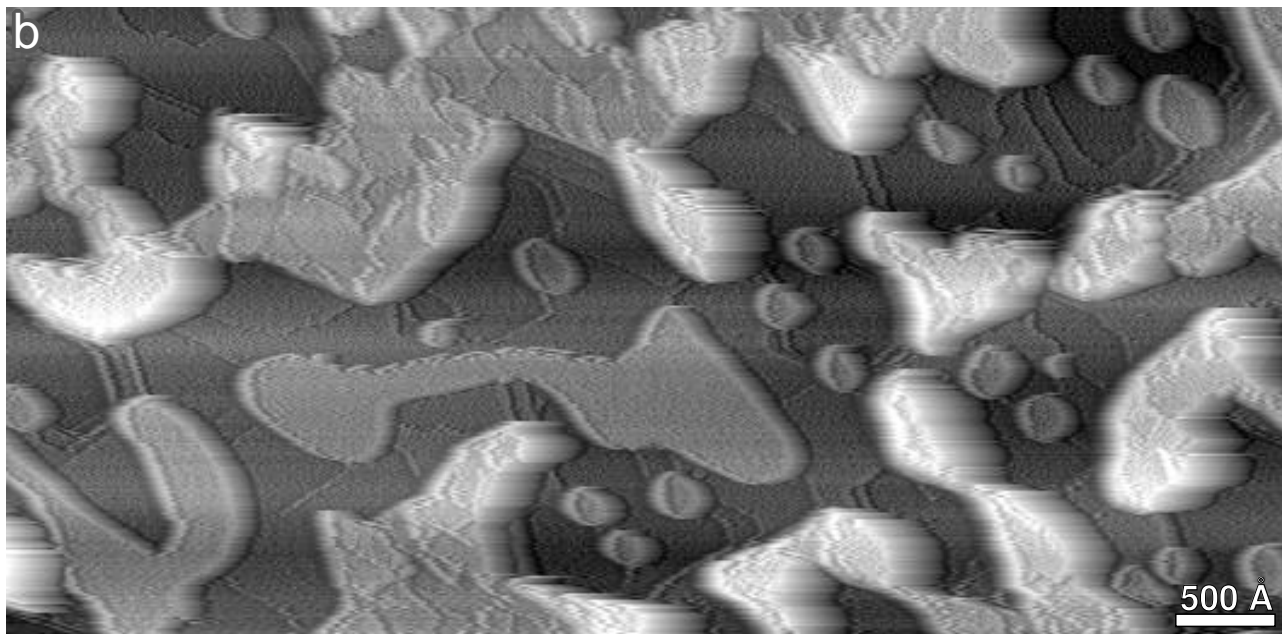


Bild 5.50: Oberflächenverhältnisse bei der SPE, ausgehend von einer höheren primären Eisenbedeckung von etwa $7 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Aufnahmen verdeutlichen Ausgangs- und Endzustand der in Bild 5.51 gezeigten Sequenz und entstanden ebenfalls direkt während der Temperung. (a) Annealtemperatur von 253°C . Epitaktische Restrukturierung und lokale Stufenbildung. Eine (2×2) -Rekonstruktion fehlt, es treten lediglich vereinzelte Adatome auf. Bild in Grauwertdarstellung. (b) Annealtemperatur von 551°C . Substratfreilegung und Zusammenlaufen der Silizidbedeckung unter Ausbildung von diversifizierten Inselformen. Das Bild wurde mit einem zeilenweise statistisch differenzierenden Filter bearbeitet.



Film hindurch beschrieben, wobei eine chemische Komposition $\text{Fe}:\text{Si}$ nahe $1:1$ angenommen wird. Höhere Interdiffusionstemperaturen von beispielsweise 380°C treten erst für erheblich höhere Bedeckungen von 1200 \AA auf, was $1300 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ entspricht.

Das Fehlen einer (2×2) -Rekonstruktion zeigt dennoch deutlich, daß eine vollständige Durchreaktion mit Silizium, wie sie für $2 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ bereits erreicht wird, noch nicht stattgefunden hat. Es treten lediglich einzelne Adatome auf. Die im ganzen noch geringe Oberflächenqualität läßt ein unterstöchiometrisches Si-armes Silizid vermuten. Gemäß des Phasendiagrammes kommt bei der vorliegenden Temperatur die Fe_3Si -Phase oder $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ mit einer Stöchiometrie nahe $1:1$ und unrekonstruierter (1×1) -Oberfläche in Betracht. [Wal94] findet beim Annealen von $3\text{-}7 \text{ \AA}$ dicken Filmen ab 250°C die $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ -spezifische (1×1) -LEED-Struktur, so daß diese Phase wahrscheinlich in ihrer frühesten Form vorliegt. Die $\epsilon\text{-FeSi}$ -Phase, die gemäß des

Phasendiagrammes auch denkbar wäre, kann aufgrund ihrer größeren Stufenhöhe von $2.59 \text{ \AA} \approx 0.83 \text{ BL}$ ausgeschlossen werden.

Diffusionsstudien bei der vorliegenden Annealtemperatur von 253°C zeigen, daß ein Teil der Ad-atome in hohem Maße mobil ist. Daneben gibt es aber auch stabile Atome, die ihre Position auf der Zeitskala von mehreren Minuten nicht ändern. Der Zustand der Oberfläche ähnelt dem in Abschnitt 5.2.2 diskutierten Ergebnis für RDE-Experimente, wenn bei niedrigen Temperaturen um 235°C die Bedeckung bis auf mehrere $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ zunimmt. Das Fehlen einer Rekonstruktion aus Si-Atomen ist somit charakteristisch für höhere Fe-Bedeckungen, bei denen aufgrund geringer Aktivierung nur ein begrenzter Diffusionsaustausch stattfinden kann.

Der Ablauf bei weiter steigender Annealtemperatur ist in Bild 5.51 verdeutlicht. Auf größerer Skala zeichnen sich zunächst Regionen ab, die durch ein abgesenktes Höhenniveau auffallen. Diese sollen im folgenden als ‘Depressionsareale’ bezeichnet werden. Das Ausgangsbild der Sequenz ist in (a) in normaler Grauwertdarstellung gezeigt und läßt die Depressionsareale deutlich als dunklere Bezirke erkennen. Die Depressionsareale stellen Regionen erhöhter Dynamik dar und zeichnen sich durch die allmähliche Ausbildung tiefer Kerben in das Si-Substrat hinein aus. Gemessen vom mittleren Oberflächenniveau, weisen diese Kerben Tiefen von bis zu 12 \AA in (c), 20 \AA in (d), 32 \AA in (e) und 38 \AA in (f) auf.

Das Entstehen der Depressionsareale basiert möglicherweise auf der zufallsbedingten Bildung von offen liegenden, bis auf das Si-Substrat herab reichenden Kanälen in der Silizidschicht. Überschüssige Fe-Atome aus dem Si-armen Silizid der näheren Umgebung entfalten hier mit steigender Temperatur, wie vom RDE-Wachstum bekannt, eine Ätzwirkung auf das Substrat und setzen Si-Atome frei. Auf diese Weise bilden sich aus primären Kanälen zunehmend tiefer und breiter werdende Kerben mit immer größeren Si-Facettenflächen. Es etabliert sich ein selbstverstärkender Erosionsprozess (b - e). Offensichtlich kommt es aus den Depressionsarealen zu einem Teilchenabfluß von Fe-, aber insbesondere von Si-Atomen. Möglicherweise wird die weitere Si-Anreicherung der umliegenden Silizidfläche aus diesen Poren gespeist.

Mit ansteigender Temperatur findet auch eine flächenmäßige Ausweitung der Depressionsareale statt, die wie die Vertiefung der Kerben erst bei etwa 370°C , zwischen (e) und (f), zum Erliegen kommt. Es ist daher anzunehmen, daß der Si-Mangel in der Silizidschicht erst mit dem Erreichen dieses Temperaturbereiches nahezu ausgeglichen ist. Diese Einschätzung korrespondiert hervorragend mit den Oberflächenphasendiagrammen, nach denen sich die (2×2) -Rekonstruktion um 350°C ausbildet. In den Bereichen außerhalb der Depressionsareale bleibt die Oberflächentopographie bis etwa 320°C , zwischen (d) und (e), nahezu unverändert. Danach beginnt ein Flächenwachstum von Silizidterrassen, das sicherlich durch den Materialzufluß aus den Depressionsarealen unterstützt wird. Größere Silizidterrassen koaleszieren. Die Rauigkeit nimmt auf diesen Normalflächen etwas ab.

Ab 370°C gewinnt allmählich ein zweiter Prozeß an Bedeutung, der von den anfänglichen stöchiometriebedingten Umbauvorgängen abzugrenzen ist. Dieser zweite Umbildungsprozeß basiert auf dem Vorliegen eines positiven Wertes für die Systemgröße Δ (Änderung der freien Oberflächenenergie), siehe Abschnitt 4.2.1, und führt zum Abperlen des bei niedrigeren Temperaturen noch beständigen Silizidfilmes. Ausgehend von den Depressionsarealen, wo die Substratoberflä-

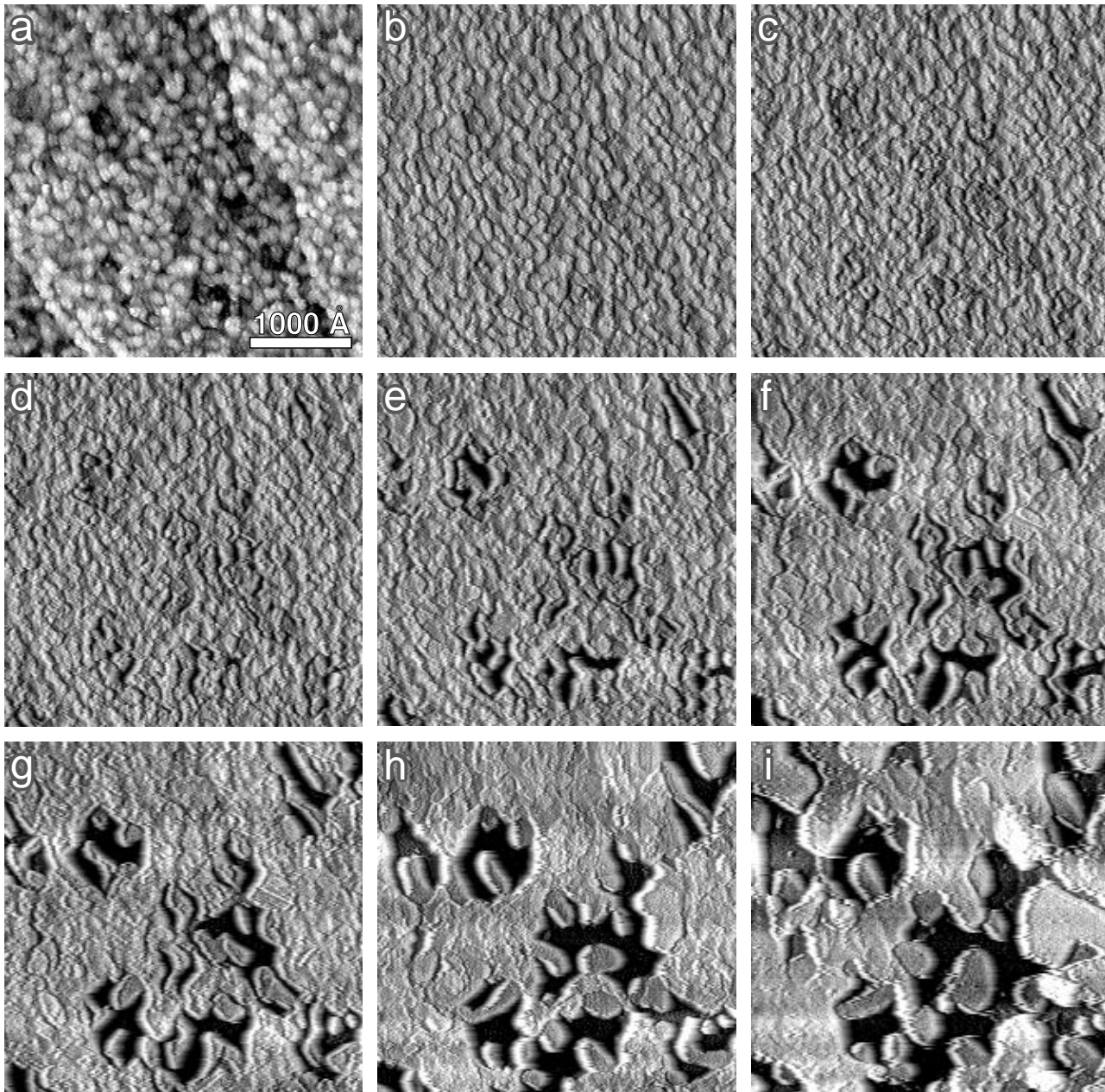


Bild 5.51: Tempern einer höheren Eisenbedeckung von etwa $7 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Es wird eine ansteigende Temperaturrampe von 264 bis 511°C durchfahren. Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:08 min und Temperaturwerte sind: (a), (b) 0, 264°C ; (c) 26, 291°C ; (d) 42, 305°C ; (e) 71, 342°C ; (f) 93, 387°C ; (g) 104, 421°C ; (h) 125, 462°C ; (i) 158, 511°C . Die Bilder wurden zeilenweise statistisch differenziert, um die entstehenden enormen Höhendifferenzen bei gleichzeitig hohem Oberflächenkontrast darstellen zu können. Die anfängliche Topographie (b) der gefilterten Sequenz ist in (a) zusätzlich in normaler Grauwertdarstellung gezeigt.

che bereits großflächig frei liegt, beginnt sich bestehendes Silizid aufzulösen, so daß frei stehende Silizidkanten verrunden können. Dieser Prozeß verstärkt sich ab 420°C (g) in hohem Maße. Es kommt zum Zusammenlaufen größerer Silizidinseln. In (i) schichten sich schließlich hohe Silizidbezirke auf, die bis zu $+30 \text{ \AA}$ oberhalb des ursprünglichen, mittleren Oberflächenniveaus liegen.

Auf der Silizidoberfläche bilden sich lokal bis zu $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ große, atomar glatte Terrassen.

Im Anschluß an Bild 5.51 (i), jenseits 511°C , nimmt der Abperlprozeß weiter zu. Bild 5.50 (b) zeigt eine Übersichtsaufnahme bei 551°C . Die tiefen, silizidfreien Bereiche zeigen die (7×7) -Rekonstruktion und weisen Stufenkanten mit der substratspezifischen Höhe von 1 BL auf. Von tiefen Substratarealen bis zum Niveau der höchst aufgeschichteten Silizidinseln ergeben sich Höhendifferenzen von bis zu 100 \AA . Aus dem Vergleich mit ähnlich präparierten, mittels STM und micro-spot-LEED charakterisierten Proben [Dor99] geht hervor, daß zumindest die großen, atomar glatten Inseln sehr wahrscheinlich der β - FeSi_2 -Volumenphase zuzuordnen sind.

Als Fazit ist festzuhalten, daß durch Tempern höherer Fe-Bedeckungen keine geschlossenen, ebenen Silizidfilme präpariert werden können. Es entstehen lediglich lokal atomar glatte Bezirke. Insgesamt betrachtet, kommt es zum Aufreißen des Filmes, woraus letztlich eine diskontinuierliche Silizidbedeckung resultiert. LEED-Messungen von ähnlich hohen Bedeckungen [Wei97] zeigen schließlich zwischen 600 und 700°C das vollständige Verschwinden der Silizidreflexe und die Regeneration des (7×7) -Beugungsmusters wie von sauberem $\text{Si}(111)$.

5.3.5 Silizium-Bilanz für Typ-I

Wie beschrieben, tritt in SPE-Experimenten mit Fe-Bedeckungen um $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ das Typ-I-Silizid nahezu in Reinkultur auf. Diese Messungen erlauben eine statistisch sichere Aufstellung der Si-Bilanz, woraus auf die Si-Dichte dieser Silizidform rückgeschlossen werden kann. Entsprechend den Auswertungen für das Typ-H-Silizid in Abschnitt 5.2.4 wird eine quantitative Auszählung der Ätz- bzw. Grabenflächen sowie der implantierten und aufliegenden Silizidinseln vorgenommen.

Die Anzahl freigesetzter Si-Atome Z_{Graben} ergibt sich im wesentlichen aus der Grabenfläche F_{Graben} des um die oberste Bilage geätzten Substrates. Die Grabenfläche ist auch hier so zu verstehen, daß sie die durch die implantierten Silizidinseln ausgefüllten Bereiche mit einschließt.

$$Z_{\text{Graben}} = 102 \cdot \left(\frac{F_{\text{Graben}}}{F_{(7 \times 7)}} \right) - 3 \cdot \left(\frac{F_{\text{Graben}} - F_{\text{Imp}}}{F_{(7 \times 7)}} \right) + 4 \cdot \left(\frac{F_{\text{Auf}}}{F_{(7 \times 7)}} \right) + 1 \cdot \left(\frac{F_{\text{Substrat}} - F_{\text{Auf}}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \quad (5.5)$$

Es wird wiederum auf die Fläche einer (7×7) -Einheitszelle $F_{(7 \times 7)}$ normiert und mit der Anzahl von 102 Si-Atomen in der obersten Bilage einer solchen Zelle multipliziert. Der zweite Verlustterm berücksichtigt den Anteil unverbrauchter Si-Atome, die auch bei den SPE-Experimenten auf dem unrekonstruierten Grabenboden als statistisch verteilte Adatome mit einer mittleren Dichte von 3 Atomen pro (7×7) -Zellenfläche zurückbleiben. Die hierfür relevante Fläche ergibt sich aus der Gesamtgrabenfläche F_{Graben} minus dem von dem implantierten Silizid eingenommenen Teil F_{Imp} . Der dritte Zusatzterm beschreibt die Si-Freisetzung auf der Grundfläche F_{Auf} der aufgewachsenen Silizidinseln. Hier entsteht durch Umwandlung der (7×7) -Rekonstruktion eine einfache (1×1) -Unterlage. Der vierte Zusatzterm berücksichtigt eine geringfügige Si-Freisetzung auf dem Niveau der ursprünglichen Substratfläche. Diese erfolgt durch die SPE-spezifische Umwandlung der (7×7) -Rekonstruktion in eine unrekonstruierte Oberfläche mit statistischen Adatomen. F_{Substrat} bezeichnet hierbei die Gesamtfläche der verbliebenen obersten Substratbilage,

von der der Flächenanteil F_{Auf} der Silizidaufgabe zu subtrahieren ist. Der Faktor 1 resultiert aus der Differenz von 102 Atomen in der (7×7)-Bilagenzelle und 101 Atomen in einer entsprechend großen, unrekonstruierten Zelle mit 3-atomigem Besatz.

Die Anzahl der in den implantierten und aufliegenden Silizidinseln gebundenen Si-Atome Z_{Insel} berechnet sich aus den entsprechenden Gesamtflächen F_{Imp} und F_{Auf} . Gemäß Abschnitt 5.2.1 wird vorausgesetzt, daß die Filmdicke in beiden Fällen 0.5 BL beträgt. Das bedeutet, daß die implantierten Inseln auf der zweitobersten Substratbilage bzw. dem Grabenboden und die aufliegenden Inseln auf der (1×1)-restrukturierten obersten Substratbilage fußen.

$$Z_{Insel} = \xi \cdot 49 \cdot \left(\frac{F_{Imp} + F_{Auf}}{F_{(7 \times 7)}} \right) + 12.25 \cdot \left(\frac{F_{Imp} + F_{Auf}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \quad (5.6)$$

Im ersten Term wird wie üblich eine Si-Atomdichte zugrundegelegt, die der im Si-Volumen entspricht, also 49 Si-Atome pro (7×7)-Zellenfläche und halber Bilage beträgt. Der Faktor ξ gibt so die Dichteabweichung im Silizid an. Im zweiten Term wird der Anzahl hinzukommender Adatome in der (2×2)-Rekonstruktion Rechnung getragen. Die Oberflächendichte beträgt hierbei 12.25 Adatome pro (7×7)-Einheitszellenfläche.

Aufgrund der Abgeschlossenheit des Systems muß die freigesetzte Si-Menge mit der im Silizid eingebauten übereinstimmen. Die Gleichsetzung der Ausdrücke 5.5 und 5.6 erlaubt die Auflösung nach dem Dichtefaktor ξ .

$$\xi = \frac{99 \cdot F_{Graben} - 9.25 \cdot (F_{Imp} + F_{Auf}) + F_{Substrat}}{49 \cdot (F_{Imp} + F_{Auf})}$$

Die exakte Auswertung von Bild 5.42 (b) liefert Flächenanteile von $F_{Imp} = 51.1\%$, $F_{Auf} = 13.5\%$, $F_{Graben} = 61.7\%$ und $F_{Substrat} = 38.3\%$. Daraus errechnet sich ein Wert von $\xi = 1.753$. Die Si-Dichte ist in der Silizidlage also erheblich höher als im Substrat und auch im Vergleich zum Typ-H-Silizid liegt diese, bezogen auf entsprechende Temperaturwerte, um etwa 20% höher. Für das RDE-Wachstum implantierter Typ-I-Inseln auf (7×7) bedeutet dies, daß nur eine sehr geringfügige Anzahl von etwa 4 Si-Atomen pro (7×7)-Einheitszelle freigesetzt wird. Auf eine umfassende temperaturabhängige Auswertung wurde in diesem Fall verzichtet. Die starke Fragmentierung der SPE-Topographie zu tieferen Temperaturen hin hätte zu ungenauen und damit schwer interpretierbaren Ergebnissen geführt.

Es sollen Konsequenzen diskutiert werden, die davon abhängen, daß das Typ-I-Silizid auch mit ansteigender Fe-Bedeckung keine mehrlagigen Filmstärken ausbilden kann. Das Flächenverhältnis zwischen aufgewachsenem und implantiertem Silizid liegt in Bild 5.42 (b) bei etwa 1 : 3.8. Bei Konstanz dieses Verhältnisses ergibt sich eine kritische Bedeckung von $\theta_{Fe}^{krit} = 1.33 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$, bis zu der die Typ-I-Mosaikstruktur unverändert ausgebildet werden kann. Bei Erreichen von θ_{Fe}^{krit} lägen nur noch aufgewachsene und implantierte Silizidflächen sowie geätzte Areale vor, während das freiliegende (7×7)-Niveau vollständig aufgezehrt wäre. Ein zusätzlicher Betrag Eisen könnte nicht mehr in bekannter Weise eingebaut werden.

Tatsächlich jedoch ist das Verhältnis zwischen aufliegendem und implantiertem Typ-I-Silizid nicht zwingend festgeschrieben. Gedanklich können aufgewachsene Areale unter Ausbildung ei-

ner implantierten Fläche in Ätzbezirke verschoben werden und vice versa. Experimentell zeigt sich in einer Versuchsreihe mit konstanter Bedeckung von $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ beispielsweise eine erhebliche Schwankungsbreite mit Verhältnissen zwischen 1 : 5 und 1 : 1.2. Darüber hinaus kommt es an Stufenkanten generell zu einer lokalen Verschiebung des Verhältnisses, wo aus Sicht des höheren Niveaus der aufgewachsene Anteil gegen Null tendiert und der implantierte Anteil erhöht ist bzw. aus Sicht des tieferen Niveaus der aufgewachsene Anteil stark erhöht ist und der implantierte Anteil gegen Null tendiert. Es erscheint daher plausibel, daß mit zunehmender Bedeckung der Anteil der aufgewachsenen Silizidinseln abnehmen kann, so daß $\theta_{\text{Fe}}^{\text{krit}}$ zu höheren Werten verschoben ist. Der äußerste Grenzfall liegt auf der Grundlage dieser Betrachtung bei $\theta_{\text{Fe}}^{\text{krit, max}} = 1.55 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die entsprechende Topographie zeigt keine Ätzbezirke mehr. Es liegt eine geschlossene Oberfläche des implantierten Typ-I-Silizides vor, aus der ein nur 3.9%iger Anteil aufgewachsener Typ-I-Inseln heraussteht.

Spätestens oberhalb $\theta_{\text{Fe}}^{\text{krit, max}}$ kann die vollständige Fe-Menge nicht mehr allein durch Typ-I-Silizid gebunden werden. Dies erzwingt einen Umbruch der Topographie mit Bildung neuer Silizidformen. Tatsächlich zeigen die Experimente in Abschnitt 5.3.3 bei einer Bedeckung von $1.69 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ das extreme Auftreten von Typ-S-Inselgruppen und bei $2 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ die charakteristische Ausbildung von Typ-H-Inseln. Die Annahme, daß das Typ-I-Silizid nur 2-dimensional wächst und keine höheren Schichtstärken ausbilden kann, wird hierdurch in hohem Maße unterstützt.

5.3.6 Stöchiometrische Zusammensetzung für Typ-I

In Bild 5.42 (b) ist die Fe-Bedeckung mit $\theta_{\text{Fe}}(\text{ML}_{\text{Si}(111)}) = 1$ bestimmt. Die Silizidbedeckung ergibt sich bei Annahme eines einlagigen Typ-I-Filmes aus F_{Imp} , F_{Auf} und der Gesamtfläche des ausgewerteten Bildausschnittes $F_{\text{Ausschnitt}}$ zu

$$\theta_{\text{Silizid}}(\text{ML}) = \frac{F_{\text{Imp}} + F_{\text{Auf}}}{F_{\text{Ausschnitt}}}$$

und beträgt in Bild 5.42 (b) $\theta_{\text{Silizid}}(\text{ML}) = 0.646$. Die Fe-Dichte im Silizid errechnet sich gemäß Gleichung 5.3 aus Abschnitt 5.2.5 und führt zu dem Wert $\eta = 1.55 \pm 0.08$. Somit liegt der stöchiometrische Fe-Anteil gemäß Gleichung 5.4 bei 0.88 ± 0.05 .

Die Fe-Dichte ist im Vergleich zum Typ-H-Silizid erheblich höher, bezogen auf den entsprechenden Temperaturwert von 585°C um etwa 90%. Da auch die Si-Dichte höher liegt, weist das Typ-I-Silizid insgesamt eine wesentlich dichtere Struktur auf. Hinsichtlich der Gesamtzahl der Gitterplätze in einer CsCl-FeSi-Lage liegt ein Atomüberschuß von etwa 65% vor. Eine Zuordnung zu einer der bekannten Oberflächenphasen ist mit diesem Ergebnis nicht möglich. Wie bereits im RDE-Abschnitt angemerkt, handelt es sich vermutlich um eine bisher nicht identifizierte, 2-dimensionale Oberflächenphase. In diesem Zusammenhang könnte die hohe Atomdichte der Lage, sollte man zunächst von einer Grundstruktur ausgehen, die sich an den kubischen CsCl-Aufbau anlehnt, durch eine hohe Koordinationszahl am Interface erklärt werden. Dort zusätzlich eingebaute Fe- und Si-Atome werden ja bei der vorgenommenen Bilanzierung der eigentlichen Lage zugeschlagen.

5.3.7 Silizium-Bilanz für Typ-S

Mit der Kenntnis der Si-Dichte für Typ-I kann auch eine Aussage über die Dichte im Typ-S-Silizid abgeleitet werden. In den SPE-Experimenten mit der Fe-Bedeckung von 1.69 $ML_{Si(111)}$, siehe Bild 5.45 (a), liegen diese beiden Silizidarten in statistisch auswertbarer Häufigkeit nebeneinander vor. Da das Tiefenprofil der Typ-S-Inseln nicht eindeutig geklärt ist, sollen in den Bilanzgleichungen die beiden denkbaren Fälle einer Filmdicke h von 0.5 oder 1.5 BL getrennt berücksichtigt werden. Die Anzahl freigesetzter Si-Atome Z_{Graben} ergibt sich gemäß:

$$Z_{Graben} = 102 \cdot \left(\frac{F_{Imp}}{F_{(7 \times 7)}} \right) + 4 \cdot \left(\frac{F_{Auf}}{F_{(7 \times 7)}} \right) + [4 + 98 \cdot (h - 0.5)] \cdot \left(\frac{F_{Typ-S}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \quad (5.7)$$

Die Anzahl der im implantierten und aufliegenden Typ-I-Silizid sowie in den Typ-S-Inseln gebundenen Si-Atome Z_{Insel} berechnet sich nach:

$$Z_{Insel} = [(1.753 \cdot 49) + 12.25] \cdot \left(\frac{F_{Imp} + F_{Auf}}{F_{(7 \times 7)}} \right) + (\xi \cdot 98 \cdot h) \cdot \left(\frac{F_{Typ-S}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \quad (5.8)$$

Für den Dichtefaktor ξ des Typ-S-Silizides folgt nach Gleichsetzung der Ausdrücke 5.7 und 5.8:

$$\xi = \frac{3.853 \cdot F_{Imp} - 94.147 \cdot F_{Auf} + [4 + 98 \cdot (h - 0.5)] \cdot F_{Typ-S}}{98 \cdot h \cdot F_{Typ-S}}$$

Die quantitative Auszählung der Flächenanteile liefert Werte von $F_{Imp} = 85.4\%$ für das implantierte Typ-I-Silizid, $F_{Auf} = 1.6\%$ für das aufgewachsene Typ-I-Silizid und $F_{Typ-S} = 13.0\%$ für das Typ-S-Silizid. Für einen 0.5 BL dicken Film errechnet sich danach ein Wert von $\xi_{0.5} = 0.362$, für 1.5 BL ein Wert von $\xi_{1.5} = 0.787$. Im ersten Fall beträgt der Si-Anteil, bezogen auf entsprechende Temperaturwerte, also nur etwa ein Viertel, im zweiten Fall etwa die Hälfte von dem, wie er in Typ-H-Inseln vorliegt. Verglichen mit Silizium liegt in beiden Fällen eine geringere Si-Dichte vor.

5.3.8 Stöchiometrische Zusammensetzung für Typ-S

In Bild 5.45 (a) ergibt sich die durch die Typ-S-Inseln gebundene, partielle Fe-Bedeckung θ_{Fe} durch Subtraktion des partiell im Typ-I-Silizid eingegangenen Anteils von der Gesamtbedeckung θ_{Fe}^{gesamt} :

$$\theta_{Fe} = \theta_{Fe}^{gesamt} - 1.55 \cdot \left(\frac{F_{Imp} + F_{Auf}}{F_{Ausschnitt}} \right)$$

Mit $\theta_{Fe}^{gesamt}(ML_{Si(111)}) = 1.69$ und den ermittelten Flächenanteilen folgt $\theta_{Fe}(ML_{Si(111)}) = 0.34$. Die Silizidbedeckung durch die Typ-S-Inseln ergibt sich in Abhängigkeit der angenommenen Filmstärke $h(BL)$ zu:

$$\theta_{Silizid}(ML) = h \cdot 2 \cdot \left(\frac{F_{Typ-S}}{F_{Ausschnitt}} \right)$$

Die Fe-Dichte im Silizid η errechnet sich gemäß Gleichung 5.3, der stöchiometrische Fe-Anteil gemäß Gleichung 5.4. Für eine Filmdicke von 0.5 BL führt dies zu dem Wert $\eta_{0.5} = 2.64 \pm 0.14$ und einem stöchiometrischen Fe-Anteil von 7.30 ± 0.37 , für den zweiten Ansatz einer Filmdicke von 1.5 BL zu $\eta_{1.5} = 0.88 \pm 0.05$ und einem stöchiometrischen Fe-Anteil von 1.12 ± 0.06 .

Bei Annahme einer nur 0.5 BL dicken Schicht resultiert also eine gegenüber dem Typ-H-Silizid etwa 35% dichtere Struktur, die sich fast vollständig aus Eisen zusammensetzt. Für den zweiten Ansatz einer 1.5 BL dicken Schicht resultiert eine gegenüber Typ-H weniger dichte Struktur, bei der der Fe-Anteil nur geringfügig höher und der Si-Anteil um etwa die Hälfte niedriger liegt. Die bei der RDE und im Zusammenhang mit CVD-Experimenten [Dor99] beobachteten Phasenumwandlungen, von Typ-S nach Typ-H und auch zurück, können mit dem zweiten Ansatz besser verstanden werden. Hier entspricht die Umwandlung im wesentlichen der zusätzlichen Einlagerung von Silizium. Im ersten Ansatz müßte demgegenüber ein hoher Anteil Eisen abgebaut und im Gegenzug ein hoher Anteil Silizium eingelagert werden, d.h., es wäre ein nahezu kompletter Umbau der Struktur erforderlich. In diesem Licht erscheint es also durchaus wahrscheinlich, daß das Typ-S-Silizid wie Typ-H auf der zweitobersten Substratbilage fußt. Die im Zusammenhang mit der SPE beobachtete Transformation von Typ-I nach Typ-S entspräche damit einer unterminierenden Einlagerung von Eisen und einer Abgabe von Silizium.

Hinsichtlich der Stöchiometrie kann für das Typ-S-Silizid die Zuordnung zu einer der Volumphasen α -FeSi₂, β -FeSi₂, und Fe₃Si als unsicher angesehen werden. Für den wahrscheinlicheren Fall einer Schichtdicke von 1.5 BL liegt die Stöchiometrie mit 1.12 : 1 in der Nähe der von ϵ -FeSi. Soll eine Zuordnung zu dieser Phase in Betracht gezogen werden, so ist zu berücksichtigen, daß die hexagonalen (111)-Ebenen einen Lagenabstand von 2.59 Å aufweisen, der gegenüber dem zugrunde gelegten Standardabstand von 0.5 BL ≈ 1.57 Å erheblich größer ist. Dieses Problem läßt sich lösen. Die angenommenen 1.5 BL müssen als ein 2lagiger ϵ -FeSi(111)-Film interpretiert werden, wodurch sich ein den Meßergebnissen in etwa entsprechendes Höhenniveau von $\approx +0.5$ BL für die Oberfläche ergibt. Hinsichtlich des ungeordneten Erscheinungsbildes der Typ-S-Oberfläche, das nicht mit dem von epitaktisch gewachsenen ϵ -FeSi(111)-Filmen [Ond93, Rau93] übereinstimmt, und der Abweichung von der eigentlich hexagonalen Symmetrie mit Ausbildung des 3-Domänen-Komplexes ist in jedem Fall von einer stark gestörten Struktur auszugehen. In diesem Licht kann neben der geringfügigen Stöchiometrieabweichung die in bezug auf ϵ -FeSi geringere Dichte (−10% für Eisen, −19% für Silizium) durchaus plausibel erscheinen.

Es stellt sich die grundsätzliche Frage nach dem Verständnis komplizierter Topographien mit gemischtem Inselbesatz, welche bei Bedeckungen deutlich oberhalb $\theta_{Fe}^{krit, max} = 1.55 \text{ ML}_{Si(111)}$ auftreten. Nachdem alle Fe-Dichtefaktoren für Typ-I-, Typ-S- und Typ-H-Silizid mehr oder weniger genau abgeschätzt wurden, können solche Topographien hinsichtlich ihrer Fe-Bilanz untersucht werden. Exemplarisch wird Bild 5.48 (a) mit der vorliegenden Bedeckung von 2.11 $\text{ML}_{Si(111)}$ ausgewählt. Die quantitative Auszählung der verschiedenen Strukturelemente liefert Flächenanteile von $F_{Imp} = 69.6\%$, $F_{Typ-S} = 2.6\%$, $F_{Typ-H, +1 \text{ Niveau}} = 20.0\%$ und $F_{Typ-H, +1.5 \text{ Niveau}} = 7.8\%$. Bei Annahme konventioneller Tiefenprofile errechnet sich mit den entsprechenden Fe-Dichtefaktoren eine Gesamtbedeckung von 2.05 $\text{ML}_{Si(111)}$, die mit der experimentell ermittelten Bedeckung von 2.11 $\text{ML}_{Si(111)}$ sehr gut übereinstimmt. Hinsichtlich des Fe-Anteils können die entstandenen Inseln also auf der Grundlage der bisherigen Modellvorstellungen verstanden werden. Ein

Vordringen von Fe-Atomen in tiefere Substratlagen jenseits der obersten Bilage kann demnach auch bei Bedeckungen oberhalb $\theta_{Fe}^{krit, max}$ zunächst noch ausgeschlossen werden. Nur die oberste Substratbilage scheint in die Silizidbildung involviert. Dieses ist nicht unmittelbar einleuchtend, da oberhalb $\theta_{Fe}^{krit, max}$ mit der obersten Substratbilage alleine nicht mehr alle Fe-Atome lokal mit Silizium abgesättigt werden können.

Es ist also zu fragen, wodurch der zur Bildung der vorliegenden Strukturen benötigte Si-Überschuß aufgebracht wird, wenn eine starke Abnahme des Si-Dichtefaktors in den Typ-H-Inseln, oder eine Si-Ausdünnung des tieferen Substrates ausgeschlossen wird. Bei Zugrundelegung der ermittelten Si-Dichtefaktoren ist in Bild 5.48 eine Gesamtmenge von exakt 1.57 BL erforderlich, was einem zunächst ungedeckten Anteil von etwa einer halben Bilage entspricht. Als plausible Erklärung hierfür kommt nur der Substratabtrag an Stufenkanten in Betracht, siehe hierzu auch Bild 5.47. Die Stufenkantenverläufe der silizidierten Oberfläche müssen somit in bezug auf das Ausgangssubstrat rückverlagert sein. Das implantierte Typ-I-Niveau senkt sich auf makroskopischer Skala quasi um einen zusätzlichen, gebrochenen Anteil einer Bilage ab. Aus diesem Sachverhalt ergibt sich die Konsequenz, daß bei Fe-Bedeckungen oberhalb $\theta_{Fe}^{krit, max}$ für Si-Atome langreichweitige Diffusionsvorgänge über eine vollständige Terrassenbreite hinweg notwendig werden.

5.4 Fazit und Ausblick

Bei der Fe-Silizid-Epitaxie treten im Bedeckungsbereich von 0 bis $\sim 4 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Eisen sowohl im RDE- als auch im SPE-Modus drei verschiedene Silizidstrukturen, Typ-I, Typ-S und Typ-H, auf. Die Oberflächenphasendiagramme der RDE und SPE sind für sehr niedrige Bedeckungen hinsichtlich dieser verschiedenen Strukturen weiter zu differenzieren. Mit Ausnahme des Submonolagenbereiches zeigen die beiden Epitaxiemethoden ein völlig unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Häufigkeitsverteilung dieser Phasen, so daß ein einheitliches Phasendiagramm für RDE und SPE, das abhängig vom jeweiligen Modus horizontal oder vertikal zu lesen ist, nicht entworfen werden kann. Es zeigt sich, daß nur die Struktur des Typ-H-Silizides, welche als einzige ein 3-dimensionales Wachstum aufweist, zweifelsfrei einer der in der Literatur bekannten Silizidphasen, nämlich der des pseudomorphen $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$, zugeordnet werden kann. Bei Typ-I handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine extreme Oberflächenphase, die sich nur als 2-dimensionaler Film mit einer Schichtstärke von 0.5 BL stabilisieren läßt. Für das in einer Schichtstärke von ausschließlich 1.5 BL auftretende Typ-S-Silizid sind die Volumenphasen $\alpha\text{-FeSi}_2$, $\beta\text{-FeSi}_2$ und $\epsilon\text{-FeSi}$ zu diskutieren, wobei die vorliegenden Stöchiometrieuntersuchungen ein gestörtes $\epsilon\text{-FeSi}$ am wahrscheinlichsten erscheinen lassen. Beide zuletzt genannten Silizidstrukturen, Typ-I und Typ-S, sind aufgrund fehlenden vertikalen Wachstums bei höheren Fe-Bedeckungen nicht mehr anzutreffen. Epitaktische Oberflächen mit unvollständiger oder gänzlich fehlender (2×2)-Rekonstruktion werden für niedrige Temperaturen und höhere Bedeckungen bei der RDE und SPE gefunden. Hierbei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit nicht um eine weitere Phase, sondern um eine an Si-Atomen verarmte $\text{CsCl-Fe}_{1-x}\text{Si}$ -Struktur. Die in Beugungsexperimenten gefundene (1×1)-Rekonstruktion dieser Phase ist mit solchen, im STM unrekonstruiert erscheinenden Oberflächen gleichzusetzen.

Die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der drei verschiedenen Silizidstrukturen, Typ-I, Typ-S und Typ-H, kann statistisch sicher nur durch quantitative Auswertung von RDE- und SPE-Experimenten zusammen erfolgen. Die Untersuchungen ergeben für Typ-S ein lockeres Silizid, Atomdichtefaktor 1.67 bezüglich Silizium, mit der Stöchiometrie Fe : Si von 1.12 : 1 und für Typ-I ein sehr dichtes Silizid, Atomdichtefaktor 3.30, mit der Stöchiometrie 0.88 : 1. Das Typ-H-Silizid weist eine intermediäre Dichte auf, für die ein temperaturabhängiges Verhalten nachgewiesen werden kann; im Intervall 390-530°C beträgt der Atomdichtefaktor 1.90-2.22 und die Stöchiometrie liegt entsprechend bei 0.62-0.55 : 1. Obwohl Typ-H der bekannten CsCl-Fe_{1-x}Si-Phase zuzuordnen ist, werfen die vorliegenden Untersuchungen neue Fragen auf. Zwar entspricht die Stöchiometrie genähert dem ganzzahligen Verhältnis 1 : 2, wie es für die halbbesetzte Defektstruktur von CsCl-Fe_{1-x}Si in der Literatur angegeben wird, der hohe Si-Dichtefaktor von über 1 stimmt aber nicht mit den bisherigen Modellvorstellungen überein, die im wesentlichen aus SPE-Kodepositionsexperimenten gewonnen wurden. Weitere Untersuchungen mit anderen oberflächensensitiven Techniken, die insbesondere auf die Verhältnisse beim RDE-Wachstum eingehen, erscheinen unverzichtbar, um ein widerspruchsfreies Verständnis dieser Struktur zu erlangen. Da die stöchiometrischen Ergebnisse auf zugrunde gelegten Tiefenprofilen für die verschiedenen Silizidstrukturen basieren, die sich aus STM-Messungen letztlich nur mit einer gewissen Restunsicherheit definieren lassen, wäre es wünschenswert, mit anderen Methoden der Oberflächenphysik, beispielsweise Querschnitts-TEM, die angesetzten Profile letztendlich zu bestätigen. Entsprechende TEM-Untersuchungen liegen bisher nur für Inseln mit α -FeSi₂- und β -FeSi₂-Volumenstruktur vor [Jed94, Woh94].

Während Typ-H über einen weiten Temperaturbereich von ~ 200 bis jenseits 700°C auftritt, so zeigen die beiden anderen Phasen nur begrenzte thermische Stabilität. Typ-I tritt vornehmlich im unteren Temperaturbereich von ~ 200 bis ~ 650 °C auf, Typ-S in einem etwas darüberliegenden von ~ 400 bis ~ 700 °C. Abhängig von den jeweiligen experimentellen Bedingungen finden Phasenumwandlungen zwischen den Strukturen statt, so werden im einzelnen die Transformationen Typ-I \rightarrow Typ-S und Typ-S \leftrightarrow Typ-H beobachtet. Zumindest für Temperaturen oberhalb ~ 350 °C treten in der initialen Nukleationsphase der RDE nur zwei Keimtypen, Typ-I und Typ-S, auf. Die Typ-H-Form bildet sich in diesem Fall immer nur sekundär durch Umwandlung eines primären Typ-S-Keimes. Für diesen Keimtyp wurde auf der Basis der Nukleationstheorie nach Venables eine kritische Keimgröße von $i = 5$ für Fe-Atome ermittelt. Für Typ-I deutet sich ein größerer Wert an.

Gegenüber Typ-I und Typ-H ist das Größenwachstum von Typ-S-Strukturen an eine primär unrekonstruierte Substratoberfläche gebunden, wie sie bei geätzten Arealen, Fe-terminierten Domänen oder ungeordneten SPE-Substratoberflächen vorkommt. Auf der regulären Si(7 \times 7)-Rekonstruktion zeigt die anfängliche Typ-S-Struktur ein instabiles Verhalten und es erfolgt eine frühzeitige Umwandlung in Typ-H-Inseln. Die Ursache für dieses Verhalten erscheint noch unklar. In Anbetracht der Tatsache, daß Typ-S wie Typ-H mit recht großer Wahrscheinlichkeit auf der zweitobersten, und somit in jedem Falle unrekonstruierten Substratbilage aufwachsen, kann sich der Einfluß der sich umwandelnden Decklage nur auf den Prozeß der Silizidbildung beziehen. Es wäre wünschenswert, durch Wachstumsexperimente auf unrekonstruierten Si(111)-Spaltoberflächen das Verständnis über das Typ-S-Wachstum bzw. den Phasenübergang

Typ-S \leftrightarrow Typ-H zu erweitern. Soll das Wachstum einer geschlossenen Schicht Typ-H-Silizides angestrebt werden, so stellt die Verwendung von gänzlich Fe-terminierten Oberflächen oder evtl. auch von (1×1)-Spaltflächen eine potentielle Basis dar. Die entstehenden halbtransformierten Inseln sollten sich, wie von kleineren Fe-terminierten Domänen bekannt, 2-dimensional ausbreiten und schließlich zu einem geschlossenen Film koaleszieren. Eine zusätzliche Voraussetzung hierfür ist aber in jedem Fall, daß ausreichend Silizium durch eine zweite Feststoffquelle angeboten wird, so daß die oberste Bilage des Substrates nicht zur Deckung des Si-Verbrauches geätzt werden muß und die laterale Ausbreitung der Inseln verhindert wird.

Die hier untersuchten Fe-Bedeckungen bei den RDE- und SPE-Experimenten liegen nach den bekannten Phasendiagrammen im Existenzbereich der pseudomorphen Phasen. Übereinstimmend hierzu werden in den vorliegenden Messungen durchweg keine Volumenphasen gefunden. Auch wenn bereits *ex situ* STM-Aufnahmen von SPE-präpariertem ϵ -FeSi [Ond93, Rau93] und β -FeSi₂ [Alv93b, Rau93, Sir93a, Sir93b, Vaz93] in der Literatur vorliegen, so erscheint es sinnvoll, *in situ zeitaufgelöste* STM-Messungen auch auf höhere Bedeckungsbereiche anzuwenden. Über das Nukleations- und Wachstumsverhalten dieser Phasen und die dynamischen Umbauprozesse innerhalb des Silizidfilmes bei der SPE ist bisher nur sehr wenig bekannt. Die Ausbildung der pseudomorphen Phase γ -FeSi₂ ist in den vorliegenden Messungen auch für hohe Temperaturen um 550°C nicht nachzuweisen. Es wurde weder eine unstrukturierte, spannungsunabhängige (2×2)-Musterung noch eine Lagenausbildung mit ausschließlichen Höhenniveaus in Vielfachen von $\approx 3.1 \text{ \AA}$ beobachtet. Es wäre eine Herausforderung, die Entstehung dieser Phase, die nach bisherigen Erkenntnissen nur bei der SPE intermediär für dickere Filmstärken von beispielsweise 15 ML [Vaz92b] auftritt, *in situ zeitaufgelöst* und auf atomarer Skala zu verfolgen.

Literatur

- [Abr56] N. Abrikosov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **20**, 137, (1956)
- [Adl67] D. Adler, H. Brooks, *Theory of Semiconductor-to-Metal Transitions*, *Phys. Rev.* **155**, 826, (1967)
- [Alv92] J. Alvarez, J. J. Hinarejos, E. G. Michel, G. R. Castro, R. Miranda, *Electronic Structure of Iron Silicides grown on Si(100) determined by Photoelectron Spectroscopies*, *Phys. Rev. B* **45**, 14042, (1992)
- [Alv93a] J. Alvarez, J. J. Hinarejos, E. G. Michel, R. Miranda, *Determination of the Fe/Si(111) Phase Diagram by means of Photoelectron Spectroscopies*, *Surf. Sci.* **287/288**, 490, (1993)
- [Alv93b] J. Alvarez, A. L. Vázquez de Parga, J. J. Hinarejos, J. de la Figuera, E. G. Michel, C. Ocal, R. Miranda, *Geometric and Electronic Structure of Epitaxial Iron Silicides*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 929, (1993)
- [Alv93c] J. Alvarez, A. L. Vázquez de Parga, J. J. Hinarejos, J. de la Figuera, E. G. Michel, C. Ocal, R. Miranda, *Initial Stages of the Growth of Fe on Si(111)-(7×7)*, *Phys. Rev. B* **47**, 16048, (1993)

- [And94] L. Andersohn, *Zeitaufgelöste STM Untersuchungen zu Adsorption und Wachstum auf Silicium*, Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, Fortschrittberichte VDI, VDI Verlag, Reihe 9: Elektronik **188**, (1994)
- [And96] L. Andersohn, T. Berke, U. Köhler, B. Voigtländer, *Nucleation Behavior in Molecular Beam and Chemical Vapor Deposition of Silicon on Si(111)-(7×7)*, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 312, (1996)
- [Bal95] N. R. Baldwin, D. G. Ivey, *Iron Silicide Formation in Bulk Iron-Silicon Diffusion Couples*, J. Phase Equilibria **16**, 300, (1995)
- [Ben92] P. A. Bennett, M. Copel, D. Cahill, J. Falta, R. M. Tromp, *Ring Clusters in Transition-Metal - Silicon Surface Structures*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1224, (1992)
- [Bir68] U. Birkholz, J. Schelm, *Mechanism of Electrical Conduction in β -FeSi₂*, Phys. Stat. Solidi **27**, 413, (1968)
- [Bir69] U. Birkholz, A. Frühauf, *Magnetic Susceptibility of Semiconducting and Metallic FeSi₂*, Phys. Stat. Solidi **34**, K181, (1969)
- [Bla73] C. Blaauw, F. van der Woude, G. A. Sawatzky, *Mössbauer Study and Band Structure of FeSi₂*, J. Phys. C **6**, 2371, (1973)
- [Bos85] M. C. Bost, J. E. Mahan, *Optical Properties of Semiconducting Iron Disilicide Thin Films*, J. Appl. Phys. **58**, 2696, (1985)
- [Bos88] M. C. Bost, J. E. Mahan, *A Clarification of the Index of Refraction of β -Iron Disilicide*, J. Appl. Phys. **64**, 2034, (1988)
- [Che85] H. C. Cheng, T. R. Yew, L. J. Chen, *Interfacial Reactions of Iron Thin Films on Silicon*, J. Appl. Phys. **57**, 5246, (1985)
- [Che89a] N. Cherief, C. D'Anterrosches, R. C. Cinti, T. A. Nguyen Tan, J. Derrien, *Semiconducting Silicide-Silicon Heterojunction Elaboration by Solid Phase Epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1671, (1989)
- [Che89b] N. Cherief, R. C. Cinti, M. de Crescenzi, J. Derrien, T. A. Nguyen Tan, J. Y. Veullen, *Heteroepitaxy of Metallic and Semiconducting Silicides on Silicon*, Appl. Surf. Sci. **41/42**, 241, (1989)
- [Che91] J. Chevrier, V. Le Thanh, R. Buys, J. Derrien, *A RHEED Study of Epitaxial Growth of Iron on a Silicon Surface: Experimental Evidence for Kinetic Roughening*, Europhys. Lett. **16**, 737, (1991)
- [Che92] J. Chevrier, V. Le Thanh, S. Nitsche, J. Derrien, *Epitaxial Growth of β -FeSi₂ on Silicon(111): A Real-Time RHEED Analysis*, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 438, (1992)
- [Che93] J. Chevrier, P. Stocker, V. Le Thanh, J. M. Gay, J. Derrien, *Epitaxial Growth of α -FeSi₂ on Si(111) at Low Temperature*, Europhys. Lett. **22**, 449, (1993)
- [Chr90] N. E. Christensen, *Electronic Structure of β -FeSi₂*, Phys. Rev. B **42**, 7148, (1990)
- [Cre90] M. de Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotti, J. Derrien, *Bremsstrahlung-Isoschromat-Spectroscopy and X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy Investigation of the Electronic Structure of β -FeSi₂ and the Fe/Si(111) Interface*, Phys. Rev. B **42**, 5871, (1990)
- [Der92] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh, J. E. Mahan, *Semiconducting Silicide-Silicon Heterostructures: Growth, Properties and Applications*, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 382, (1992)

- [Des93] J. Desimoni, X. W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, H. Bernas, M. Behar, *Ion-Beam-induced simultaneous Epitaxial Growth of α - and Cubic $FeSi_2$ in $Si(100)$ at $320^\circ C$* , Nucl. Instr. and Meth. B **80/81**, 755, (1993)
- [Dim90] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber, R. Nesper, *Electronic Properties of Semiconducting $FeSi_2$ Films*, J. Appl. Phys. **68**, 1726, (1990)
- [Dor99] V. Dorna, *Zeitaufgelöste STM-Untersuchungen der Eisensilizidbildung bei Gasphasenabscheidung auf Siliziumoberflächen*, Diss., Universität Bochum, Inst. f. Experimentalphysik, Bochum, Fortschrittberichte VDI, VDI Verlag, Reihe 9: Elektronik **301**, (1999)
- [Dus71] Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, B. Roques, *Crystal Structure of Iron Disilicide*, Acta Crystallogr. B **27**, 1209, (1971)
- [Fee91] R. M. Feenstra, M. A. Lutz, *Kinetics of the $Si(111)$ -(2×1) to (5×5) and (7×7) Transformation studied by Scanning Tunneling Microscopy*, Surf. Sci. **243**, 151, (1991)
- [Gal91] J. M. Gallego, R. Miranda, *The $Fe/Si(100)$ Interface*, J. Appl. Phys. **69**, 1377, (1991)
- [Ger92] D. Gerthsen, K. Radermacher, C. Dieker, S. Mantl, *Structural Properties of Ion-Beam-Synthesized β - $FeSi_2$ in $Si(111)$* , J. Appl. Phys. **71**, 3788, (1992)
- [Gia92] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci, P. Castrucci, *Nature of the Band Gap of Polycrystalline β - $FeSi_2$ Films*, Phys. Rev. B **45**, 8822, (1992)
- [Hin97] J. J. Hinarejos, G. R. Castro, P. Segovia, J. Alvarez, E. G. Michel, R. Miranda, A. Rodríguez-Marco, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, F. Ynduráin, S. H. Yang, P. Ordejón, J. B. Adams, *Surface Electronic Structure of metastable $FeSi(CsCl)(111)$ epitaxially grown on $Si(111)$* , Phys. Rev. B **55**, R 16 065, (1997)
- [Hir90] T. Hirano, M. Kaise, *Electrical Resistivities of Single-Crystalline Transition-Metal Disilicides*, J. Appl. Phys. **68**, 627, (1990)
- [Jed94] N. Jedrecy, A. Waldhauer, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, Y. Zheng, *Structural Characterization of Epitaxial α -Derived $FeSi_2$ on $Si(111)$* , Phys. Rev. B **49**, 4725, (1994)
- [Kaf93] U. Kafader, M. H. Tuilier, C. Pirri, P. Wetzels, G. Gewinner, D. Bolmont, O. Heckmann, D. Chandresis, H. Magnan, *Formation of Epitaxial CsCl-Type Iron Silicide on $Si(111)$* , Europhys. Lett. **22**, 529, (1993)
- [Kän91] H. von Känel, R. Stalder, H. Sirringhaus, N. Onda, J. Henz, *Epitaxial Silicides with the Fluorite Structure*, Appl. Surf. Sci. **53**, 196, (1991)
- [Kän92] H. von Känel, K. A. Mäder, E. Müller, N. Onda, H. Sirringhaus, *Structural and Electronic Properties of Metastable Epitaxial $FeSi_{1+x}$ Films on $Si(111)$* , Phys. Rev. B **45**, 13 807, (1992)
- [Kän93] H. von Känel, H. Sirringhaus, R. Stalder, *Scanning Tunneling Microscopy Study of Epitaxial Silicide Thin Films*, Physica Scripta T**49**, 568, (1993)
- [Koh97] P. Kohstall, *Nukleation und Wachstum von Eisensiliziden bei der Gasphasenepitaxie mit $Fe(CO)_5$ auf $Si(111)$ -(7×7)*, Diplomarbeit, Universität Kiel, Inst. f. Experimentalphysik, Kiel, (1997)
- [Kon93] K. Konuma, J. Vrijmoeth, P. M. Zagwijn, J. W. M. Frenken, E. Vlieg, J. F. van der Veen, *Formation of Epitaxial β - $FeSi_2$ Films on $Si(001)$ as studied by Medium-Energy Ion Scattering*, J. Appl. Phys. **73**, 1104, (1993)

- [Kub82] O. Kubaschewski, in: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer, Berlin, (1982)
- [Lag91] S. Lagomarsino, F. Scarinci, C. Giannini, P. Castrucci, G. Savelli, J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh, M. G. Grimaldi, *Growth in Ultrahigh Vacuum and Structural Characterization of FeSi₂ on Si(111)*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2433, (1991)
- [Lag92] S. Lagomarsino, F. Scarinci, G. Savelli, C. Giannini, P. Castrucci, *In situ and ex situ Structural Characterization of β -FeSi₂ Films epitaxially grown on Si(111)*, J. Appl. Phys. **71**, 1224, (1992)
- [Lef91] K. Lefki, P. Muret, N. Cherief, R. C. Cinti, *Optical and Electrical Characterization of β -FeSi₂ Epitaxial Thin Films on Silicon Substrates*, J. Appl. Phys. **69**, 352, (1991)
- [Mäd93] K. A. Mäder, H. von Känel, A. Baldereschi, *Electronic Structure and Bonding in epitaxially stabilized Cubic Iron Silicides*, Phys. Rev. B **48**, 4364, (1993)
- [Mae93] K. Maex, A. Lauwers, M. van Hove, W. Vandervorst, M. van Rossum, *Formation of buried α - and β -FeSi₂ in (100)Si by High Dose Ion Implantation*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **279**, 869, (1993)
- [Man00] Y. Manassen, I. Mukhopadhyay, N. Ramesh Rao, *Electron-Spin-Resonance STM on Iron Atoms in Silicon*, Phys. Rev. B **61**, 16 223, (2000)
- [Mar90] L. Martinage, A. Pasturel, D. Papaconstantopoulos, F. Cyrot-Lackmann, *Electronic Structure of Transition Metal Disilicides*, Physica Scripta **42**, 363, (1990)
- [Mas97] A. Mascaraque, J. Avila, C. Teodorescu, M. C. Asensio, E. G. Michel, *Atomic Structure of the Reactive Fe/Si(111)-(7 \times 7) Interface*, Phys. Rev. B **55**, R7315, (1997)
- [Mor92] H. Moritz, B. Rösen, S. Popovic, A. Rizzi, H. Lüth, *Si(111)/FeSi₂ Heterostructures: Formation and Properties of the Low Temperature Metallic (γ) and Semiconducting (β) Disilicide Phases*, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1704, (1992)
- [Mül94] E. Müller, D. P. Grindatto, H.-U. Nissen, N. Onda, H. von Känel, *High-Resolution Transmission Electron Microscopic Study of the γ -FeSi₂/Si(111) Interface*, Appl. Phys. Lett. **64**, 1938, (1994)
- [Ned90] H. Neddermeyer, *STM Studies of Nucleation and the Initial Stages of Film Growth*, Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. **16**, 309, (1990)
- [Ond92] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K. A. Mäder, H. von Känel, *Epitaxy of Fluorite-Structure Silicides: Metastable Cubic FeSi₂ on Si(111)*, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 421, (1992)
- [Ond93] N. Onda, H. Sirringhaus, E. Müller, H. von Känel, *Structural and Electronic Properties of Pseudomorphic FeSi_{1+x} Films on Si(111)*, J. Crystal Growth **127**, 634, (1993)
- [Par95a] S. A. Parikh, M. Y. Lee, P. A. Bennett, *Transition Metal induced Ring-Cluster Structures on Si(111)*, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1589, (1995)
- [Par95b] S. A. Parikh, *Structures and Kinetics of Transition Metals on Silicon(111) studied with Scanning Tunneling Microscopy (Silicides, Surface Reactions, Island Growth)*, Diss., Arizona State University, Department of Science and Engineering of Materials, Tempe, Arizona, (1995)
- [Pau48] L. Pauling, A. M. Soldate, *The Nature of the Bonds in the Iron Silicide FeSi and related Crystals*, Acta Crystallogr. **1**, 212, (1948)

- [Phy63] *American Institute of Physics Handbook*, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1963)
- [Rad93] K. Radermacher, *Strukturelle und elektrische Eigenschaften von epitaktischen, metallischen und halbleitenden Siliziden*, Diss., RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich **2792**, (1993)
- [Rad94] K. Radermacher, R. Carius, S. Mantl, *Optical and Electrical Properties of buried Semiconducting β -FeSi₂*, Nucl. Instr. and Meth. B **84**, 163, (1994)
- [Rau93] W. Raunau, H. Niehus, T. Schilling, G. Comsa, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Iron Silicide epitaxially grown on Si(111)*, Surf. Sci. **286**, 203, (1993)
- [Reg92] J. L. Regolini, F. Trincat, I. Berbezier, Y. Shapira, *Selective and Epitaxial Deposition of β -FeSi₂ on Silicon by Rapid Thermal Processing - Chemical Vapor Deposition using a Solid Iron Source*, Appl. Phys. Lett. **60**, 956, (1992)
- [Sch93] H. C. Schäfer, B. Rösen, H. Moritz, A. Rizzi, B. Lengeler, H. Lüth, D. Gerthsen, *Gas Source Molecular Beam Epitaxy of FeSi₂/Si(111) Heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **62**, 2271, (1993)
- [Sch94] C. Schwarz, N. Onda, S. Goncalves-Conto, H. Siringhaus, H. von Känel, R. E. Pixley, *Ion Channeling Studies of Epitaxial Fe and Co Silicides on Si*, J. Appl. Phys. **76**, 7256, (1994)
- [Sid59] F. A. Sidorenko, P. V. Gel'd, L. B. Dubrovskaya, *Physics of Metals and Metallurgy* **8**, 456, New York, (1959)
- [Sir93a] H. Siringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, R. Stalder, H. von Känel, *Phase Transition from Pseudomorphic FeSi₂ to β -FeSi₂/Si(111) studied by in situ Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. B **47**, 10 567, (1993)
- [Sir93b] H. Siringhaus, N. Onda, E. Müller-Gubler, P. Müller, S. Zehnder, H. von Känel, *Fundamental Phenomena in Heteroepitaxial Growth studied by Scanning Tunneling Microscopy*, Surf. Sci. **287/288**, 1019, (1993)
- [Ske94] O. Skeide, *Allotaxie: Ein neues Verfahren zur Herstellung von Eisendisilizid- und Siliziumdioxid-Heterostrukturen in Silizium*, Diss., Universität Köln, Berichte des Forschungszentrums Jülich **2869**, (1994)
- [Sta84] Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. **21**, (1984)
- [Stu92] C. Stuhlmann, J. Schmidt, H. Ibach, *Semiconducting Iron Disilicide Films on Si(111): A High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy Study*, J. Appl. Phys. **72**, 5905, (1992)
- [Tha92] V. Le Thanh, J. Chevrier, J. Derrien, *Epitaxial Growth of Fe-Si Compounds on the Silicon(111) Face*, Phys. Rev. B **46**, 15 946, (1992)
- [Ufu90] Y. Ufuktepe, M. Onellion, *Electronic Structure of Fe Overlayers on Si(111)*, Solid State Commun. **76**, 191, (1990)
- [Ura88] T. Urano, T. Kanaji, *Structures of Iron Films deposited on Si(111)-(7×7) Surface studied by LEED*, Appl. Surf. Sci. **33/34**, 68, (1988)
- [Vaz92a] A. L. Vázquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, *A new Metastable Epitaxial Silicide: FeSi₂/Si(111)*, Ultramicroscopy **42-44**, 845, (1992)

- [Vaz92b] A. L. Vázquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal, R. Miranda, *Real-Space Imaging of the First Stages of FeSi₂ epitaxially grown on Si(111): Nucleation and Atomic Structure*, Europhys. Lett. **18**, 595, (1992)
- [Vaz93] A. L. Vázquez de Parga, J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, *Surface Structure of β -FeSi₂(101) epitaxially grown on Si(111)*, Appl. Phys. A **57**, 477, (1993)
- [Voi95] B. Voigtländer, A. Zinner, T. Weber, H. P. Bonzel, *Modification of Growth Kinetics in Surfactant-Mediated Epitaxy*, Phys. Rev. B **51**, 7583, (1995)
- [Wal92] X. Wallart, H. S. Zeng, J. P. Nys, G. Dalmai, *Electron Spectroscopy Study of the Fe/Si(111) Interface Formation and Reactivity upon Annealing*, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 427, (1992)
- [Wal94] X. Wallart, J. P. Nys, C. Tételin, *Growth of Ultrathin Iron Silicide Films: Observation of the γ -FeSi₂ Phase by Electron Spectroscopies*, Phys. Rev. B **49**, 5714, (1994)
- [Wat63] H. Watanabe, H. Yamamoto, K. Ito, *Neutron Diffraction Study of the Intermetallic Compound FeSi*, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 995, (1963)
- [Wei97] W. Weiß, M. Kutschera, U. Starke, M. Mozaffari, K. Reshöft, U. Köhler, K. Heinz, *Development of Structural Phases of Iron Silicide Films on Si(111) studied by LEED, AES and STM*, Surf. Sci. **377-379**, 861, (1997)
- [Whi95] K. L. Whiteaker, I. K. Robinson, C. Benson, D. M. Smilgies, N. Onda, H. von Känel, *Disordered Structure of Cubic Iron Silicide Films on Si(111)*, Phys. Rev. B **51**, 9715, (1995)
- [Woh94] A. Wohllebe, *Inselwachstum von Übergangsmetallsiliziden auf Siliziumoberflächen*, Diplomarbeit, Universität Köln, Berichte des Forschungszentrums Jülich **2962**, (1994)

Kapitel 6

Kupfer auf Silizium(111)-(7×7)

Nach einer kurzen Einführung in Abschnitt 6.1 findet nachfolgend wiederum eine thematische Unterteilung des Kapitels hinsichtlich der beiden unterschiedlichen Epitaxiemethoden statt. In Abschnitt 6.2 erfolgt die Diskussion der Silizidepitaxie unter reaktiver Deposition (RDE) und in Abschnitt 6.3 die Silizidepitaxie aus der festen Phase (SPE). Aufgrund verschiedener Fragestellungen wird das wesentlich ausführlicher behandelte RDE-Wachstum in mehrere Unterabschnitte geteilt. Die Abscheidung bei RT soll als Überleitung zum SPE-Wachstum am Ende von Abschnitt 6.2 diskutiert werden. Das Kapitel schließt in Abschnitt 6.4 mit einem Fazit und Ausblick.

6.1 Einführung

Das Cu/Si(111)-(7×7)-System wurde in den vergangenen drei Dekaden mit dem gesamten Spektrum oberflächensensitiver Methoden, u.a. Röntgen-, Ionen- und Elektronenbeugung, Auger, Photoemission, Elektronenmikroskopie, untersucht. Dementsprechend existiert in der Literatur eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Es soll hier nur eine begrenzte Auswahl angegeben werden [Gra70, Chu71, Abb81, Rin83, Ros83, Cha85a, Cha85b, Cha85c, Dau85, Tal85, Nic86, Kem87, Cor88, Doa89, Mun89a, Mun89b, Tak89, Cha90, Zeg92, Boo95, Yam98]. Darüber hinaus liegen auch mehrere STM-Untersuchungen vor [Wil88, Dem89, Tos89, Mor91, Yas93, Kos95, Tom96, Sim97]. Verschiedene experimentelle Untersuchungen haben in der Vergangenheit wiederholt zu sich widersprechenden Schlußfolgerungen geführt. Das Cu/Si(111)-System kann bis heute als nicht vollständig verstanden angesehen werden. Insbesondere hinsichtlich der atomaren Struktur stehen weiterhin viele Fragen offen.

Während die Cu-Deposition bei RT zunächst zu einem amorphen Wachstum, gefolgt von einem ‘Lage für Lage’-Wachstum, führt, so liegt oberhalb etwa 120°C ein reaktiver *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus vor. Hierbei bildet sich zunächst eine geschlossene, 2-dimensionale Silizidlage aus, die eine außergewöhnliche Struktur aufweist. Im LEED-Bild zeigt sich diese beispielhaft in Form einer ungefähren (5×5)-Überstruktur, die tatsächlich jedoch inkommensurabel zum Si(111)-Substrat ist [Dau85, Kem87]. Der Einfachheit halber soll im weiteren die

Bezeichnung ‘(5×5)-Rekonstruktion’ verwendet werden, wenngleich exakterweise die Beschreibung als ‘pseudo-(5×5)-’ oder ‘quasi-(5×5)-Rekonstruktion’ korrekt ist.

Die bisherigen Untersuchungen, einschließlich der STM-Messungen, konzentrieren sich auf die Verhältnisse des RT-Interface, die atomare Struktur der (5×5)-Silizidlage und die Topographie bei höheren Wachstumstemperaturen im Bereich 500°C. Die Nukleationsverhältnisse der (5×5)-Lage unter RDE-Bedingungen sowie das charakteristische Inselwachstum und die Mikrotopographie im mittleren Temperaturbereich von 130-300°C sind noch kaum untersucht. In der vorliegenden Arbeit soll der Schwerpunkt folglich auf diesen Themenkomplex gelegt werden. Da *zeitaufgelöste* STM-Messungen zum Wachstum bisher ausschließlich von der nichtreaktiven RT-Deposition bei höherer Bedeckung vorliegen [Tom96], soll die Silizidbildung insbesondere auch *zeitaufgelöst* dargestellt werden.

6.2 Silizidepitaxie unter reaktiver Deposition (RDE)

Das Cu-Silizidsystem weist gegenüber dem Fe-Silizid ein wesentlich einfacheres Verhalten auf. Es kann unabhängig von den Epitaxiebedingungen für Bedeckungen unterhalb $\sim 1.3 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ die Bildung nur einer einzigen kristallinen Silizidform, nämlich der (5×5)-Phase, beobachtet werden. Oberhalb der Entstehungstemperatur von $\sim 120^\circ\text{C}$ für diese Phase kommt es bei der RDE-Präparation zur Ausbildung von diskreten Inselsystemen auf der Substratterrasse und entlang von Stufenkanten. Mit weiter steigender Substrattemperatur nimmt aufgrund der vergleichsweise hohen Mobilität der Cu-Atome die Nukleationsdichte schnell ab, und es findet nur noch ein ausschließliches Wachstum an Stufenkanten statt. Die Beschreibung des experimentellen Wachstums soll demzufolge in zwei Abschnitte geteilt werden. Zunächst erfolgt die Behandlung des unteren Temperaturbereiches zwischen 130 und 300°C, wobei der Diskussionsschwerpunkt auf dem Inselwachstum liegt. Anschließend wird auf das Stufenwachstum bei höherer Temperatur von 460°C eingegangen.

6.2.1 Wachstum im Temperaturbereich 130 - 300°C

Bild 6.1 (a) zeigt eine großflächige Aufnahme nach der RDE-Präparation auf einer durch Hochtemperaturflashen ausgiebig gereinigten, stufenfreien Oberfläche. Die Präparationstemperatur betrug 265°C. Silizidinselsysteme sind auf ungestörten (7×7)-Domänen und entlang von Domänengrenzen gewachsen. Innerhalb eines solchen Inselsystems werden zwei vom Niveau her unterschiedlich hohe Silizidflächen ausgebildet. Der hell erscheinende, aus der (7×7)-Oberfläche herausstehende Anteil weist eine mittlere Höhe von +0.5 BL auf, siehe Bild 6.1 (b). Neben dieser eigentlichen Insel existiert angrenzend immer auch ein dunkel erscheinender, implantierter Silizidbereich, dessen Oberflächenniveau bei -0.5 BL liegt. Diese dunklen Bezirke sind nicht mit den vom Fe-Silizid bekannten, geätzten Substratbezirken, die dort um eine Insel herum ausgebildet werden, zu verwechseln, sondern stellen in diesem Fall eine zum hohen Inselanteil identische, nur tiefer liegende (5×5)-Silizidoberfläche dar. Die Versorgung der aufwachsenden

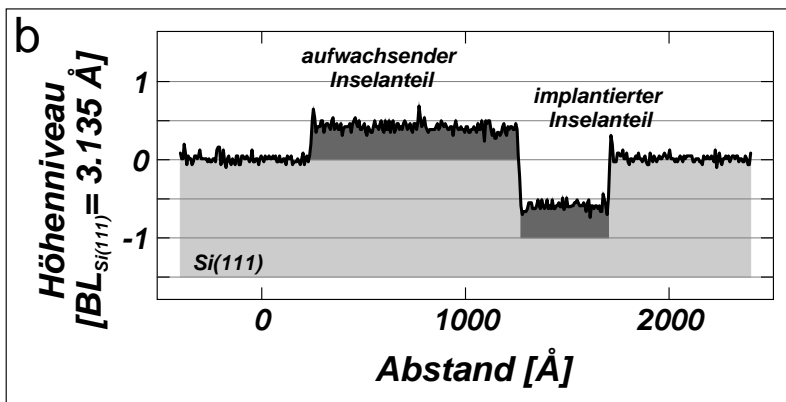
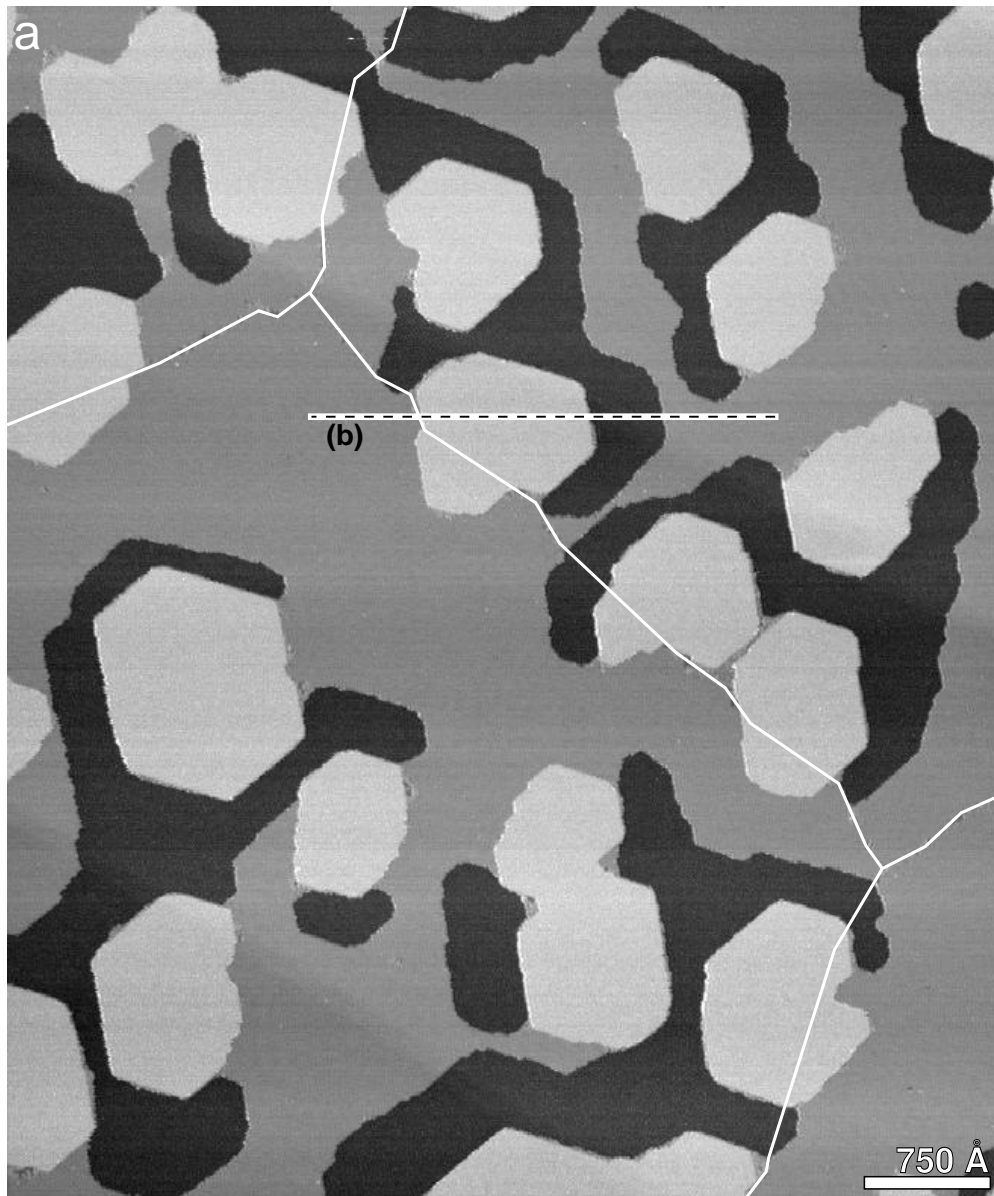


Bild 6.1: (a) RDE-Inselwachstum von Kupfersilizid bei 265°C. Die Depositionszeit für die 0.63 ML_{Si(111)} Kupfer betrug 13:26 min. Bildaufnahme während des Annealens mit einem Bias von +1 V. Eingezeichnet sind der Verlauf der (7×7)-Domängengrenzen und die Schnittführung des unter (b) gezeigten Linienprofils.

Inselanteile mit Si-Atomen erfolgt offensichtlich ausschließlich aus diesen implantierten Inselbereichen. Geätzte Substratareale werden beim Cu-Silizidsystem generell nicht beobachtet.

Die hier angegebenen Höhenniveaus werden von Anfang an eingenommen, und die Expansion

der Silizidinselsysteme erfolgt ausschließlich in lateraler Richtung. Ein vertikales Wachstum der (5×5) -Silizidlage findet mit zunehmender Bedeckung grundsätzlich nicht statt. Implantat und Insel werden überwiegend durch hexagonale Kantenverläufe begrenzt, die mit den Symmetrierichtungen des Si-Substrates übereinstimmen. Hierbei erfolgt der Abschluß in der Regel durch die Zellenränder der (7×7) -Rekonstruktion. Die vorstehenden Inselteile werden von den implantierten Flächen nur teilweise eingeschlossen, so daß erstere lange Zeit an das (7×7) -Niveau angrenzen. Die heterogene Keimbildung an Domänengrenzen unterscheidet sich im Gegensatz zum Fe-Silizidsystem nur unwesentlich vom homogenen Wachstum auf der (7×7) -Domäne. In Bild 6.1 (a) sind die Verläufe der Domänengrenzen durch ausgezogene Linien verdeutlicht. Die Keimzahl ist praktisch nicht erhöht. Im Zusammenhang mit kontaminationsbedingten Aufweitungen der Domänengrenzen werden gelegentlich geringfügig größere Inseln und eine leichte Abnahme der Nukleationsdichte entlang dieser Grenzen beobachtet.

Bild 6.2 verdeutlicht das Wachstum an Stufenkanten. Die Präparation erfolgte gegenüber Bild 6.1 bei einer etwas niedrigeren Temperatur von 195°C . Im Gegensatz zu den Inselssystemen der Terrasse bildet sich an den Stufenkanten nur ein einheitlich hohes Silizidniveau aus. Dieses liegt aus Sicht der höheren Terrasse implantiert. Unter Berücksichtigung des initialen Stufenverlaufes des Substrates entsprechen die Keime dennoch gewöhnlichen Inselssystemen. Es liegt lediglich eine geordnete räumliche Verteilung der beiden Anteile vor, bei der das implantierte Silizid vollständig auf dem höheren Substratniveau positioniert ist, während das aufwachsende Silizid ausschließlich auf dem tieferen Niveau vorliegt. Dies ist äquivalent mit einem Si-Transport von der höheren auf die tiefere Terrasse. Die Besonderheit des vorliegenden Wachstums besteht darin, daß – solange keine sekundäre Implantatbildung auf dem tieferen Niveau einsetzt, was nur sehr selten beobachtet wird – ein Überwachsen von tieferen Silizidflächen durch das höhere Niveau ausgeschlossen ist und hier hinsichtlich der vertikalen Verteilung eindeutige Verhältnisse vorliegen.

Ein Verständnis der dynamischen Prozesse kann aus den bei 265°C aufgenommenen, zeitaufgelösten Sequenzen der Bilder 6.3 und 6.4 gewonnen werden. In Bild 6.3 erfolgt die Keimbildung auf einer Domänengrenze und in Bild 6.4, mit Ausnahme der Insel in der Ecke oben links, auf einer ungestörten (7×7) -Domäne. Die Nukleation geht unmittelbar mit der Bildung eines implantierten Silizidbereiches einher. Der freigesetzte Si-Überschuß häuft sich in den Randbereichen an und leitet sekundär die Silizidbildung des vorstehenden Inselanteils ein. Eine Momentaufnahme dieses anfänglichen Vorganges ist in Bild 6.4 (a) für die verspätet nukleierende Insel in der oberen Mitte, siehe Pfeil, festgehalten. Der zentral liegende, implantierte Bereich wird durch mehrere hell erscheinende Spots umsäumt. Allgemein kann die alleinige Bildung eines implantierten oder aufwachsenden Inselbereiches nicht beobachtet werden.

Beim weiteren Wachstum vergrößern sich implantierte und aufwachsende Anteile gleichermaßen. Die Flächenbilanz wird in Abschnitt 6.2.4 diskutiert. Aufgrund der etwa 4fach höheren Depositionsrate in Bild 6.3 gegenüber der Übersichtsaufnahme in Bild 6.1 kommt es zur Ausbildung irregulärer, von der hexagonalen Symmetrie abweichender Inselränder. Insbesondere die implantierten Silizidanteile weisen jetzt zum (7×7) -Niveau hin einen ausgefranzten Frontverlauf auf. Die vorstehenden Inseln extendieren auf dem (7×7) -Substrat und den angrenzenden implantierten Bereichen mit etwa gleichem Vermögen, siehe Bilder 6.4 (b, c). Eingezeichnete

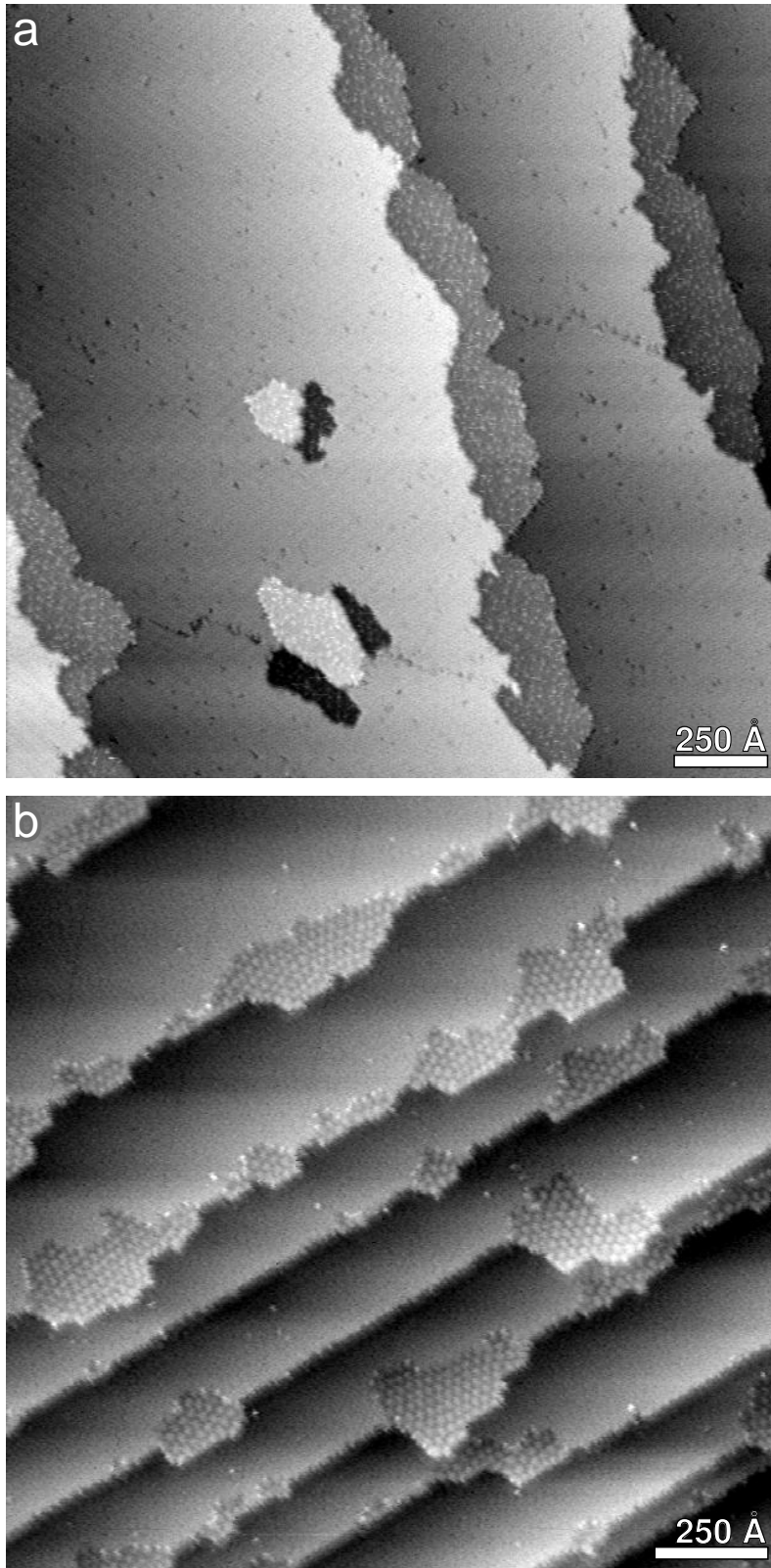


Bild 6.2: RDE-Wachstum auf gestuften Substratflächen bei 195°C. In beiden Teilbildern liegt eine Kupferbedeckung von 0.25 ML_{Si(111)} vor. Die Bildaufnahme erfolgte im eingefrorenen Zustand bei RT. Depositionszeit und Biasspannung variieren und betragen: (a) 1:35 min, +1 V; (b) 5:55 min, +3 V.

Linien verdeutlichen die Umrisse aus dem jeweils vorherigen Bild. Lediglich bei hoher Wachstumsgeschwindigkeit in Teilbild (e) und im oberen Bereich von Teilbild (d) kann eine bevorzugte Silizidbildung auf (7×7)-Substratbereichen festgestellt werden. Implantierte und aufwachsende

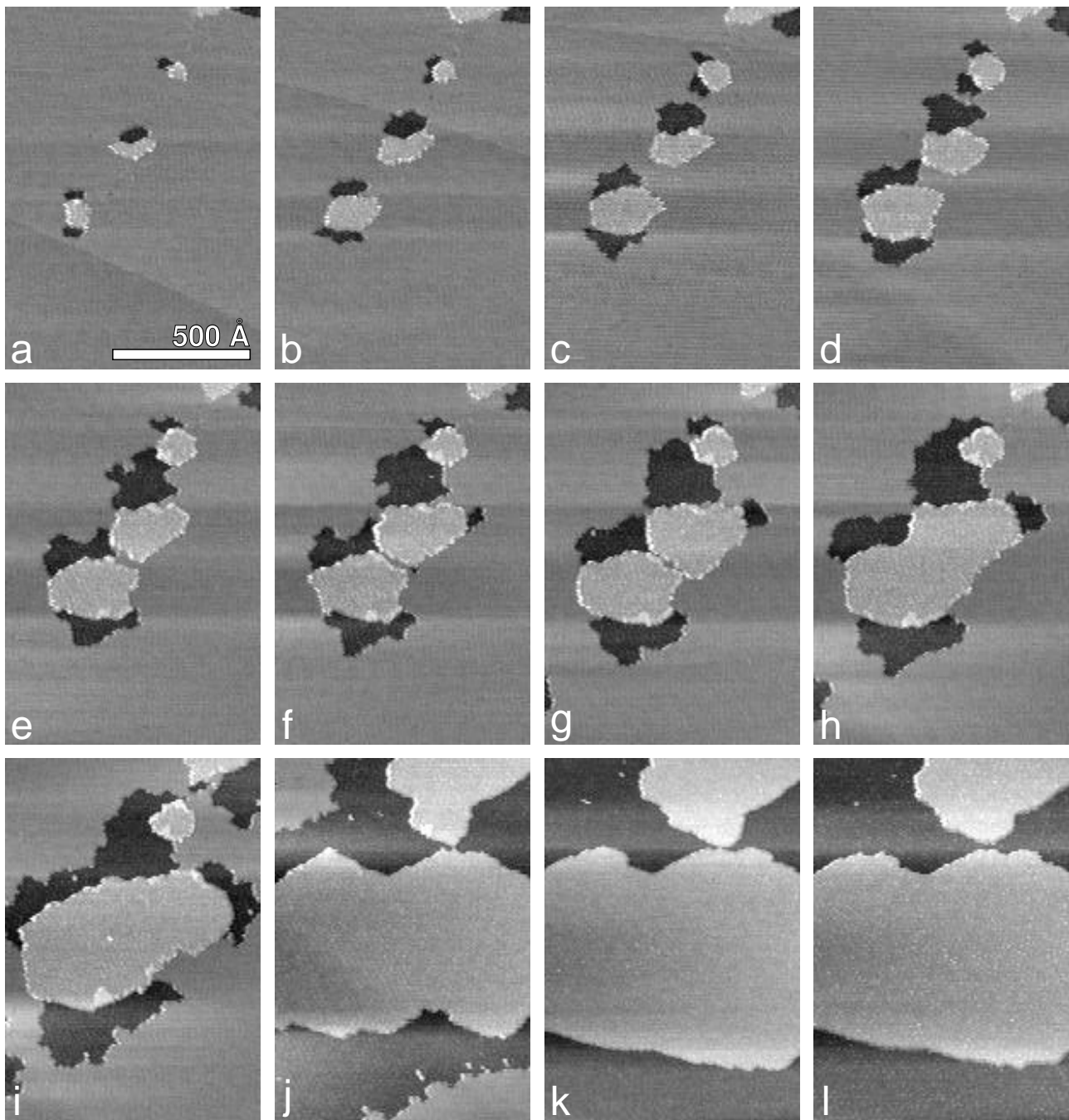


Bild 6.3: Nukleation von Kupfersilizid-Keimen auf einer (7×7) -Domänengrenze und fortlaufendes Wachstum bei 265°C . Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:53 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5; (f) 6; (g) 7; (h) 8; (i) 9; (j) 10; (k) 18; (l) 31. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 13 sec von der Oberfläche abgezogen.

Flächen benachbarter Inseln koaleszieren allgemein breitflächig ohne Ausbildung einer charakteristischen Defektlinie. Gelegentlich entstehen bei größeren Inseln sekundär implantierte Zentren an den Rändern des aufwachsenden Inselanteils, siehe Bild 6.3 (e→f).

Die rapiden Wachstumsschritte am Ende der Sequenz von Bild 6.3 und 6.4 werden offensichtlich durch den STM-Betrieb hervorgerufen. Aus nicht abgeschatteten Bereichen vor der Tunnelspitze

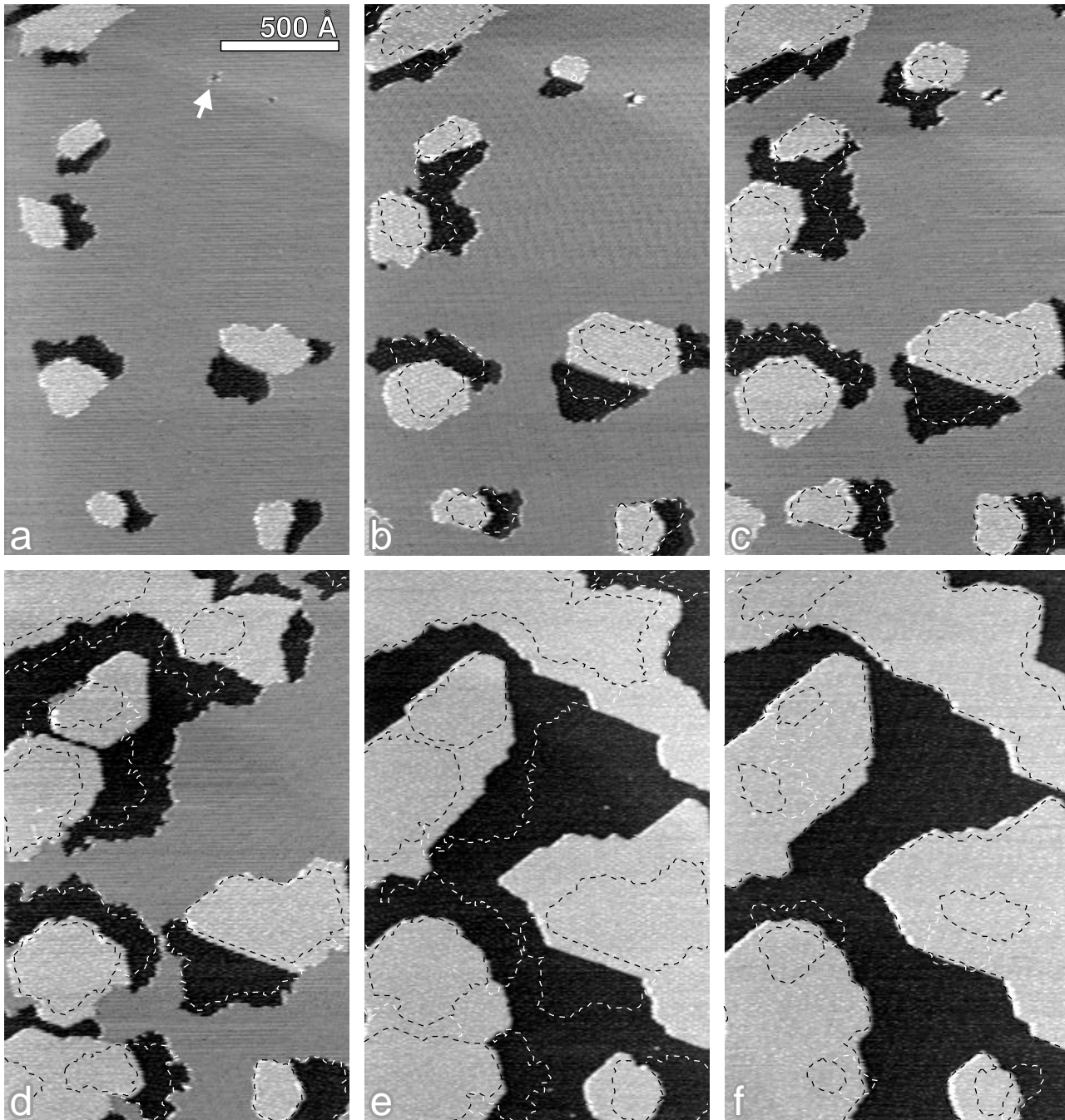


Bild 6.4: Wachstum von Kupfersilizid-Keimen auf einer ungestörten (7×7) -Domäne bei 265°C . Die Ausdehnungen aus dem jeweils vorherigen Bild sind durch gestrichelte Linien markiert. Entsprechend sind in (f) zusätzlich die Ausgangsgrößen aus Teilbild (a) eingezeichnet. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:58 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 4; (b) 7; (c) 10; (d) 11; (e) 12; (f) 27. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 14 sec von der Oberfläche abgezogen.

diffundieren schlagartig mit der Aufzehrung der (7×7) -Substratbilage sehr mobile, überschüssige Cu-Atome, die weiterhin nicht mehr gebunden werden können, in den Scan-Ausschnitt, so daß das Cu-Angebot drastisch ansteigt. Im Moment der Sättigung, wenn die Oberfläche durch eine geschlossene (5×5) -Silizidschicht überdeckt ist, stoppt das lokale Wachstum augenblicklich.

Während der fortgeführten Cu-Deposition finden dann so gut wie keine Umbauvorgänge mehr statt, siehe Bild 6.3 (k→l). Bild 6.4 (e) zeigt die Topographie unmittelbar nach der Sättigung. Die geringfügigen Wachstumsprozesse zwischen diesem und dem erheblich später aufgenommenen Teilbild (f) erfolgen nur innerhalb der ersten drei Zeitintervalle nach der Sättigung und sind auf den Antransport von Silizium aus noch stärker abgeschatteten Regionen hinter der Tunnelspitze zurückzuführen.

Aufgrund des Vorliegens eines *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus, wie bereits indirekt aus LEED- und Auger-Messungen ersichtlich [Rin83, Dau85, Kem87], kommt es nach dem Verschluß der 2-dimensionalen (5×5)-Lage zur Nukleation 3-dimensional wachsender Inseln mit andersartiger Silizidstruktur. Die Nukleationsdichte dieser sekundären Inseln ist unter RDE-Bedingungen äußerst niedrig, so daß im Rahmen der mit dem STM verfügbaren lateralen Scan-Dimension eine systematische Beobachtung unmöglich erscheint. Nur in Einzelfällen konnte das Wachstum dreieckiger Inseln mit Kantenlängen von bis zu 4000 Å nachgewiesen werden. Hierbei erfolgt eine Kantenorientierung wie bei den stapelfehlerfreien (7×7)-Halbzellen, und die Oberfläche stellt sich gegenüber der (5×5)-Lage strukturlos dar. Auch mittels SPE präparierte *Stranski-Krastanov*-Inseln [Sim97] weisen in STM-Aufnahmen keine (5×5)-Rekonstruktion auf und bestätigen das Vorliegen einer vollkommen anderen atomaren Struktur.

Die Wachstumsformen 3-dimensionaler Inseln sind mit Hilfe von LEEM (*Low Energy Electron Microscopy*) ausführlich dokumentiert [Mun89a]. Es treten vorwiegend polyhedrale, dreieckige, irregulär hexagonale und auch stabförmige Grundrisse auf. Die lokalen LEED-Muster der Inseln sind komplex und werden definitiv nicht von reinen Cu-Kristalliten, wie zunächst [Rin83] aus UPS-Messungen ableitete, mutmaßlich aber von einem Cu-Silizid hervorgerufen [Mun89b]. Die geradlinigen Kantenverläufe fallen bei allen Inseln mit den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Si-Substrates überein. Für den flachen, dreieckigen Inseltyp, der auch in den vorliegenden STM-Untersuchungen beobachtet wurde, konnte die orthorhombische η'' -Cu₃Si-Phase mit der Epitaxierelation η'' -Cu₃Si(001) || Si(111), η'' -Cu₃Si[020] || Si $\langle 11\bar{2} \rangle$ identifiziert werden [Mun89a]. Aus den LEEM-Untersuchungen geht ferner hervor, daß die Inseln während des Wachstumsprozesses mobil sind. Der Si-Bedarf wird unter Zurücklassen eines Si-abgetragenen Pfades gedeckt.

Mit abnehmender Substrattemperatur werden die Begrenzungen der 2D-Silizidflächen zunehmend irregulär. In den Bildern 6.5 und 6.18 (a) sind Oberflächen gezeigt, die bei 130°C präpariert wurden. Während auf der Terrasse teilweise zergliederte Inselformen vorliegen, so bilden sich an den Stufenkanten kompaktere Flächen aus und lassen eine Silizidbildung auch bei der vorliegenden niedrigen Temperatur klar erkennen. Ein Charakteristikum ist, daß aufgewachsene Silizidbereiche durch ein zirkulär implantiertes Band nahezu vollständig eingefasst werden. Dies gilt auch für an Stufenkanten gewachsene Flächen zum Niveau der tieferen Terrasse hin. Als limitierender Faktor für die Silizidbildung kommt das thermisch aktivierte Brechen von Si-Si-Bindungen in Betracht. In der Literatur wird das Vorliegen des *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus für Temperaturen ab 130°C beschrieben [Kem87, Boo95]. Die Bildungsgrenze für die (5×5)-Silizidphase sollte etwa bei 120°C liegen.

Es stellt sich die Frage nach dem vertikalen Tiefenprofil der (5×5)-Struktur. Ausgehend von experimentellen Befunden, wird in der Literatur allgemein eine geringe Schichtstärke, bestehend aus 1 ML Si-Atomen, angenommen. Die aufwachsenden Inselanteile sollten demnach der

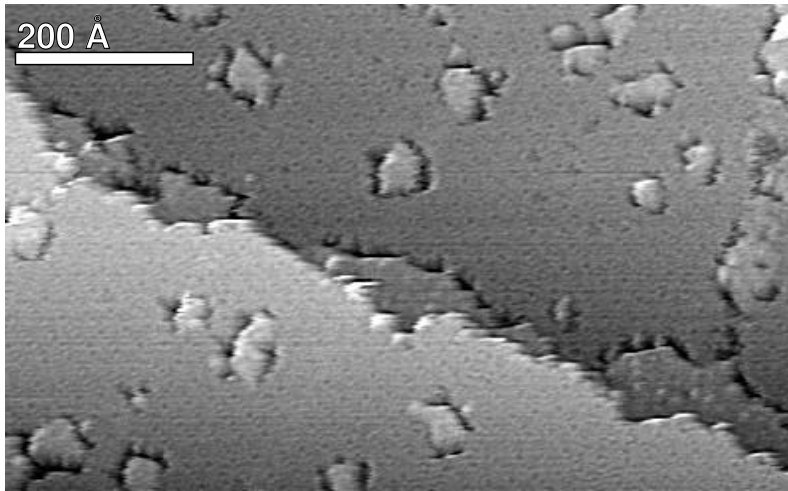


Bild 6.5: Silizidbildung bei 130°C. Neben zergliederten Inseln auf den Terrassen kommen kompaktere Silizidflächen an Stufenkanten vor. Die Depositionszeit für die Kupferbedeckung von $0.25 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ betrug 1:18 min. Die Bildaufnahme erfolgte bei RT mit einer Biasspannung von +1 V. Der Kontrast wurde mit einem lokalen Höhenfilter angehoben.

obersten, zu einer (1×1) -Volumenstruktur umkonfigurierten Substratbilage aufliegen und die implantierten Inselteile der zweitobersten, von vornherein unrekonstruierten Bilage. Problematisch erscheint allerdings das in den vorliegenden zeitaufgelösten STM-Sequenzen beobachtete Überwachsen von implantierten Silizidflächen durch vorstehende Inselanteile. In diesem Fall wäre eine mehrlagige Silizidschicht zunächst denkbar. Aus verschiedenen Gründen sollte aber auch hier ein nur einlagiger Film vorliegen, so daß von einer Auflösung der implantierten Lage und der unterminierenden Rückbildung der Si-Volumenstruktur ausgegangen werden muß:

- Cu-Sättigungsbedeckungen für Hochtemperaturdepositionen mit ausschließlich definiertem *step-flow*-Wachstum stimmen näherungsweise mit denen von Depositionen niedrigerer Temperatur überein.
- Es ist unwahrscheinlich, daß die hypothetisch übereinander gestapelten Silizidlagen einen zum Substrat identischen Lagenabstand aufweisen, so daß sich trotz unterschiedlich tiefer Fußpunkte eine einheitlich hoch erscheinende, defektfreie Silizidoberfläche ausbildet.
- Ätzexperimente mit Eisen [Büs97] zeigen nach dem Abtrag vorstehender Lagen in überwachsenen Regionen auf dem Niveau der (7×7) -Oberfläche eine Si-typische, ungeordnete Ätzstruktur.

Bei den späteren quantitativen Auswertungen wird demzufolge für die (5×5) -Phase, unabhängig vom Entstehungsablauf, eine einheitliche Filmstärke von nur 0.5 BL zugrundegelegt. Die unterschiedlichen Niveaus von implantierten und aufgewachsenen Flächen unterscheiden sich dabei durch einen vertikalen Versatz von exakt 1 BL Si(111).

6.2.2 Wachstum bei 460°C

Mit Erhöhung der Substrattemperatur auf 460°C steigt die Mobilität der Cu-Atome so weit an, daß bei mittleren Aufdampfraten von $0.1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$ selbst auf hochorientierten Oberflächen Nukleation ausschließlich an Stufenkanten erfolgt. Bild 6.6 zeigt ein entsprechendes Experiment.

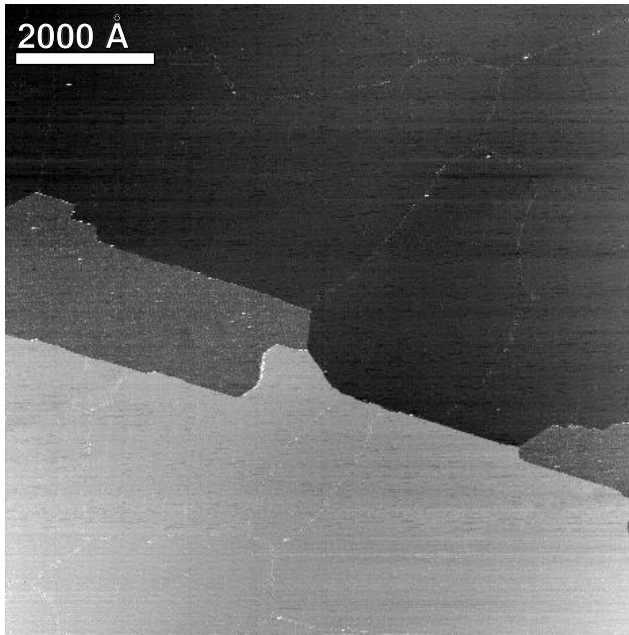


Bild 6.6: Silizidbildung bei 460°C. Auch auf hochorientierten Substratflächen erfolgt die Nukleation ausschließlich an Stufenkanten. Die Depositionszeit für die vorliegende Kupferbedeckung von 0.22 ML_{Si(111)} betrug 4:30 min.

Aufgrund der begrenzten praktikablen Scan-Größe ist es mit zeitaufgelösten Messungen nahezu unmöglich, die Nukleation eines Silizidkeimes zu erfassen. Für einen gewählten Bildausschnitt kann folglich nur das Einwachsen einer bereits zuvor entstandenen Silizidfläche beobachtet werden. Bild 6.7 zeigt eine Sequenz mit atomarer Auflösung aus dem Zentrum einer Terrasse. Das Wachstum der anfänglichen, implantierten Fläche geht derart vonstatten, daß einzel-

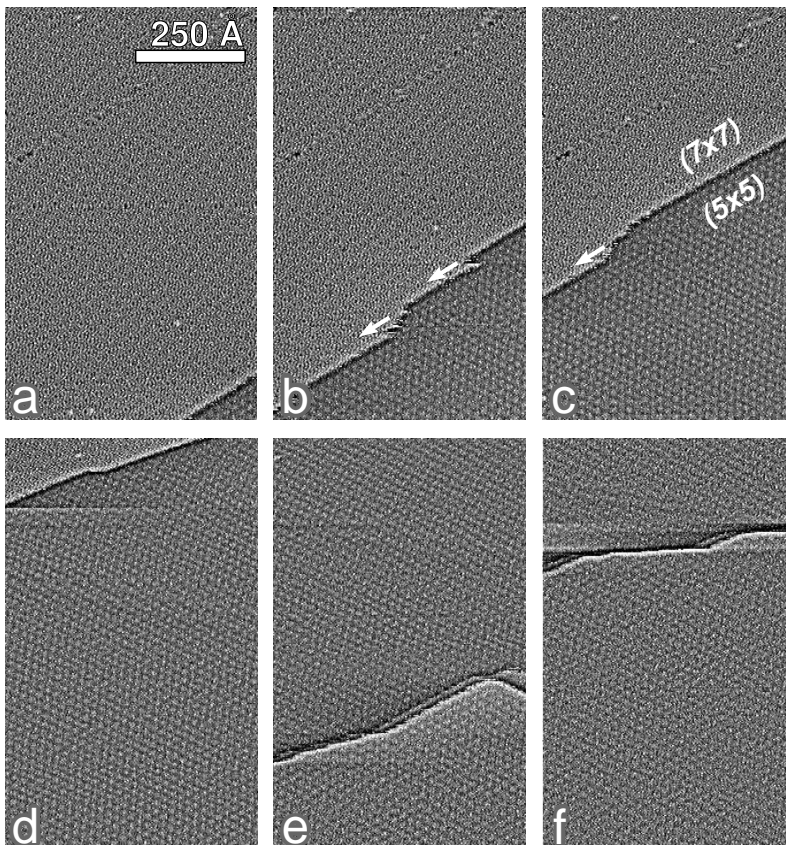


Bild 6.7: Fortschreiten einer Silizidfront auf einer hochorientierten Substratoberfläche bei 460°C. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:38 min nach dem Depositionsbeginn sind: (a) 12; (b) 13; (c) 14; (d) 15; (e) 16; (f) 17. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 14 sec von der Oberfläche abgezogen. Zur deutlicheren Darstellung der Rekonstruktionen wurde der Kontrast mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter verstärkt.

ne Reihen der (5×5)-Rekonstruktion lokal nukleieren – hier außerhalb des Bildausschnittes – und sukzessive parallel zum Silizidrand aufgefüllt werden, in den Teilbildern (b, c) durch Pfeile angedeutet. Während dieses Prozesses ist die (5×5)-Rekonstruktion augenblicklich perfekt ausgebildet. Nach der Ausfüllung des Bildausschnittes beginnt in Teilbild (e) das höherliegende Niveau der (5×5)-Rekonstruktion über der implantierten Lage nachzuwachsen. Unter Berücksichtigung der zuvor definierten Tiefenprofile entspricht der erste Wachstumsschritt der Implantatbildung einem Cu-An- und Si-Abtransport. Demgegenüber wird der zweite Wachstumsschritt der Überdeckung ausschließlich durch einen Si-Antransport und eine Verschiebung der bestehenden Cu-Atome in vertikaler Richtung bestimmt.

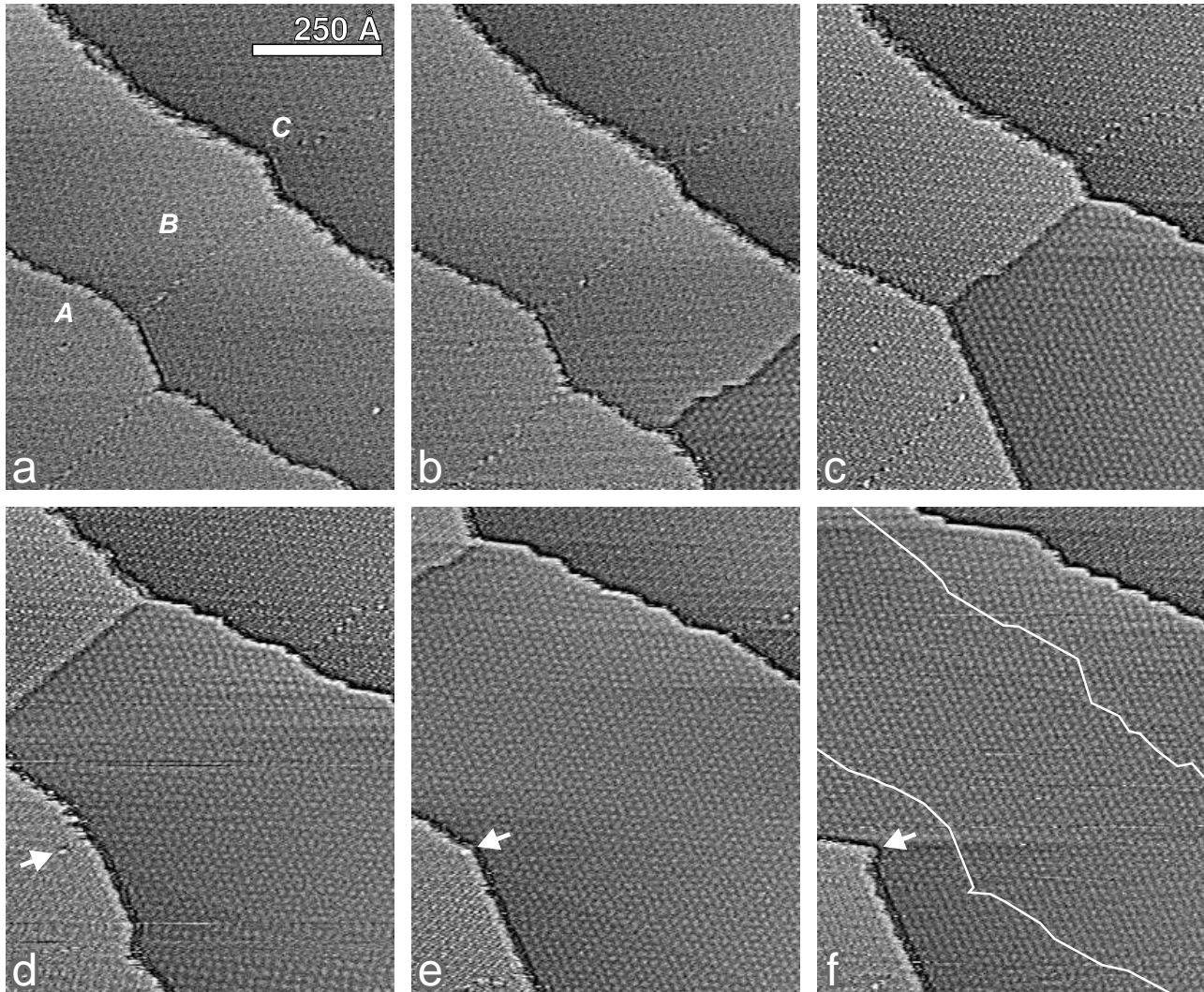


Bild 6.8: Step-flow-Wachstum auf einem stark gestuften Substrat bei 460°C. Die Stufenhöhen der nach rechts absteigenden Terrassen (A, B, C) betragen 1 und 2 BL. Ein Punktdefekt der (7×7)-Oberfläche ist mit Pfeilen gekennzeichnet. In Teilbild (f) ist der ursprüngliche Stufenverlauf aus (a) eingezeichnet. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:40 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 12; (b) 13; (c) 14; (d) 15; (e) 16; (f) 18. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 13 sec von der Oberfläche abgezogen. Zur deutlicheren Darstellung der Rekonstruktionen wurde der Kontrast mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter verstärkt.

Aus LEEM-Untersuchungen ist bekannt, daß auf stärker fehlgeneigten Substratoberflächen nicht unmittelbar an jeder Stufenkante Silizidkeime nukleieren. Das Wachstum erfolgt im weiteren *step-flow*-artig entlang der schmalen Terrassen [Mun89a]. Eine entsprechende STM-Sequenz ist in Bild 6.8 gezeigt. Im gewählten Bildausschnitt liegen drei, von links nach rechts absteigende Terrassen (A, B, C) vor. Die Höhendifferenz der Stufenkante (AB) beträgt -1 BL und die der Stufenkante (BC) -2 BL. In Teilbild (b) wächst auf der Terrasse (B) von unten her eine implantierte Silizidlage in den Bildausschnitt vor. Die Hauptausbreitungsrichtung folgt dabei dem Terrassenverlauf. Daneben extendiert die Lage aber auch in Bereiche der höheren Terrasse (A) und der tieferen Terrasse (C). In Teilbild (f) ist zur Anschauung der ursprüngliche Stufenverlauf aus (a) eingezeichnet. Das Vorwachsen in Bereiche der Terrasse (C) erfordert einen massiven Si-Antransport, da neben der Silizidlage auch eine weiterhin fehlende Bilage Substrat aufgestockt werden muß. Auf der anderen Seite führt die Erosion einer ganzen zusätzlichen Bilage Silizium im Bereich der Terrasse (A) zu einer starken Si-Freisetzung. Es sollten sich folglich starke Si-Nettodiffusionsströme von der höheren Terrasse (A) zur tieferen Terrasse (C) einstellen.

Domänengrenzen der (7×7) -Rekonstruktion beeinflussen den Verlauf des Wachstums nicht, siehe Terrassen (A, C). Auch die senkrecht zur Hauptwachstumsrichtung verlaufende, im Zentrum von Terrasse (B) liegende Grenze wird mühelos überwunden. Ein einzelner Punktdefekt innerhalb der (7×7) -Rekonstruktion in Form einer Kontamination hat demgegenüber einen signifikanten Effekt auf die Ausbildung der Wachstumsfront im Bereich von Terrasse (A), siehe Pfeile. Hier kommt es zu einem *pinning* des zurückweichenden Si-Substrates, so daß das Vordringen der Silizidfront unter Ausbildung einer inversen Kante zeitweise zum Erliegen kommt. Erst nach weiteren drei Zeitintervallen in Anschluß auf Teilbild (f) wird der Defekt schließlich überwunden. Das Vorwachsen entlang der Hauptwachstumsrichtung nimmt seinen Ausgangspunkt an der Stufenkante (AB). Hier nukleieren ständig neue Reihen der (5×5) -Rekonstruktion, was sicherlich durch den Einfang von Cu-Atomen an der Stufenkante und die damit lokal erhöhte Atomdichte ausgelöst wird. Wie bereits zuvor beschrieben, erfolgt sukzessive eine Auffüllung der Reihen parallel zur Silizidgrenze, in diesem Fall in Richtung auf die Stufenkante (BC) zu, siehe Teilbilder (b, c).

Durch weitere Verbreiterung der Silizidfläche auf Kosten benachbarter silizidfreier Terrassen resultiert auf der Oberfläche schließlich ein *step bunching*. Diese durch die Silizidbildung hervorgerufene Transformation der Mikrotopographie wurde auch in LEEM-Untersuchungen beobachtet [Mun89a]. Es werden Gruppen aus 2 und 3 Doppelstufen beschrieben. LEEM zeigt darüber hinaus eine Facettierung der Stufen in der Si- $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

6.2.3 Oberflächenstruktur

Die Oberflächenstruktur des (5×5) -Cu-Silizides weist, abhängig von Biasspannung und Substrattemperatur, ein komplexes Erscheinungsbild auf. Bild 6.9 zeigt die Spannungsabhängigkeit bei RT. Bei positivem Probenbias zwischen $+0.4$ und $+2.5$ V erscheinen als wesentliche Strukturelemente helle und dunkle Spots (a). Zwischen $+3$ und $+5$ V bildet sich die (5×5) -Rekonstruktion in Form hexagonaler Zellen mit abgedunkelten Rändern aus (b). Negative Biasspan-

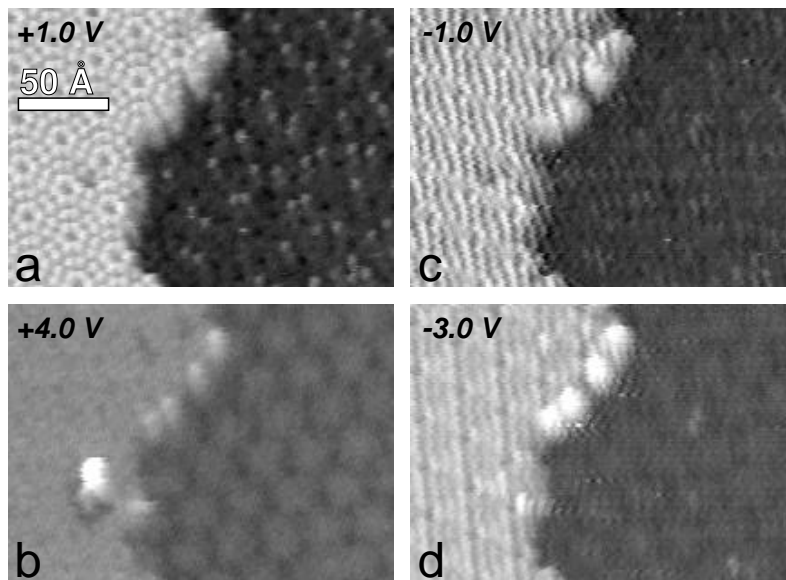


Bild 6.9: Oberflächenstruktur einer implantierten Kupfersilizidfläche bei verschiedenen positiven und negativen Biasspannungen, aufgenommen bei RT: (a) +1 V; (b) +4 V; (c) -1 V; (d) -3 V. Die reguläre (5×5)-Rekonstruktion wird nur für höhere Spannungsbeträge sichtbar. Die Präparation erfolgte bei 195°C.

nungen zwischen -0.6 und -2 V lassen die Oberfläche vergleichsweise strukturlos erscheinen. Die dunklen Spots sind nur schwach angedeutet, die hellen Spots treten fast gar nicht hervor (c). Zwischen -3 und -5 V erscheint phasengleich zu positiven Spannungswerten die reguläre (5×5)-Rekonstruktion, diesmal jedoch in etwas schwächerer Ausprägung (d). Eine Temperaturabhängigkeit besteht für die niedrigen Spannungsbeträge zwischen +3 und -3 V, in Bild 6.12 beispielhaft für den Wert +1 V dargestellt. Während bei RT die beschriebene Spot-Struktur vorliegt, so zeigt sich bei erhöhten Substrattemperaturen, in jedem Fall ab 200°C, einheitlich die reguläre (5×5)-Rekonstruktion.

Das reguläre Erscheinen der (5×5)-Rekonstruktion wurde in der Literatur zuvor nur durch Tunneln der unbesetzten Zustände mit einem Probenbias von +2.5 V bei RT beschrieben [Kos95, Sim97]. Als Ursache hierfür wird ein starker, dispersionsloser Oberflächenzustand diskutiert, der

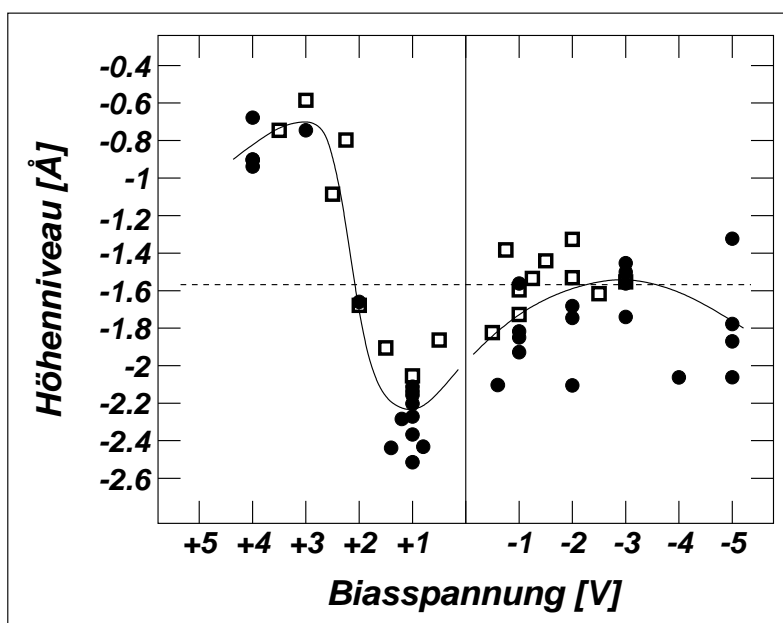


Bild 6.10: Höhenniveau implantierter Silizidflächen in Abhängigkeit der Biasspannung. Die Werte beziehen sich auf das Niveau der (7×7)-Substrateinfassung und ergeben sich aus der Mittelung über größere Areale der (7×7)- und (5×5)-Rekonstruktion. Die gestrichelte Linie markiert die Niveauabsenkung um die rechnerische Hälfte einer Si(111)-Bilage mit 3.135 Å Dicke. Messungen wurden sowohl bei RT (●) als auch bei 460°C (□) durchgeführt.

sich bei inverser Photoemission etwa 2.3 eV über dem Fermi-niveau zeigt [Nic86]. Der Zustand ist einer lokalen Bindung zwischen Metallatomen und dem Si(111)-Substrat zuzuordnen.

Das oberflächengemittelte Höhenniveau der implantierten (5×5)-Silizidfläche ist in Bild 6.10 dargestellt und läßt eine erhebliche Abhängigkeit von der Biasspannung erkennen. Die statistische Streuung für einen festen Spannungswert resultiert nicht aus Meßungenauigkeiten, vielmehr besteht eine Abhängigkeit durch die wechselnden Verhältnisse an der Tunnelspitze. Trotz des temperaturabhängigen Erscheinungsbildes der Oberfläche decken sich die Verläufe bei RT und 460°C in wesentlichen Zügen. Das durchschnittliche Oberflächenniveau liegt bei etwa -1.6 \AA und fällt mit der Absenkung um die rechnerische Hälfte einer Si(111)-Bilge zusammen. Mit der Festlegung des Fußpunktes auf der zweitobersten Bilge erscheint es folglich naheliegend, daß das Silizid, abgesehen von Cu-Atomen, aus einer Einfachlage von Si-Atomen gebildet wird.

Aufnahmen der regulären (5×5)-Rekonstruktion zeigen, daß (5×5)-Reihen auf kleiner Skala verkrümmt, siehe Bilder 6.2 (b) und 6.24 (a), oder große (5×5)-Domänen insgesamt zum Si(111)-(7×7)-Substrat azimuthal verdreht sein können, siehe Bild 6.12 (b). Das letztgenannte Bild zeigt eine implantierte und eine aufgewachsene Fläche, die um 10° gegeneinander verkippt sind. Für beide Flächen resultiert jeweils eine absolute azimuthale Verdrehung von 5° zum Substrat. Das Ausmaß der auftretenden Verdrehungen korreliert mit der Wachstumstemperatur. Während um 460°C und darüber ausschließlich nahezu perfekt orientierte (5×5)-Domänen vorliegen, so treten mit fallender Temperatur zunehmend fehlorientierte Domänen auf. Es werden beliebige Werte bis zu der maximal möglichen Abweichung von 30° gefunden. Bild 6.9 zeigt für die niedrige Präparations-temperatur von 195°C ein Beispiel mit einer entsprechend hohen Verdrehung von rund 30°.

Als exakte Periodenlänge für die (5×5)-Rekonstruktion wurden in der Literatur unterschiedliche Werte angegeben, z.B. 5.3 [Dau85], 5.42 [Mun89a], 5.55 [Doa89]. [Wil88] erkennt in STM-Messungen erstmals die lokale Variation des Wertes mit einer Bandbreite zwischen 5 und 7. Die Auswertung der vorliegenden STM-Messungen ergibt für einzelne (5×5)-Flächen Werte zwischen 5.2 und 7.5. Darüber hinaus kann eine Korrelation zwischen der azimuthalen Verdrehung und der Periodenlänge festgestellt werden, und zwar steigt mit zunehmender Verdrehung auch die Periodenlänge an, siehe Bild 6.11. Teilbild (a) bezieht sich auf RDE-Experimente, Teilbild (b) auf die in Abschnitt 6.3 abgehandelten SPE-Experimente. Die jeweils festgestellten 'Dispersionen' stimmen in etwa überein und folgen grob dem eingezeichneten Kurvenverlauf. Es ist diesbezüglich anzumerken, daß die 'Dispersion' nur für niedrige Temperaturen beobachtet wird. Wie bereits zuvor erwähnt, sind nämlich bei hohen Temperaturen um 460°C und darüber alle Domänen nahezu perfekt orientiert. Demzufolge wird hier ausschließlich ein recht konstanter Wert um 5.4 vorgefunden. Für das Beispiel aus Bild 6.9 ergibt sich aufgrund der hohen Verdrehung von rund 30° eine große Periodenlänge von etwa 6.75.

Bild 6.12 (a) läßt die Details der Spot-Struktur auf einer perfekt orientierten Domäne klar erkennen. Die dunklen Spots sind, korrespondierend mit der regulären (5×5)-Rekonstruktion, in einem hexagonalen Gitter angeordnet. Sie fallen mit einer Hälfte der 3fach koordinierten Zellenrandplätze zusammen und belegen die dreizählige Symmetrie der Struktur. Das eingezeichnete Gitter in Bild 6.12 (a) verdeutlicht, daß die exakten Positionen geringfügig fluktuieren und

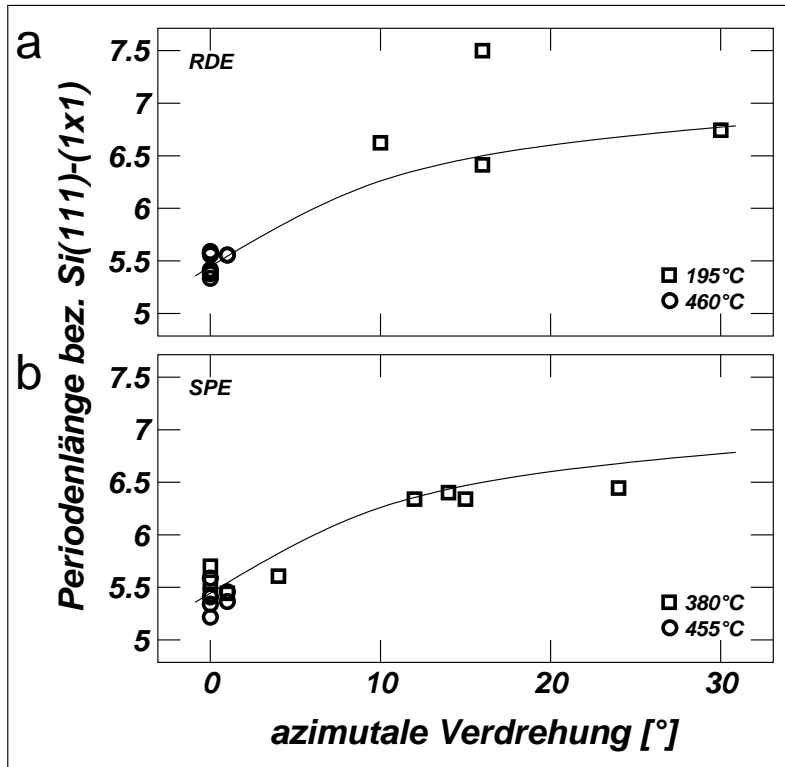


Bild 6.11: Abhängigkeit der Periodenlänge der (5×5) -Rekonstruktion von der azimuthalen Verdrehung zum Substrat und der Substrattemperatur. Für den Wachstumsmodus der (a) RDE und (b) SPE wurden einzelne Silizidinseln statistisch zufällig ausgewertet.

somit tatsächlich eine quasiperiodische Domänenstruktur mit variabler Zellgröße vorliegt. Dieses Ergebnis deckt sich mit früheren STM-Untersuchungen [Wil88, Dem89]. Aufnahmen der regulären (5×5) -Rekonstruktion lassen die Quasiperiodizität deutlicher in Form der azimuthal verbogenen (5×5) -Reihen und der stark variierenden Periodenlänge erkennen, siehe Bilder 6.2 (b) und 6.24 (a). Die genaue Analyse der stark verdrehten Domäne aus Bild 6.9 ergibt gegenüber Bild 6.12 (a) eine doppelt so hohe Dichte dunkler Spots. Die Positionen fallen hierbei mit allen 3fach koordinierten Zellenrandplätzen aus dem regulären (5×5) -Bild zusammen. Für das variable Erscheinungsbild dunkler Spots ist die empfindliche Abhängigkeit von den jeweiligen Gegebenheiten an der Tunnelspitze in Betracht zu ziehen.

Helle Spots sind gegenüber dunklen Spots statistisch verteilt. Das oberflächengemittelte Häufigkeitsverhältnis liegt ziemlich genau bei 1 : 1. In den vorliegenden Meßdaten verbleiben die hellen Spots bei RT zweifelsfrei statisch. Dieses Ergebnis steht STM-Messungen von [Mor91] entgegen, der Spot-Mobilität innerhalb einer Zelle, ein Springen auf Nachbarzellen sowie das Verschwinden und Wiederauftauchen auf der Zeitskala von Sekunden bei RT beschreibt. Flächen zwischen den Spots erscheinen nur schwach strukturiert. Höher auflösende STM-Aufnahmen [Wil88, Dem89] lassen eine bandartig verwischte, angenäherte (1×1) -Struktur erkennen. Für die Gesamtkorrigation in Bild 6.12 (a) ergibt sich eine maximale Amplitude von 2.3 \AA . Diese liegt etwas niedriger als auf der (7×7) -Rekonstruktion, der ein Wert von 2.8 \AA zuzuordnen ist. Fouriertransformation von STM-Bildern der Spot-Struktur [Dem89] liefert ein zu LEED-Bildern ähnliches Muster. Hieraus wurde geschlußfolgert, daß die durch STM gemessene Ladungsdichte dieser Struktur den durch LEED gemessenen Positionen der Ionenkerne entspricht.

Hinsichtlich der atomaren Struktur der (5×5) -Lage liegen widersprüchliche experimentelle Befunde vor. Während STM und He-Beugung lokal eine hexagonale, mit dem Si(111)-(1×1)-Gitter

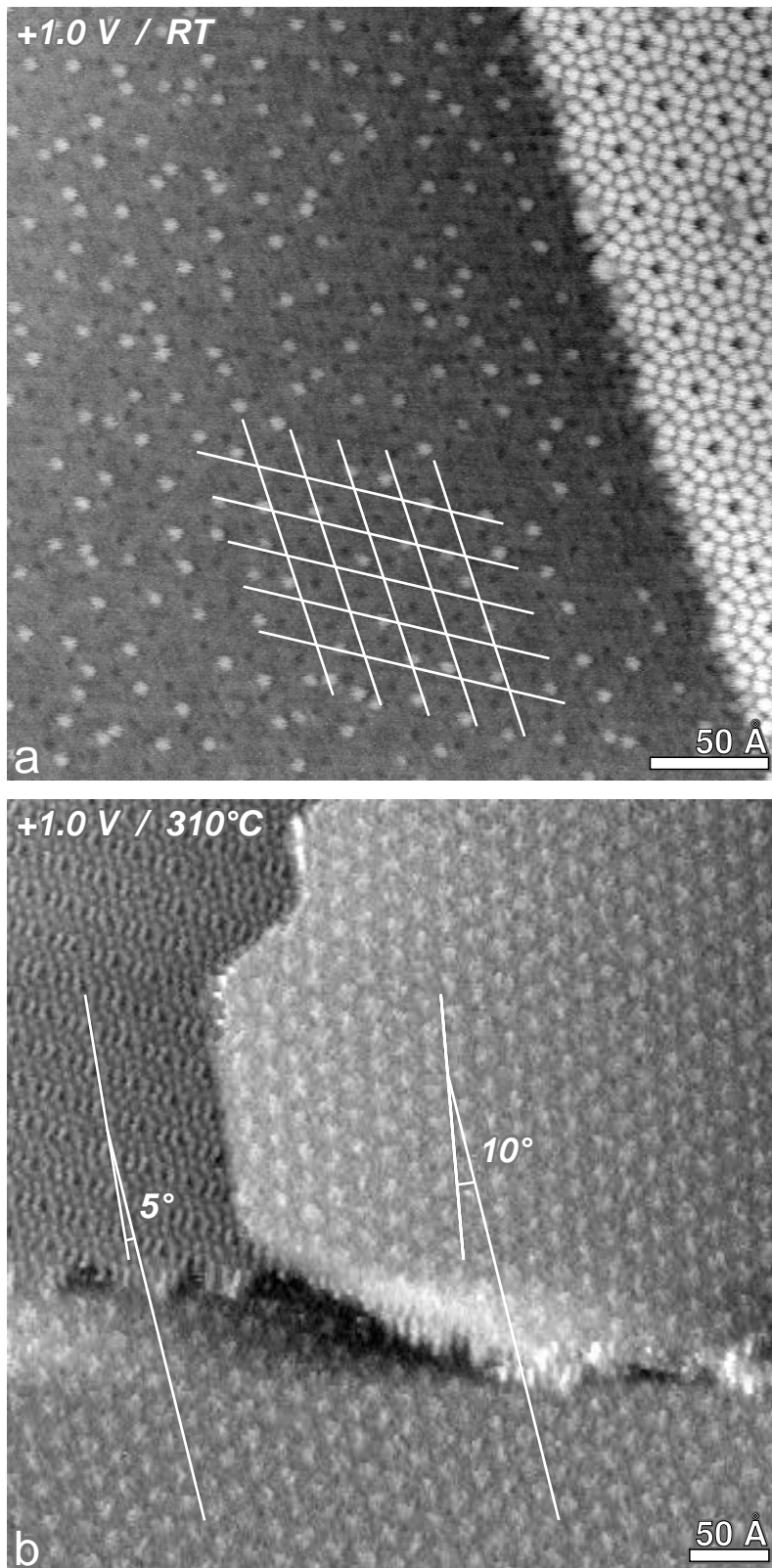


Bild 6.12: Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von der Substrattemperatur, bezogen auf eine Biasspannung von +1 V. (a) Bei Raumtemperatur erscheint ein quasi hexagonal periodisches Lochmuster mit geringfügig variierender Positionierung. Das Gitter ist durch Linien verdeutlicht. Zusätzlich treten statistisch angeordnete helle Spots auf. Die Präparation erfolgte bei 460°C. (b) Bei 310°C erscheint die reguläre (5×5)-Rekonstruktion. In dem vorliegenden Beispiel liegt sowohl bei der implantierten als auch der aufwachsenden Silizidfläche eine azimutale Verdrehung von etwa 5° zum Siliziumsubstrat vor. Gegeneinander weisen die Silizidflächen eine Verkipfung von 10° auf.

kommensurable Anordnung ergeben [Wil88, Dem89, Doa89], so zeigt Elektronenmikroskopie eine um 10% größere Einheitszelle, die zusätzlich leicht rotiert ist [Tak89]. Der Aufbau der Lage wurde folglich kontrovers diskutiert und ist bis heute nicht vollständig verstanden. Er gestaltet

sich in jedem Falle komplizierter als bei der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion. Als gesichert kann jedoch gelten, daß die (5×5)-Lage einer idealen Si(111)-Bilage aufliegt.

[Dem89] schließt aus der Fourieranalyse von STM-Aufnahmen auf die Koexistenz von drei unterschiedlichen Phasen, die in Form kleiner Domänen quasiperiodisch und inkommensurabel zur Unterlage angeordnet sind. Explizit sollen diese durch die dunklen Spots und zwei Typen von Halbzellen repräsentiert werden. [Cha90] geht von einer einheitlichen Zellstruktur aus und schlägt ein als ‘substitutionelles CuSi’ bezeichnetes Modell vor. In diesem werden die Si-Atome der obersten Monolage durch Cu-Atome ersetzt und es kommt zur Ausbildung einer nahezu planaren Oberflächenlage. Das Fehlen von *dangling bonds* an den Si-Atomen wird aus der chemischen Reaktionsträgheit der (5×5)-Lage gegenüber O₂ [Dau85] und H [Cha86] geschlossen. Als Ursache für die Aufspaltung in die vorliegende Zellstruktur wird ein Spannungsabbau oder das Vorliegen einer 2-dimensionalen Elektronenphase diskutiert. Inkommensurabilität zum Substrat entsteht aufgrund variabler Zellgröße und unterschiedlicher Zwischenabstände.

[Zeg92] entwirft das Modell einer nahezu planaren, hexagonalen Lage mit Cu₂Si-Stöchiometrie. Die Grundstruktur entspricht dem vorherigen Modell, jedoch besetzen Cu-Atome zusätzlich H₃-Positionen. Gegenüber dem Si(111)-(1×1)-Substrat wird die Einheitszelle jetzt 10% größer und geringfügig azimuthal rotiert angenommen. Die resultierende Kompressionsspannung soll für das Abbrechen von Si-Bindungen zum Substrat und den Zerfall in (5×5)-Zellen verantwortlich sein. Um das Substrat vollständig überkacheln zu können, werden drei Typen um ±3° azimuthal gedrehter Zellen postuliert. Die Inkommensurabilität der (5×5)-Lage resultiert hierbei aus dem inkommensurablen Zellinneren; Zellgrenzen stellen lediglich Stapelfehler, *light walls*, dar. Ein Problem ergibt sich aus der zu hohen Cu-Dichte von 1.65, verglichen mit experimentellen Befunden von 1 - 1.3, s.u. Dies kann nur durch eine Cu-Verarmung an den Zellgrenzen erklärt werden. Darüber hinaus werden die bei niedrigen Präparationstemperaturen auftretenden beliebigen azimuthalen Verdrehungen und ansteigenden Periodenlängen nicht berücksichtigt.

Auch der Ursprung der statistisch verteilten hellen Spots wird kontrovers diskutiert. [Tos89] geht von aufsitzenden Adatomen aus. Aufgrund des unterschiedlichen Erscheinungsbildes der unbesetzten und besetzten Zustände sollte es sich um Si-Atome handeln. Ein solches Bild ist nämlich nicht für Cu-4s-Zustände zu erwarten. [Mor91] und [Zeg92] sehen die hellen Spots demgegenüber als intrinsisch an und führen sie auf einen Frustrationseffekt zurück. Diskutiert werden ‘im ...’ und ‘gegen den Uhrzeigersinn’ rotierte Subzellen oder laterale Verschiebungen des Gitters innerhalb einer Zelle.

6.2.4 Silizium-Bilanz

Über das Aufstellen der Si-Bilanz für das Inselssystem aus implantierter und aufgewachsener Silizidlage soll auf die Si-Dichte im Silizid rückgeschlossen werden. Hierzu wird eine quantitative Auszählung der beiden Flächenanteile F_{Imp} und F_{Auf} vorgenommen. Die Anzahl freigesetzter Si-Atome Z_{frei} ergibt sich zu:

$$Z_{frei} = 102 \cdot \left(\frac{F_{Imp}}{F_{(7 \times 7)}} \right) + 4 \cdot \left(\frac{F_{Auf}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \quad (6.1)$$

Es wird auf die Fläche einer (7×7) -Einheitszelle $F_{(7 \times 7)}$ normiert und mit der Anzahl von 102 bzw. 4 Si-Atomen in einer solchen Zelle multipliziert. Auf diese Weise beschreibt der erste Term die vollständige Auflösung der obersten Bilage im Bereich des implantierten Anteils und der zweite Term die Umwandlung der (7×7) -Rekonstruktion in eine unrekonstruierte Unterlage im Bereich des aufwachsenden Anteils.

Die Berechnung der Anzahl der im Silizid gebundenen Si-Atome Z_{geb} basiert auf der Annahme, daß die Silizidlagen in jedem Fall eine Schichtstärke von nur einer halben Bilage aufweisen und daß ein zusätzlicher Si-Verbrauch bei der Bildung der Rekonstruktion nicht auftritt.

$$Z_{geb} = \xi \cdot 49 \cdot \left(\frac{F_{Imp} + F_{Auf}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \quad (6.2)$$

Es wird wieder eine Si-Atomdichte zugrundegelegt, die der im Volumen von Silizium entspricht, also 49 Si-Atome pro (7×7) -Zellenfläche und halber Bilage beträgt. Der Faktor ξ gibt bezüglich dieses Standardwertes dann die Dichteabweichung im Silizid an.

Bei Annahme eines abgeschlossenen Systems aus implantierten und aufwachsenden Silizidlagen ohne anderweitige Verlustprozesse, z.B. durch nichtreaktive Anlagerung von Si-Atomen an Stufenkanten, können die Ausdrücke 6.1 und 6.2 gleichgesetzt werden. Die Auflösung nach dem Dichtefaktor ξ ergibt:

$$\xi = \frac{2}{1 + \frac{F_{Auf}}{F_{Imp}}} + \frac{4}{49}$$

Der Dichtefaktor wird demnach direkt durch das Verhältnis V von aufwachsender zu implantierter Inselfläche bestimmt. Die quantitative Auswertung einzelner Inselfsysteme zeigt einen variierenden Wert für V . In Bild 6.13 liegt dieser exemplarisch mit einer Standardabweichung von rund $\pm 10\%$ bei 210°C vor. Ursache ist der Diffusionsaustausch von Si-Atomen auf der Oberfläche, so daß für einzelne Inselfsysteme Nettozu- oder Abflüsse auftreten.

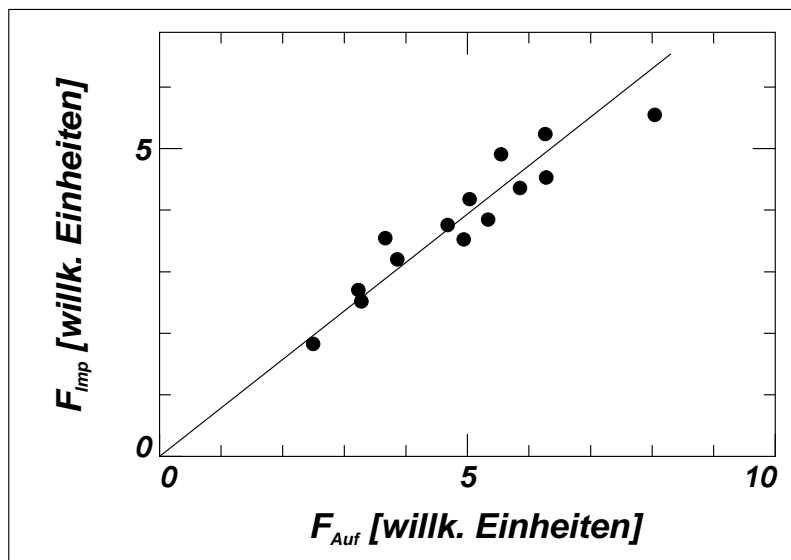


Bild 6.13: Korrelation zwischen der aufgewachsenen und implantierten Silizidfläche. Es wurden 14 diskrete Inselfsysteme innerhalb eines gemeinsamen Oberflächenareales ausgewertet. Das Flächenverhältnis variiert mit einer Standardabweichung von etwa 10%. Die Präparation der Inselftopographie erfolgte durch Deposition von $0.25 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Kupfer bei 210°C innerhalb von 1:15 min.

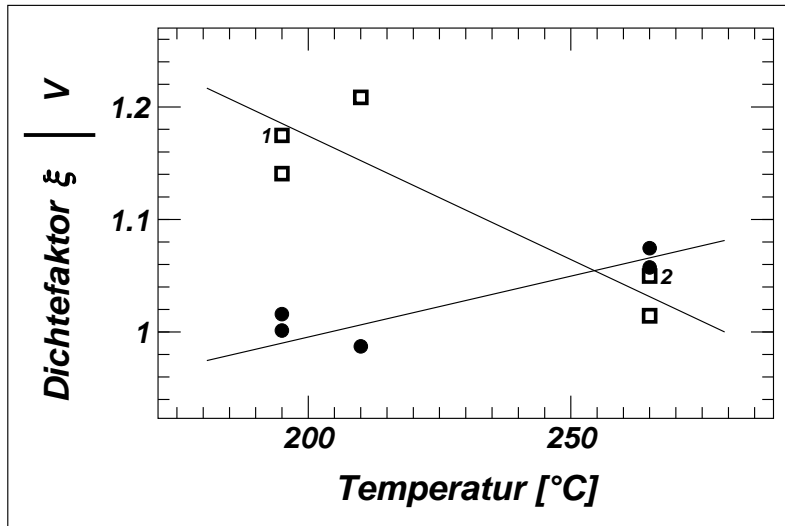


Bild 6.14: Verhältnis V von aufgewachsener zu implantierter Silizidfläche (□) und der daraus resultierende Dichtefaktor ξ (●) in Abhängigkeit der Temperatur. Es wurden jeweils große Oberflächenareale mit einer Vielzahl einzelner Inseln ausgewertet. STM-Aufnahmen zu den markierten Werten (1, 2) sind in den Bildern 6.17 (b) und 6.1 (a) gezeigt.

Um statistisch abgesicherte Aussagen für V und ξ machen zu können, müssen somit größere Oberflächenareale mit einer Vielzahl von Inseln auswertet werden. Bild 6.14 zeigt entsprechende Ergebnisse für verschiedene Präparationstemperaturen. V liegt deutlich über 1, was bedeutet, daß die Inselnfläche der aufgewachsenen Inselanteile größer als die der implantierten ist. Ein entsprechendes Ergebnis wird auch von [Kos95] angegeben. Für den Dichtefaktor ξ liegt der Wert konsequenter Weise in der Nähe von 1, d.h., die Atomdichte für Si-Atome in der als Monolage gewerteten Silizidlage stimmt mit der im Si-Volumen in etwa überein. Bei genauer Betrachtung scheint sich eine Temperaturabhängigkeit in der Weise anzudeuten, daß für niedrige Temperaturen um 200°C ξ exakt bei 1 liegt, was mit einem Wert von exakt 1.17 für V zusammenfällt, und zu höheren Temperaturen die Si-Dichte geringfügig ansteigt, was den kleineren Werten für V entspricht.

Beispielhaft sind in Bild 6.14 zwei Werte (1, 2) für V markiert. Diese ergeben sich aus der Auswertung von STM-Aufnahmen, die in den Bildern 6.17 (b) und 6.1 (a) in Ausschnitten gezeigt sind.

6.2.5 Stöchiometrische Zusammensetzung

Zunächst soll für Cu-Atome der entsprechende Dichtefaktor η ermittelt werden. Für die zuvor herangezogenen Messungen wurde diesbezüglich die jeweilige Cu-Bedeckung $\theta_{Cu}(ML_{Si(111)})$ bestimmt, siehe Abschnitt 3.3.3. Mit der Gesamtfläche des ausgewerteten Bildausschnittes $F_{Ausschnitt}$ ergibt sich die Sättigungsbedeckung $\theta_{Cu}^{Sätt}(ML_{Si(111)})$, die wiederum mit dem Dichtefaktor η gleichzusetzen ist, zu:

$$\eta = \theta_{Cu}^{Sätt}(ML_{Si(111)}) = \theta_{Cu}(ML_{Si(111)}) \cdot \left(\frac{F_{Ausschnitt}}{F_{Imp} + F_{Auf}} \right)$$

In Bild 6.15 (a) ist der temperaturabhängige Verlauf von η dargestellt. Für niedrige Temperaturen um 200°C liegt eine höhere Dichte um 1.3 vor. Mit weiterer Temperaturzunahme fällt diese dann auf den Standardwert von etwa 1 ab.

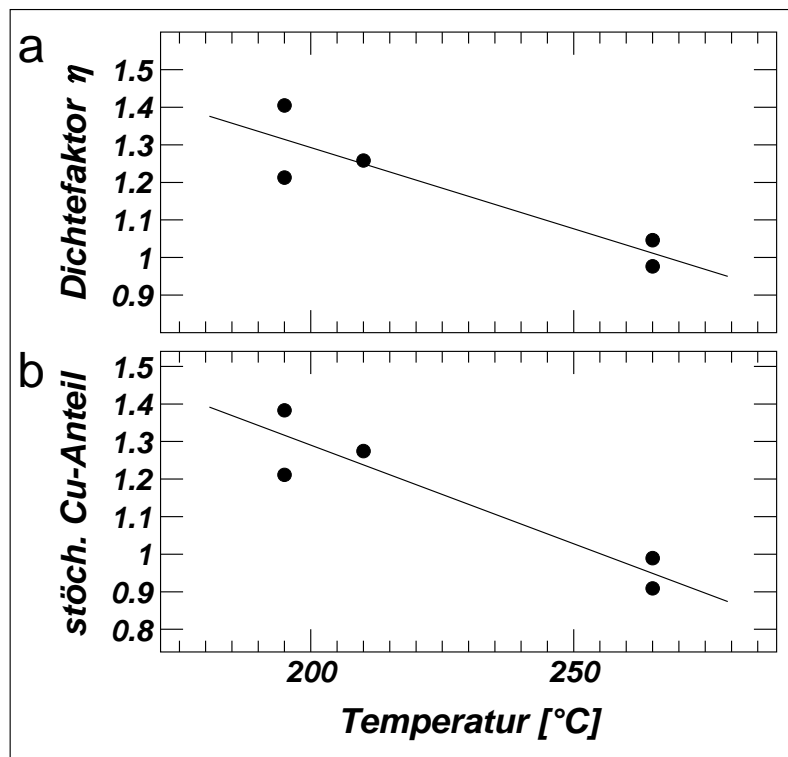


Bild 6.15: (a) Temperaturabhängigkeit des Dichtefaktors η für Kupfer im Silizid. (b) Temperaturabhängigkeit des stöchiometrischen Kupferanteils im Silizid.

Aus der Quotientenbildung mit dem Si-Dichtefaktor ξ resultiert schließlich der stöchiometrische Cu-Anteil:

$$\text{stöchiometrischer Cu-Anteil} = \frac{\eta}{\xi} \quad (6.3)$$

Bild 6.15 (b) zeigt den entsprechenden temperaturabhängigen Verlauf. Dieser wird aufgrund der nur geringfügig von 1 abweichenden Werte für ξ bereits durch den Cu-Dichtefaktor η allein recht gut approximiert.

Unter Berücksichtigung des in Abschnitt 6.2.3 diskutierten temperaturabhängigen Ordnungseffektes der (5×5) -Struktur deuten sich die folgenden Abhängigkeiten an: Bei niedrigen Substrattemperaturen, bei denen die (5×5) -Rekonstruktion noch stark variabel, mit einem hohen Anteil azimuthal verdrehter Domänen auftritt, liegt zunächst eine Standarddichte von 1 für Si-Atome vor. Demgegenüber ist die Dichte für Kupfer störungsbedingt auf Werte deutlich über 1 verschoben. Insgesamt liegt eine höhere Gesamtdichte des Silizides um 2.3 vor. Für höhere Substrattemperaturen nimmt der Ordnungsgrad zu. Es kommt zum Abfall der Gesamtdichte auf einen Wert von etwa 2.0, indem jetzt der Cu-Anteil auf den Standardwert von 1 zurückgeht und im Gegenzug nur ein geringer Si-Überschuß zusätzlich eingelagert wird. Die ideale Stöchiometrie 1:1 wird demnach, einhergehend mit der Ordnung der (5×5) -Rekonstruktion, erst bei Temperaturen oberhalb von 250-300°C erreicht.

Es muß betont werden, daß die gefundenen Werte nur die oberflächengemittelte Zusammensetzung widerspiegeln. Es ist nicht sicher, daß eine lokale atomare Struktur CuSi, wie im Modell nach [Cha90] zugrundegelegt, tatsächlich vorliegt. Eine lokale Struktur Cu₂Si nach [Zeg92] wäre durchaus denkbar, wenn von einer Cu-Verarmung und Si-Anreicherung an den Zellengrenzen

ausgegangen wird. Die mit der durchschnittlichen Zellgröße – und damit insbesondere auch dem Verhältnis Zellrand zu Zellinnenfläche – variierende Stöchiometrie paßt dabei sehr gut in das Bild des letztgenannten Modells.

Abschließend soll ein Blick auf zuvor in der Literatur angegebene Werte der Cu-Dichte geworfen werden. [Rin83] gibt für 400°C eine Cu-Sättigungsbedeckung von 1 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ an. Dies bedeutet einen Cu-Dichtefaktor $\eta = 1$, der gut zu den Ergebnissen dieser Arbeit paßt. [Zeg92] findet demgegenüber einen höheren Wert von $\eta = 1.3$ für Temperaturen zwischen 570 und 650°C. [Kem87] beschreibt eine Temperaturabhängigkeit, die von der Charakteristik her mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt: Die Cu-Dichte fällt mit zunehmender Temperatur ab. Allerdings liegen die angegebenen Absolutwerte um etwa 70°C niedriger, $\eta = 1.25$ bei 130°C, $\eta = 1$ bei 200°C, was möglicherweise auf eine abweichende Temperatureichung zurückzuführen ist.

6.2.6 Kritische Keimgröße und Gesamtaktivierungsenergie

Wie für das Fe/Si(111)-(7×7)-System in Abschnitt 5.2.6, so soll auch für Kupfer die kritische Keimgröße i und die Gesamtaktivierungsenergie E im Rahmen der Nukleationstheorie nach Venables, siehe Abschnitt 4.2.2, ermittelt werden.

Kritische Keimgröße

Zur Bestimmung der kritischen Keimgröße wurde wiederum eine Reihe von *in situ* Experimenten durchgeführt, bei denen die Aufdampfrate bei gleichzeitig konstanter Substrattemperatur variiert wurde. Bild 6.17 zeigt Scan-Ausschnitte zu drei verschiedenen Experimenten

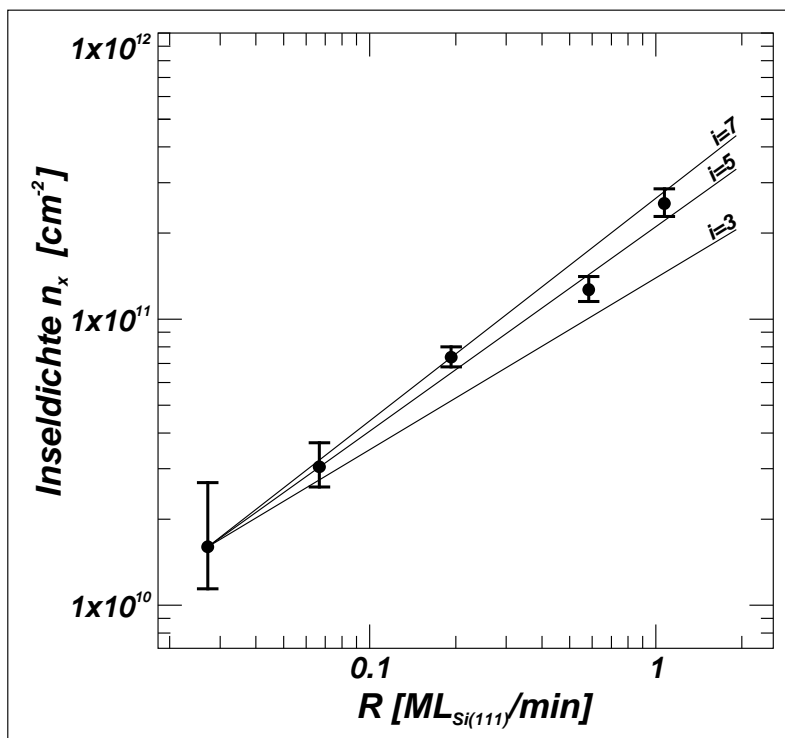


Bild 6.16: Abhängigkeit der Nukleationsdichte von der Aufdampfrate bei konstanter Substrattemperatur von 195°C. Die drei mittleren Werte ergeben sich aus den in Bild 6.17 ausschnittsweise gezeigten Messungen. Die Fehlerbalken spiegeln die lokale statistische Variation der Keimdichte wider. Im Rahmen der Nukleationstheorie ergibt sich aus der Steigung von etwa 0.71 eine kritische Keimgröße $i = 5$.

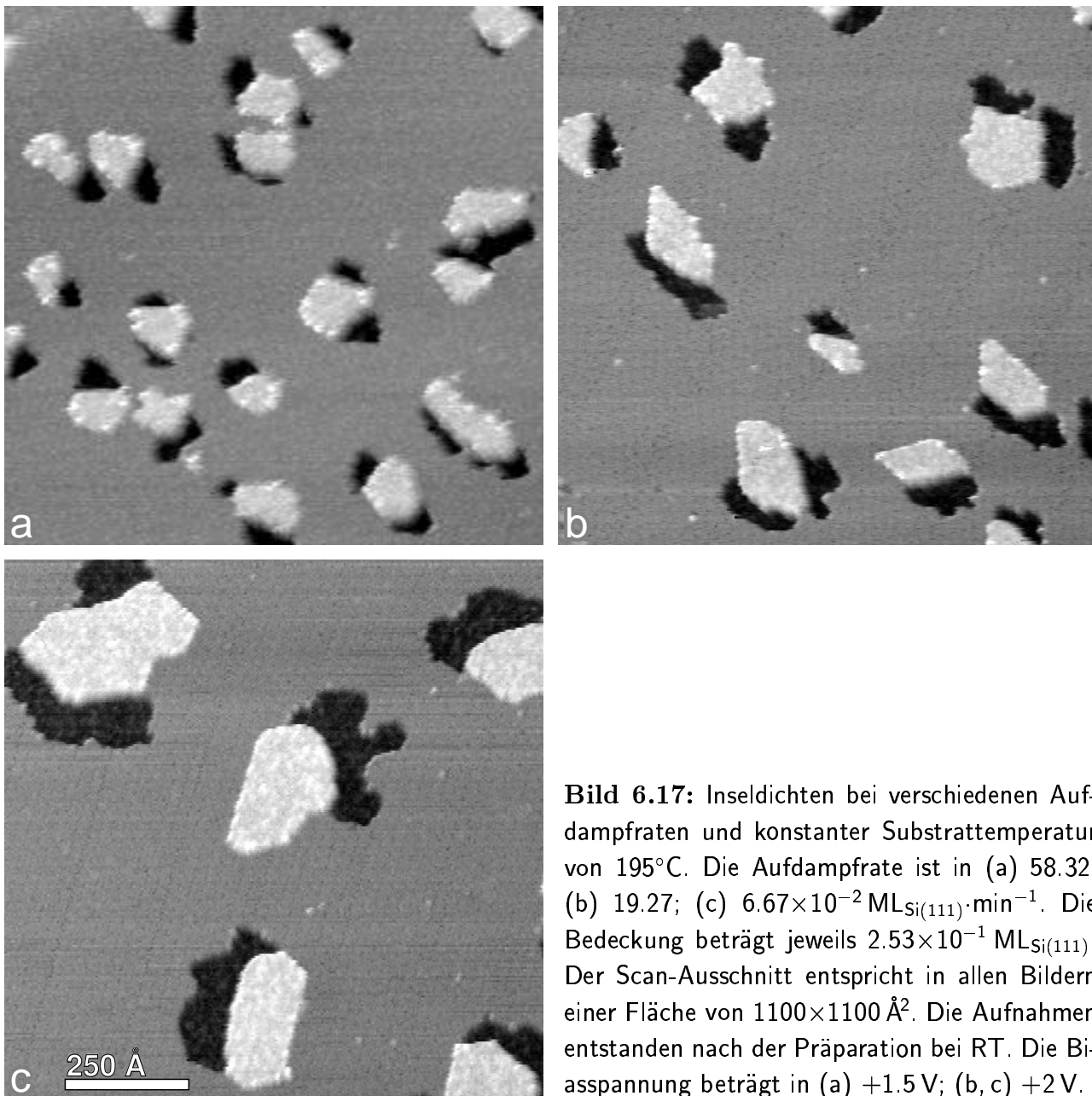


Bild 6.17: Inseldichten bei verschiedenen Aufdampfzeiten und konstanter Substrattemperatur von 195°C . Die Aufdampfrate ist in (a) 58.32; (b) 19.27; (c) $6.67 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Bedeckung beträgt jeweils $2.53 \times 10^{-1} \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Der Scan-Ausschnitt entspricht in allen Bildern einer Fläche von $1100 \times 1100 \text{ \AA}^2$. Die Aufnahmen entstanden nach der Präparation bei RT. Die Biasspannung beträgt in (a) +1.5 V; (b, c) +2 V.

bei $T=195^{\circ}\text{C}$ mit jeweils gleicher Cu-Bedeckung. Die Aufdampfrate nimmt im Verlauf der Bilder kontinuierlich ab, sie beträgt in (a) 58.32, (b) 19.27 und (c) $6.67 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Wie im Rahmen der Theorie zu erwarten, nimmt auch hier die Inseldichte parallel zur sinkenden Aufdampfrate sichtbar ab.

Für die Auswertung werden nur ungestörte (7×7) -Domänen herangezogen, auf denen entsprechend der Theorie eine homogene Keimbildung stattgefunden hat. Damit sich die quantitative Auswertung der STM-Bilder hinreichend genau darstellt, müssen alle Scans entzerrt und in X- und Y-Richtung exakt skaliert werden. Weil die vorliegenden Silizidinseln gegenüber dem Fe-Silizid keine charakteristische Symmetrieform aufweisen, kann die Entzerrung nur über die (7×7) -Rekonstruktion des Substrates vorgenommen werden. Diese muß in den auszuwertenden Scans oder zumindest in charakteristischen Ausschnitt-Scans atomar aufgelöst werden. Für die

Keimungsfläche einer Insel ergeben sich aus Übersichtsaufnahmen zu Bild 6.17 demzufolge die Werte (a) $78\,800 \pm 7\,900 \text{ \AA}^2$, (b) $136\,000 \pm 11\,000 \text{ \AA}^2$ und (c) $328\,000 \pm 58\,000 \text{ \AA}^2$. Die Standardabweichung gibt die lokale statistische Variation an, wie sie aus der Auswertung unterschiedlicher (7×7)-Domänen hervorgeht.

Bild 6.16 zeigt die maximale Inseldichte als Funktion der Aufdampfrate im doppeltlogarithmischen Maßstab. Der zu erwartende lineare Zusammenhang ist auch hier gegeben. Die experimentellen Werte werden durch eine ausgewählte Gerade mit der Steigung $p = 0.71$ am besten approximiert. Daraus ergibt sich für das vorliegende Kondensationsregime '2-dim. Inseln/Kond. vollständig', siehe Tabelle 4.2, eine kritische Keimgröße von $i = 5$, die mit den Werten für das Fe-Silizidsystem und das homoepitaktische Si-System übereinstimmt, siehe Abschnitt 5.2.6. Ein Cu-Cluster benötigt also mindestens $i + 1 = 6$ Cu-Atome, um die Struktur der (7×7)-Rekonstruktion aufbrechen und einen stabilen Silizidkeim bilden zu können. Da das Cu/Si-System bei der hier untersuchten Temperatur von 195°C eine mittlere chemische Zusammensetzung von $\text{Cu} : \text{Si} \approx 1.3 : 1$ annimmt, siehe Abschnitt 6.2.5, verbraucht ein Silizidkeim im Moment der Entstehung gleichzeitig etwa 4-5 Si-Atome.

Gesamtaktivierungsenergie

Um die Gesamtaktivierungsenergie zu bestimmen, wurde in einer zweiten Reihe von *in situ* Experimenten die Substrattemperatur variiert. Bild 6.18 zeigt Scan-Ausschnitte größerer STM-Aufnahmen zu den Werten (a) 130°C , (b) 195°C und (c) 245°C . Die Aufdampfrate wurde über die Meßreihe hin konstant bei $19.40 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$ gehalten und die Cu-Bedeckung ist in allen Bildern gleich. Entsprechend der Nukleationstheorie ist ein deutlicher Abfall der Inseldichte mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Keimungsfläche einer Insel beträgt in (a) $24\,000 \pm 2\,400 \text{ \AA}^2$, (b) $136\,000 \pm 11\,000 \text{ \AA}^2$ und in (c) $1120\,000 \pm 920\,000 \text{ \AA}^2$.

Der letzte Wert stellt lediglich eine grobe Abschätzung dar und darf nicht übermäßig bewertet

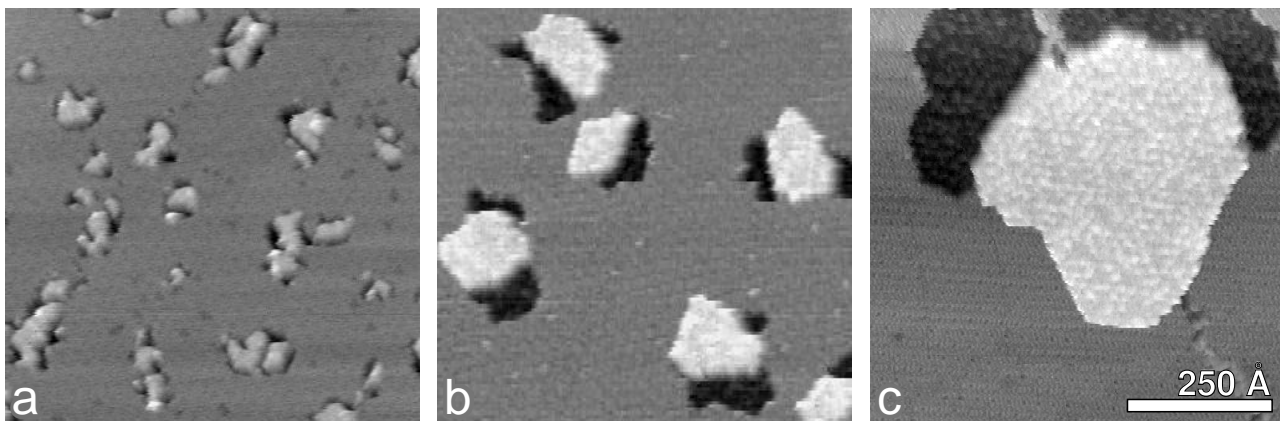


Bild 6.18: Inseldichten bei verschiedenen Substrattemperaturen und konstanter Aufdampfrate von $19.40 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Temperatur ist in (a) 130°C ; (b) 195°C ; (c) 245°C . Die Bedeckung beträgt jeweils $2.53 \times 10^{-1} \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Der Scan-Ausschnitt entspricht in allen Bildern einer Fläche von $723 \times 723 \text{ \AA}^2$. Die Aufnahmen entstanden nach der Präparation bei RT. Die Biasspannung beträgt in (a) +1 V; (b, c) +2 V.

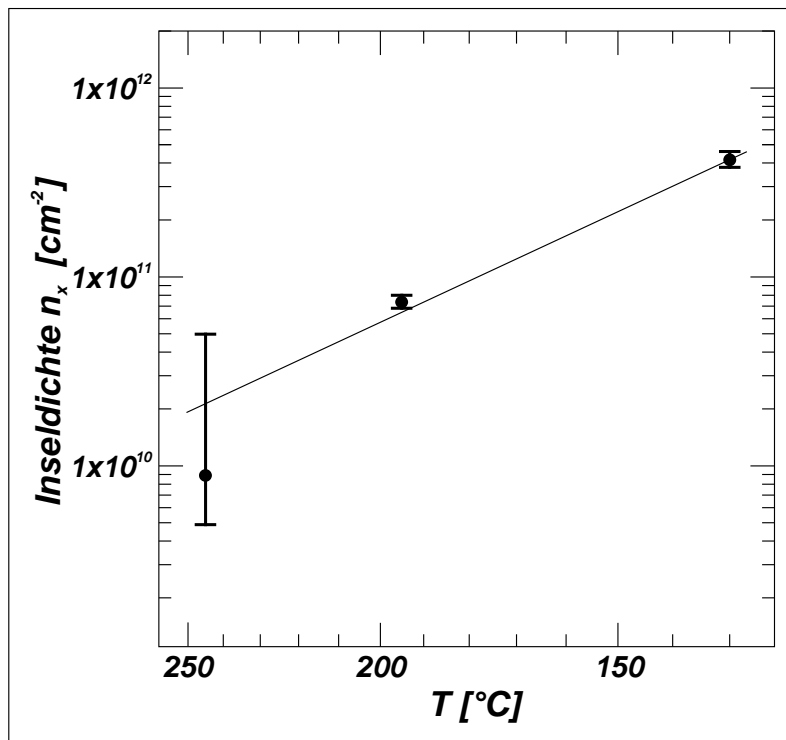


Bild 6.19: Abhängigkeit der Nukleationsdichte von der Substrattemperatur bei konstanter Aufdampftrate von $19.40 \times 10^{-2} \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Werte ergeben sich aus den in Bild 6.18 ausschnittsweise gezeigten Messungen. Die Fehlerbalken spiegeln die lokale statistische Variation der Keimdichte wider. Im Rahmen der Nukleationstheorie ergibt sich aus der Steigung eine Gesamtaktivierungsenergie von $E = 0.47 \text{ eV}$.

werden. Es konnten aufgrund der geringen Nukleationsdichte im wesentlichen nur einzelne Inseln beurteilt werden, die auf Substratterassen isoliert vorlagen. Zudem erfolgte die Nukleation ausschließlich auf (7×7) -Domänengrenzen, was im Rahmen der Theorie eine Abweichung zum Modell der homogenen Nukleation darstellt. Da sich die inhomogene Nukleation beim Cu/Si-System jedoch nur wenig von der homogenen unterscheidet, wobei von Fall zu Fall eine geringfügige Abnahme der Nukleationsdichte festgestellt wird, siehe Abschnitt 6.2.1, könnte der korrekte Wert für die Keimungsfläche grob geschätzt um einen Faktor 2 niedriger liegen.

In Bild 6.19 sind die gewonnenen Meßdaten der maximalen Inseldichte in einem Arrhenius-Plot logarithmisch über $1/kT$ aufgetragen. Aus der Steigung der linearen Approximation ergibt sich eine Gesamtaktivierungsenergie von $E = 0.47 \text{ eV}$.

Die Gesamtaktivierungsenergie für das Cu/Si-System ist, verglichen mit dem Fe/Si-System, um einen erheblichen Betrag von 0.34 eV kleiner. Dieses zeigt bei gleicher kritischer Keimgröße eine geringe Bindungsenergie des kritischen Clusters E_i oder eine erniedrigte Diffusionsbarriere E_d an. Die letztere Deutung entspricht der allgemeinen Beobachtung einer hohen Mobilität von Cu-Atomen auf Silizium. Bei Annahme etwa identischer Bindungsenergien der kritischen Cluster für das Fe/Si- und Cu/Si-System ergäbe sich eine Diffusionsbarriere E_d für Cu-Atome, die in bezug auf Fe-Atome um stattliche 0.48 eV kleiner ist.

6.2.7 MBE-Abscheidung bei RT

Bild 6.20 zeigt eine Wachstumssequenz bei Raumtemperatur (RT). Unmittelbar nach dem Depositionsbeginn im Vorlauf auf Teilbild (a) erscheinen Störungen der elektronischen Zustände kompletter (7×7) -Halbzellen, die bei der vorliegenden positiven Biasspannung durch ein mi-

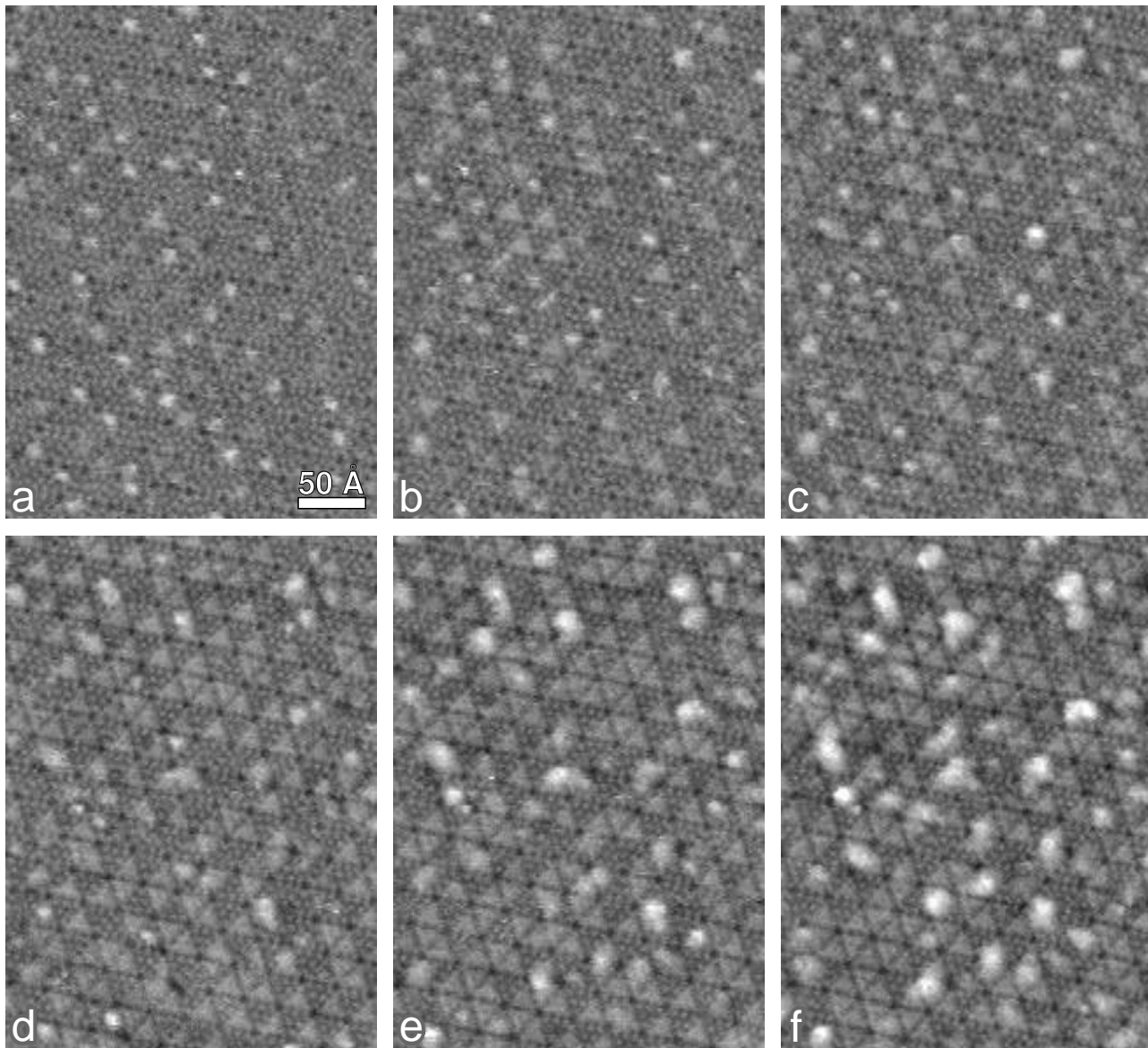


Bild 6.20: Kupferdeposition bei Raumtemperatur. Die Kupferbedeckung steigt näherungsweise von 0.11 auf 0.44 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ an. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:24 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 4; (b) 6; (c) 8; (d) 10; (e) 13; (f) 16. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 14 sec von der Oberfläche abgezogen.

nimal helleres Aussehen auffallen. Ausgehend von der Bedeckungseichung in Abschnitt 3.3.3, sollte dieser Prozeß durch eine Adsorption von 2-3 Cu-Atomen ausgelöst werden. Anschließend treten dynamische, im wesentlichen undefiniert erscheinende helle Spots auf, die mit größerer statistischer Häufigkeit auf den Halbzellen mit Stapelfehler lokalisiert sind, siehe Teilbild (a). In den Randbereichen zeigt sich eine instabile Zustandsdichte in Form auftretenden Rauschens. Bei diesen Zuständen handelt es sich sicherlich um größere, undefinierte Cu-Cluster. Diese weisen in der Regel nur eine kurze Lebensdauer während der fortlaufenden Deposition auf, siehe Teilbilder (a→b). Nach einer erfolgten Auflösung bleiben derartig betroffene Halbzellen jedoch in jedem Fall verändert zurück, und die (2×2) -Adatombedeckung kann nicht mehr vollkommen

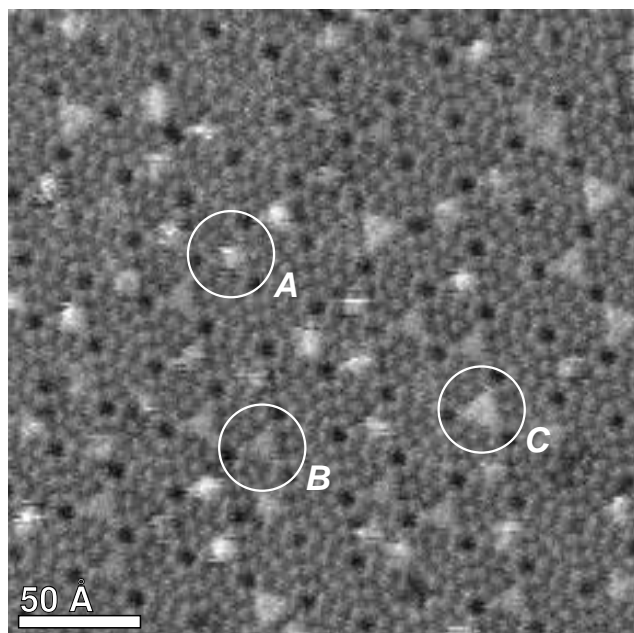


Bild 6.21: Charakteristisch veränderte (7×7) -Halbzellformen nach einer Kupferdeposition von angenähert $0.14 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Bildaufnahme erfolgte mit positiver Biasspannung etwa 30 min nach dem Bedampfungsende. (A) undefiniert erscheinender, zentral heller Spot; (B) geringfügige Aufhellung in dem Bereich der drei zentralen dangling bonds, die durch eine einheitliche Zustandsdichte ersetzt werden; (C) verstärkte Aufhellung der gesamten Halbzelle mit Auflösung der ursprünglichen dangling bond -Struktur.

ungestört regeneriert werden. Bild 6.21 zeigt ein frühes Stadium nach Abbruch der Deposition. Auch hier liegen weiterhin zahlreiche Spots (A) vor.

Aus den durch Spots betroffenenen Halbzellen bilden sich in einer unterschiedlich schnell ablaufenden Reaktionsfolge charakteristische, zunehmend heller erscheinende Oberflächen aus, bei denen offensichtlich definiertere Verhältnisse vorliegen. In Bild 6.21 sind zwei Beispiele (B, C) herausgestellt. In (B) verschmelzen die elektronischen Zustände der drei zentralen Adatome zu einem einheitlichen, geringfügig heller erscheinenden Komplex. In (C) erfolgt eine Anhebung der Helligkeit der gesamten Halbzelle, wobei die ursprünglichen Adatompositionen verschmelzen. Nach [Tos89] sind die elektronischen Veränderungen solcher Zustände auf definierte Cu-Adsorptionen zurückzuführen, welche über den Top-Positionen der *dangling bonds* der zentralen Adatome und der Restatome auftreten. In jedem Fall bleibt festzuhalten, daß die Wechselwirkung mit dem Si-Substrat insgesamt nicht sehr groß sein kann, da die (7×7) -Rekonstruktion praktisch unangetastet bleibt.

In Bild 6.21 ist hinsichtlich der Ausbildung veränderter Zellformen eine starke Präferenz der *faulted halves* im Verhältnis 5 : 1 festzustellen. Ein entsprechendes Verhalten wird auch in [Tos89, Tom96, Sim97] beschrieben. [Yas93] gibt jedoch mit 6 : 4 eine bessere Gleichverteilung an. Als Ursache ist eine höhere Depositionsgeschwindigkeit zu diskutieren, wodurch ausreichende Diffusion zum Erreichen der stabileren *faulted half*-Positionen ausgeschlossen wird.

Umwandlungsprozesse zwischen den verschiedenen Zellformen können wiederholt durch kurzzeitig auftretende helle Spots begleitet werden. Das charakteristische Endstadium der vergleichsweise hell erscheinenden Halbzelle (C) ist relativ stabil und liegt selbst bei erheblich ansteigender Bedeckung, wie in Bild 6.22 zu sehen, weiterhin in hoher Zahl vor. Ein zweiter, in den Bildern 6.20 (d - f) parallel ablaufender Prozeß ist schließlich die Bildung größerer stabiler, aber strukturloser Cluster, die sich aus anfänglichen Spots in der Regel durch Ausdehnung auf eine benachbarte Halbzelle etablieren. Hierbei sollte es sich sicherlich um größere ungeordnete Komplexe aggregierter Cu-Atome handeln.

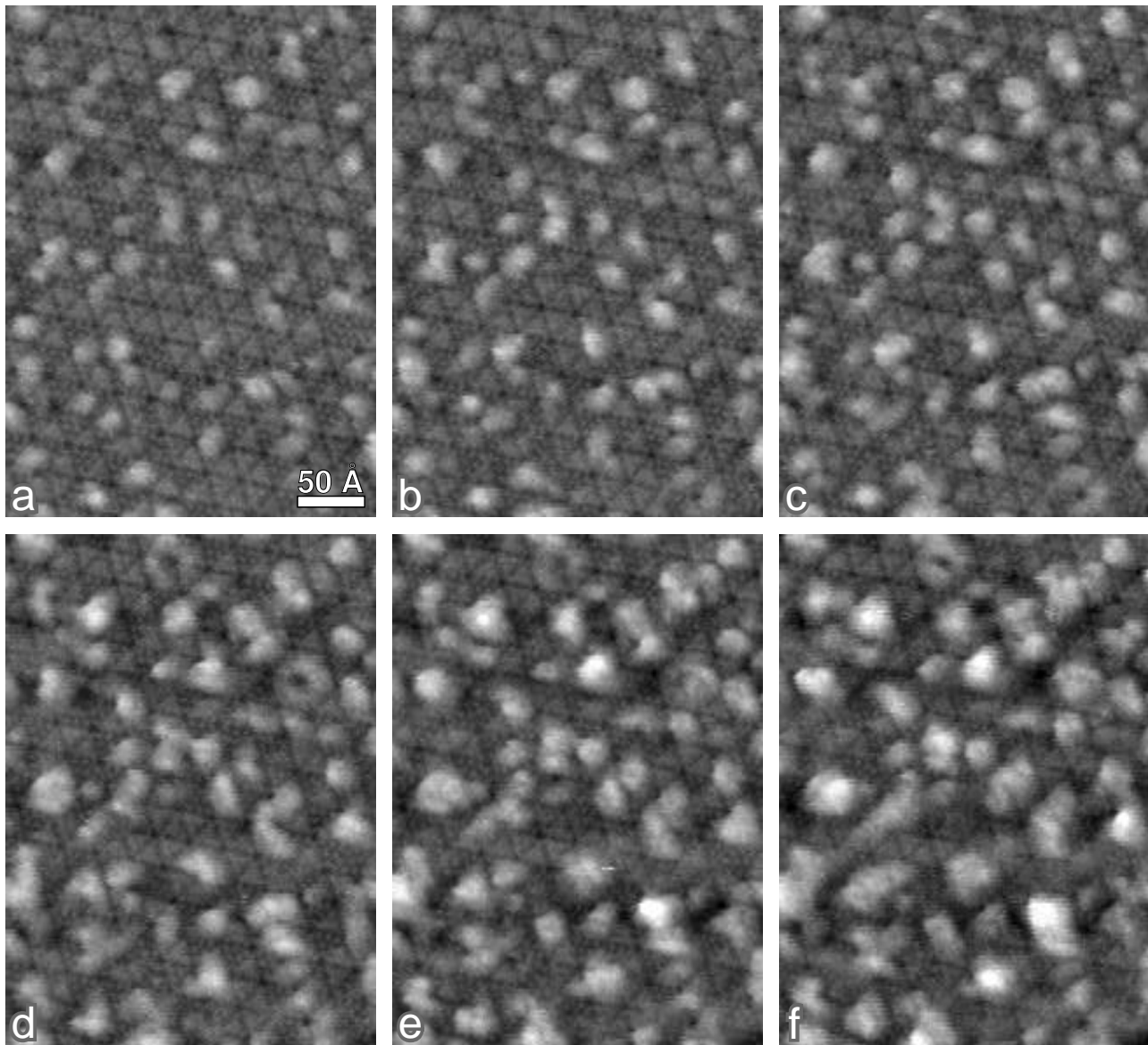


Bild 6.22: Kupferdeposition bei Raumtemperatur. Die Kupferbedeckung steigt näherungsweise von 0.5 auf 1.0 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ an. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:24 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 18; (b) 21; (c) 24; (d) 28; (e) 32; (f) 36. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 14 sec von der Oberfläche abgezogen. Gegenüber Bild 6.20 wurde ein anderer Ausschnitt und ein geringerer Grauwertkontrast gewählt.

Das weitere Wachstum ist in Bild 6.22 gezeigt. Es zeichnet sich durch fortschreitende strukturlose Anlagerung von Cu-Atomen an die zellübergreifenden Cluster-Komplexe aus. Diese zeigen ein sprunghaftes laterales Flächenwachstum, bei dem nach und nach bevorzugt solche Halbzellen überdeckt werden, die bereits eine Strukturtransformation erfahren haben. Oftmals verschmelzen benachbarte, primär getrennte Cluster. Das vertikale Wachstum variiert, in Teilbild (f) stehen die höchsten Cluster um 5 Å hervor. In den Regionen zwischen den Clustern laufen ab Teilbild (a) demgegenüber so gut wie keine Wachstumsprozesse mehr ab. Dies betrifft sowohl transformierte, hell erscheinende Halbzellen als auch solche, die bisher unverändert zurückge-

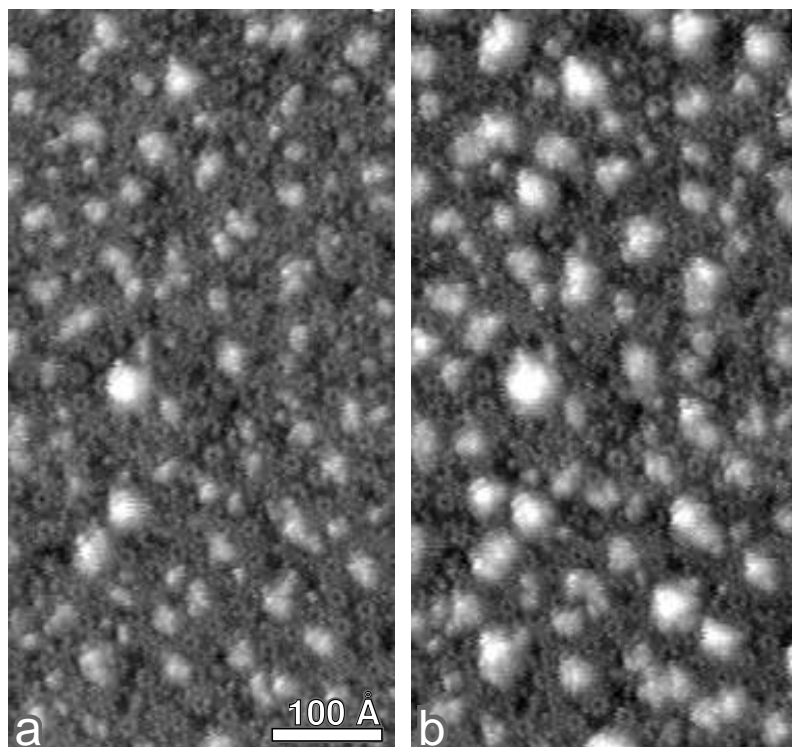


Bild 6.23: Kupferdeposition bei Raumtemperatur, aufgenommen mit niedriger Biasspannung von +0.5 V. Kupferterminierte Halbzellen weisen eine Absenkung der Zustandsdichte im Zentrum auf und erscheinen hier dunkel. Als Folge treten in den wenig bedeckten Regionen zwischen den Kupferclustern Adatomringe der *corner holes* hervor. Die Kupferbedeckungen betragen näherungsweise (a) 0.68 und (b) 0.89 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$.

blieben sind und die lokale (2×2) -Rekonstruktion weiterhin aufweisen. Namentlich unterbleibt die Bildung neuer strukturloser Cluster und das Auftreten dynamischer Spots auf unveränderten Zellen.

Übereinstimmend mit den vorliegenden STM-Daten beobachtet [Yas93] mit steigender Bedeckung eine Zunahme der Dichte dreieckiger Halbzellinseln und schließlich die Bildung irregulär geformter Cluster. Oberhalb einer Bedeckung von etwa $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Kupfer zeigt sich mit STM allgemein ein vollständiger Clusterüberzug der Oberfläche [Tos89, Sim97]. Bei $3 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Kupfer liegen weiterhin irregulär geformte Cluster mit typischen lateralen Dimensionen von 100 \AA vor [Tos89]. Bemerkenswerterweise beobachten [Sim97] an Stufenkanten die Bildung von (5×5) -Flächen bereits bei RT. Nach Überzeugung der genannten Autoren soll die höhere Mobilität und Verfügbarkeit von Si-Atomen an Stufenkanten hierfür ausschlaggebend sein. Die Meßdaten der vorliegenden Arbeit konnten eine (5×5) -Bildung an Stufenkanten jedoch in keiner Weise belegen und lassen die Aussage von [Sim97] eher fragwürdig erscheinen.

Das Erscheinungsbild Cu-terminierter Halbzellen variiert stark mit der Tunnelspannung. Die bei höheren positiven Tunnelspannungen hell erscheinenden Zellen weisen bei geringen positiven und negativen Werten von $\pm 0.5 \text{ V}$ eine Abdunkelung an den Positionen der drei zentralen Adatome auf, so daß die Adatomringe an den *corner holes* deutlich hervortreten. Auch helle Spots fehlen zu einem Großteil. Bild 6.23 zeigt zwei Teilbilder einer Sequenz, die mit geringer positiver Spannung von +0.5 V aufgenommen wurde. Auch bei höherer Bedeckung in (b) sind zwischen den Clustern *corner hole*-Ringe deutlich erkennbar.

Als bedeutendes Charakteristikum der RT-Deposition ist abschließend herauszustellen, daß die Zellstruktur der (7×7) -Rekonstruktion in der anfänglichen Depositionsphase nicht angegriffen wird. Aus STM-Sicht erscheint somit eine Interdiffusion oder gar Silizidbildung nicht

wahrscheinlich. Auch in [Tos89] wird die Bewahrung der (7×7)-Einheitszellen dahingehend interpretiert, daß die Wechselwirkung zwischen den Cu-Atomen und dem Substrat nicht groß genug ist, um Si-Bindungen innerhalb der (7×7)-Zellen zu brechen. Hinsichtlich der Anfangsphase der Cu-Deposition stehen STM-Ergebnisse damit im Widerspruch zu anderen Untersuchungsmethoden. Diese ergeben ein gegensätzliches Bild des RT-Interface und sollen kurz zusammengefaßt werden.

Photoemission zeigt gegenüber dem Cu-Volumen chemische Shifts, z.B. erfolgt eine Verschiebung des Cu-3d-Peaks zu höheren Bindungsenergien [Abb81, Rin83, Ros83]. Mit AES (*Auger Electron Spectroscopy*) wird eine Spaltung des Si-LVV-Peaks bei 92 eV beobachtet [Rin83, Ros83]. LEED verdeutlicht zunächst ein amorphes Wachstum, indem die (7×7)-Rekonstruktion bei Bedeckungen zwischen 1 und 5 ML_{Si(111)} verschwindet und sich parallel hierzu ein diffuser Hintergrund ausbildet [Rin83, Dau85, Mun89a]. In der Literatur werden diese Fakten dahingehend interpretiert, daß es zu einer Zerstörung der Si-Oberfläche kommt und ein ungeordnetes Mischen von Cu- und Si-Atomen unter Ausbildung von Cu-Si-Bindungen einsetzt. In diesem Zusammenhang wird die Bildung einer silizidähnlichen Verbindung mit durchschnittlicher Cu₃Si-Stöchiometrie kontrovers diskutiert [Ros83, Cor88, Boo95].

Erst für höhere Cu-Bedeckungen ergibt sich schließlich in der Literatur ein übereinstimmendes Bild der Filmstruktur. So wird ab 10-12 ML_{Si(111)} epitaktisches 'Lage für Lage'-Wachstum von Cu(111)-Ebenen beobachtet, die eine azimutale Verdrehung von 30° zum Substrat aufweisen [Rin83, Dau85, Tal85, Boo95]. *Zeitaufgelöste* STM-Aufnahmen [Tom96] zeigen den Beginn der Ausbildung glatter Terrassen bei etwa 5 ML_{Si(111)} und anschließend ein 'Lage für Lage'-Wachstum lokaler Terrassensysteme mit hexagonalen Umrissen. Die Orientierungen der Terrassenkanten weisen im Einklang mit der zuvor gefundenen Epitaxierelation eine 30°-Rotation in bezug auf die Symmetrierichtungen des Si-Substrates auf.

6.3 Silizidepitaxie aus der festen Phase (SPE)

Die SPE-Verhältnisse für Ausgangsbedeckungen unterhalb des (5×5)-Sättigungswertes von etwa 1.3 ML_{Si(111)} Kupfer sollen hier nur kurz beschrieben werden: Wie von den RDE-Experimenten bekannt, bilden sich Inselsysteme des (5×5)-Silizides aus. Um 200°C weisen implantierte und aufgewachsene Flächen noch irreguläre Randverläufe auf. Ab etwa 380°C erfolgt eine Ordnung der Ränder in hexagonaler Form. Allmählich beginnen sich implantierte und aufgewachsene Flächen der einzelnen Inselsysteme zu verkleinern und schließlich vollständig aufzulösen. Hierbei werden die implantierten Bereiche durch eine unrekonstruierte Substratbilage aufgefüllt. Das freigesetzte Kupfer wird an Stufenkanten eingefangen. In der Folge nimmt hier die Breite der bandartigen Silizidflächen kontinuierlich zu.

Oberhalb der Sättigungsbedeckung von etwa 1.3 ML_{Si(111)} Kupfer weisen SPE-Topographien erwartungsgemäß eine vollständige Überdeckung aus implantierten und aufgewachsenen (5×5)-Silizidflächen auf. Überschüssiges Kupfer wird wie bei der RDE in *Stranski-Krastanov*-Inseln eingebaut. Letzteres belegen SEM-Aufnahmen (*Scanning Electron Microscopy*) hoher Cu-Bedeckungen von 75 ML_{Si(111)} [Rin83]. Bild 6.24 zeigt eine Topographie, die durch Tempern von

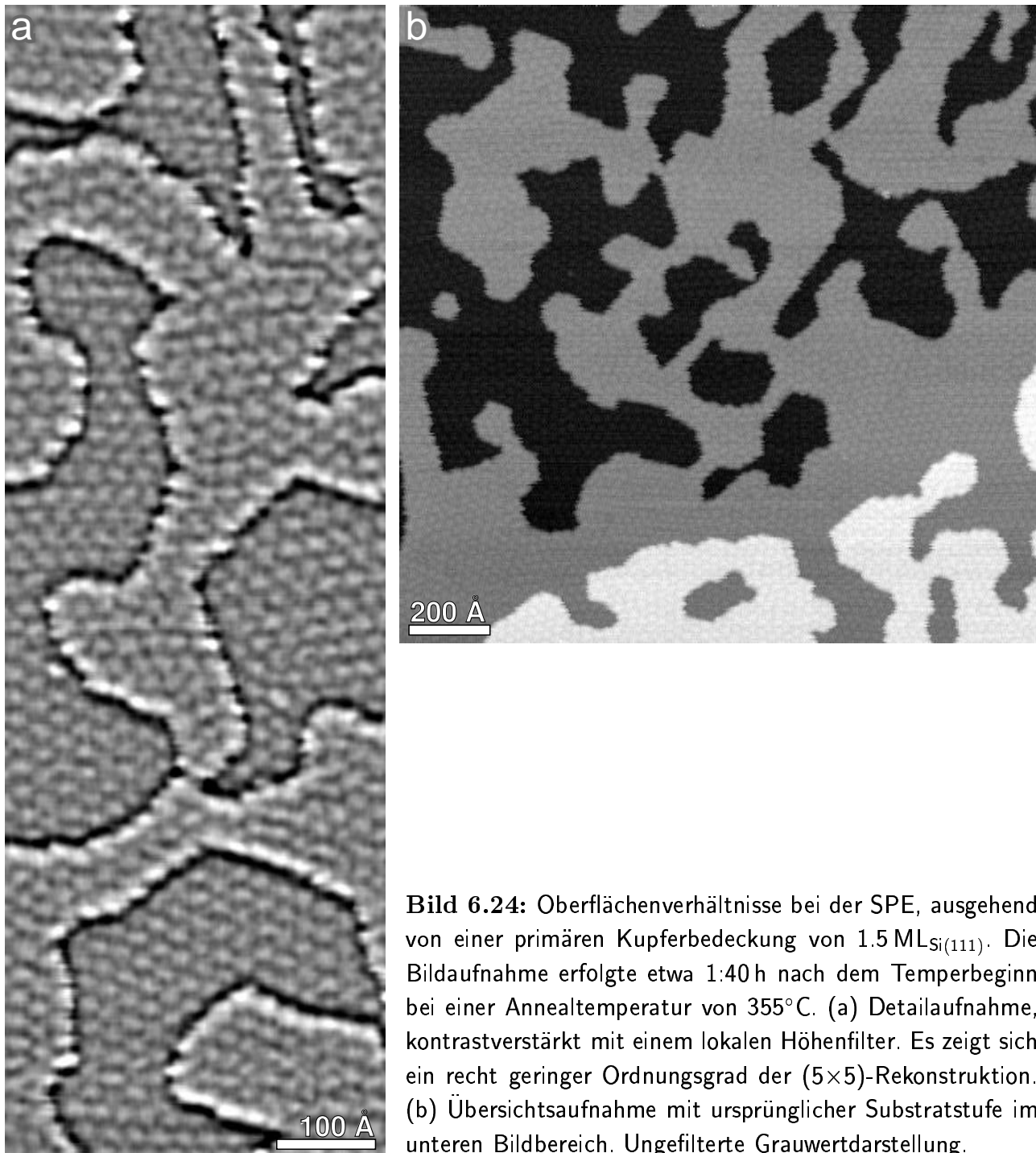


Bild 6.24: Oberflächenverhältnisse bei der SPE, ausgehend von einer primären Kupferbedeckung von $1.5 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Bildaufnahme erfolgte etwa 1:40 h nach dem Temperbeginn bei einer Annealtemperatur von 355°C . (a) Detailaufnahme, kontrastverstärkt mit einem lokalen Höhenfilter. Es zeigt sich ein recht geringer Ordnungsgrad der (5×5) -Rekonstruktion. (b) Übersichtsaufnahme mit ursprünglicher Substratstufe im unteren Bildbereich. Ungefilterte Grauwertdarstellung.

$1.5 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Kupfer auf 355°C erzeugt wurde. Die Silizidniveaus sind noch stark fragmentiert. In Teilbild (a) ist zu erkennen, daß der Ordnungsgrad der (5×5) -Rekonstruktion, verglichen mit RDE-Experimenten bei dieser Temperatur, noch keine hohe Perfektion aufweist. Es treten verzerrte Zellformen und wechselnde azimuthale Orientierungen kleiner (5×5) -Areale auf. Die Restrukturierung des in der initialen Temperphase ausgebildeten Filmes geht demnach bei 355°C noch sehr langsam vorstatten. Diese Aussage erfolgt mit Blick auf die lange Temperdauer von 1:40 h im Vorlauf auf Bild 6.24.

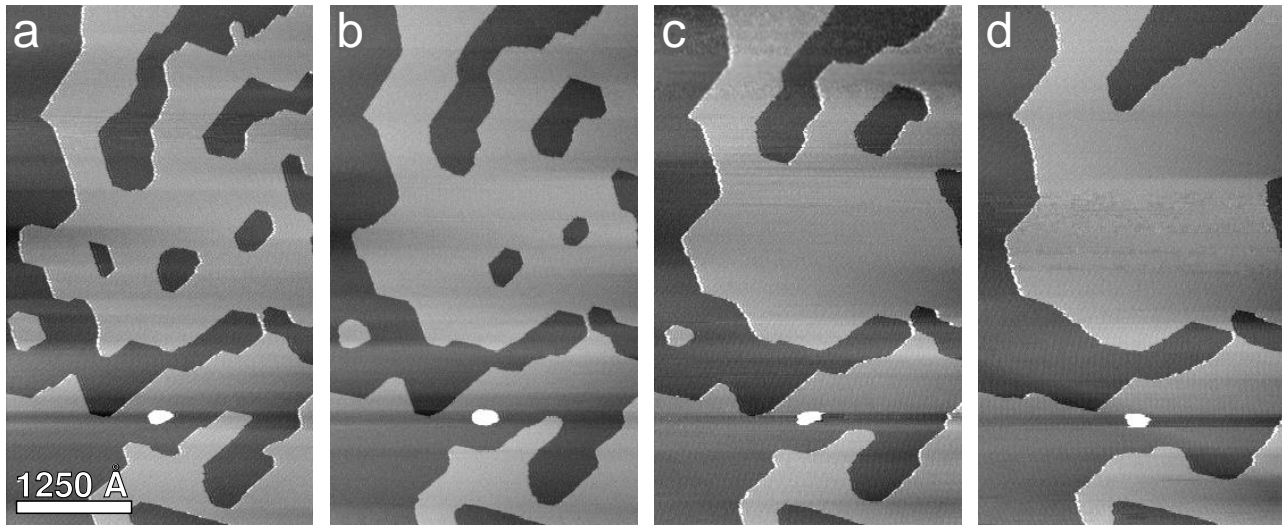


Bild 6.25: Tempern einer Kupferbedeckung von $1.5 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. Es wird eine ansteigende Temperaturrampe von 390 bis 430°C durchfahren. Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von $3:18 \text{ min}$ und Temperaturwerte sind: (a) 0 , 390°C ; (b) 6 , 408°C ; (c) 8 , 421°C ; (d) 16 , 430°C .

Durch weiteres Heraufsetzen der Temperatur können Ordnungsprozesse schließlich in zunehmendem Maße aktiviert werden. Bild 6.25 zeigt eine zeitaufgelöste Sequenz auf dem gleichen Substrat beim Durchfahren eines Temperaturintervalls von 390 bis 430°C . In Teilbild (a) haben sich bereits hexagonale Kantenverläufe ausgebildet. Im weiteren laufen die zergliederten Flächen der beiden Silizidniveaus zu immer kompakteren Bezirken zusammen. Charakteristische Prozesse aus Sicht des höheren Niveaus sind hierbei das Auflösen von Vorsprüngen und kleinen Inseln sowie das Schließen von Lochstellen. Auf der anderen Seite können Vorsprünge durch Festhalten an Defekten stabil bestehen bleiben. Als Beispiele sind in Teilbild (d) die auslaufende Spitze links oben und der Steg rechts unterhalb der Mitte anzuführen. Das untere Viertel in Bild 6.25 liegt aufgrund einer Substratstufe um 1 BL höher. Bei dem kleinen, sehr hohen und damit hell erscheinenden Cluster in der unteren Bildmitte handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine uncharakteristische Kontamination, die ursprünglich an der Stufenkante vorlag.

Die Umstrukturierung des Filmes beinhaltet eine Verbesserung der Periodizität des Oberflächengitters. Es liegen schließlich nur wohlgeordnete, annähernd perfekt azimuthal orientierte (5×5) -Domänen vor. Vergleiche hierzu auch die graphische Darstellung in Bild 6.11 (b), die die unterschiedlichen Verhältnisse für einzelne, statistisch ausgewählte Inseln bei 380 und 455°C zeigt. Diesbezüglich übereinstimmende Ergebnisse werden auch in anderen STM-Untersuchungen gefunden [Sim97].

Es ist bekannt, daß bei hohen Temperaturen ein rapides Eindiffundieren von Kupfer in das Si-Volumen stattfindet [Hal64]. Wie LEEM-Messungen gezeigt haben [Mun89a], tritt dieser Vorgang auf der Si(111)-Oberfläche bei Temperaturen oberhalb 580°C signifikant auf: Es verschwinden demnach zunächst die 3-dimensionalen Inseln und schließlich auch der 2-dimensionale (5×5) -Film, so daß eine Si(111)-(7×7)-Oberfläche zurückbleibt. Abkühlen der Probe führt umgekehrt zur Präzipitatbildung und Regeneration der (5×5) -Lage. Aufgrund der Tatsache,

daß die (5×5) -Lage bis zu hohen Temperaturen beständig ist und die Oberfläche benetzt, wird deutlich, daß es sich nicht um eine metastabile Phase handelt. Außerdem muß die Systemgröße Δ (Änderung der freien Oberflächenenergie) einen negativen Wert aufweisen, d.h. die freie Oberflächenenergie der (5×5) -Silizidlage liegt niedriger als die des Si(111)- (7×7) -Substrates.

6.4 Fazit und Ausblick

Erstmals wurde systematisch für das System Cu/Si(111)- (7×7) das Nukleationsverhalten und das Inselwachstum der CuSi- (5×5) -Phase unter RDE-Bedingungen untersucht. Neben dem von der Hochtemperaturdeposition bekannten Wachstum an Stufenkanten kommt es im unteren Temperaturbereich bis etwa 300°C bei typischen Wachstumsraten von $0.1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$ zur Ausbildung isolierter Inselssysteme auf den Substratterassen. Diese setzen sich paarweise aus einem implantierten und einem aufwachsenden Inselanteil zusammen. Das Wachstum erfolgt 2-dimensional benetzend, so daß es schließlich zur Ausbildung einer Sättigungstopographie der einlagigen (5×5) -Phase kommt. Die hohe Mobilität von Cu-Atomen macht sich allgemein in geringen Nukleationsdichten bemerkbar. Darüber hinaus können innerhalb *zeitaufgelöster* STM-Sequenzen ausgeprägte Diffusionsphänomene in Form plötzlich steigender Wachstumsraten beobachtet werden. Die nukleationstheoretische Untersuchung ergibt eine niedrige Gesamtaktivierungsenergie und läßt indirekt eine kleine Diffusionsbarriere für Cu-Atome auf der Si(111)- (7×7) -Oberfläche erkennen.

Im Anschluß auf die Sättigungstopographie der (5×5) -Lage setzt ein Wachstum 3-dimensionaler Silizidinseln andersartiger Struktur ein, so daß insgesamt ein *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus vorliegt. Aufgrund einer extrem niedrigen Nukleationsdichte konnte eine systematische STM-Untersuchung der 3-dimensionalen Kristallite bisher nicht vorgenommen werden. Es wäre wünschenswert, durch Heraufsetzen der maximalen Scan-Dimension auch diesen Inseltyp mit STM ausführlich zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang erscheint es gleichfalls sinnvoll, die Cu-Depositionsrate in erheblichem Maße zu steigern, um die Nukleationsdichte dieser Inseln deutlich zu erhöhen.

Für die (5×5) -Phase kann ein temperaturabhängiges Ordnungsphänomen beobachtet werden. Niedrige Präparationstemperaturen führen zu geringer lokaler Perfektion der (5×5) -Zellstruktur und starken azimutalen Verdrehungen ganzer (5×5) -Domänen. Durch Heraufsetzen der Wachstumstemperatur auf Werte über $250 - 300^\circ\text{C}$ wird dieses Verhalten ausgeschlossen. So liegen bei 460°C ausschließlich nahezu perfekt orientierte Domänen hoher kristalliner Ordnung vor. Im Zusammenhang mit SPE-Experimenten können die gleichen Ordnungsprozesse beobachtet werden. Allerdings laufen diese aufgrund hoher Aktivierungsenergie für die Restrukturierung signifikant erst oberhalb von 380°C ab. Eine Abhängigkeit von der azimutalen Verdrehung und damit ursächlich von der Temperatur besteht für die Zellgröße bzw. Periodenlänge und die Stöchiometrie. Innerhalb des Winkelbereiches $0 - 30^\circ$ steigt die Periodenlänge von 5.4 auf 6.8 an. Mit der Abnahme der durchschnittlichen Zellgröße aufgrund nachlassender Verdrehung verschiebt sich im Temperaturintervall $195 - 265^\circ\text{C}$ die oberflächengemittelte Stöchiometrie Cu : Si von 1.3 : 1 auf 1 : 1.

Obwohl die Stöchiometrie der (5×5)-Phase hinreichend genau bekannt ist, so bleibt die atomare Struktur weiterhin uneindeutig. Für die Zukunft sind hochauflösende STM-Untersuchungen bei diversen Biasspannungen anzustreben. Diese sollten die unter höheren Spannungsbeträgen regulär erscheinende (5×5)-Musterung miteinbeziehen. Hinsichtlich lokaler Stöchiometrieverschiebungen aufgrund möglicher Verarmungsprozesse von Cu-Atomen an den Zellgrenzen könnten auch Untersuchungen mittels Rastertunnelspektroskopie oder anderer lokaler Nachweismethoden zur Unterscheidung der Atomspezies informationsreich sein.

Die Verhältnisse des RT-Interface stellen sich widersprüchlich dar. Die mit STM beobachtete Aufrechterhaltung der (7×7)-Zellstruktur deutet im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Methoden auf das Fehlen eines *Intermixing* hin. Aufschlußreich könnten in diesem Zusammenhang Präparationsfolgen mit ansteigender Substrattemperatur bis hin zur Silizidbildungsgrenze bei etwa 120°C sein oder das Wachstum auf unrekonstruierten Si(111)-Spaltflächen.

Literatur

- [Abb81] I. Abbati, M. Grioni, *Photoemission Investigation of Si(111)-Cu Interfaces*, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 631, (1981)
- [Boo95] T. I. M. Bootsma, T. Hibma, *The Epitaxial Growth of Cu on Si(111)-(7×7): A RHEED Study*, Surf. Sci. **331-333**, 636, (1995)
- [Büs97] K. Büscher, *STM-Untersuchungen des Wachstums- und Nukleationsverhaltens der binären Platin- und Kupfer-Silizidsysteme sowie des ternären Fe/Cu-Silizidsystems auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche*, Diplomarbeit, Universität Kiel, Inst. f. Experimentalphysik, Kiel, (1997)
- [Cha85a] S. A. Chambers, G. A. Howell, T. R. Greenlee, J. H. Weaver, *Characterization of Intermixing at Metal-Semiconductor Interfaces by Angle-resolved Auger-Electron Emission: Cu/Si(111)-(7×7)*, Phys. Rev. B **31**, 6402, (1985)
- [Cha85b] S. A. Chambers, S. B. Anderson, J. H. Weaver, *Atomic Structure of the Cu/Si(111) Interface by High-Energy Core-Level Auger Electron Diffraction*, Phys. Rev. B **32**, 581, (1985)
- [Cha85c] S. A. Chambers, J. H. Weaver, *Thermally induced Structural and Compositional Modification of the Cu/Si(111)-(7×7) Interface*, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1929, (1985)
- [Cha86] S. A. Chambers, M. del Giudice, M. W. Ruckman, S. B. Anderson, J. H. Weaver, G. J. Lapeyre, *High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy as a Probe of Surface Morphology and Electronic States at Metal/Semiconductor Interfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 1595, (1986)
- [Cha90] D. D. Chambliss, T. N. Rhodin, *Electronic and Atomic Structure of the Cu/Si(111) quasi-(5×5) Overlayer*, Phys. Rev. B **42**, 1674, (1990)
- [Chu71] M. F. Chung, L. H. Jenkins, *Characteristic Energies in Secondary Electron Spectra from Si(111) Surfaces*, Surf. Sci. **26**, 649, (1971)
- [Cor88] S. H. Corn, J. L. Falconer, A. W. Czanderna, *The Copper-Silicon Interface: Composition and Interdiffusion*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 1012, (1988)

- [Dau85] E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan, J. M. Layet, *(7×7)-Si(111)-Cu Interfaces: Combined LEED, AES and EELS Measurements*, Surf. Sci. **154**, 267, (1985)
- [Dem89] J. E. Demuth, U. K. Köhler, R. J. Hamers, P. Kaplan, *Phase Separation on an Atomic Scale: The Formation of a novel Quasiperiodic 2D Structure*, Phys. Rev. Lett. **62**, 641, (1989)
- [Doa89] R. B. Doak, D. B. Nguyen, *Cu/Si(111) incommensurate (5.55×5.55) Surface Reconstruction: Helium-Beam Measurements of Diffraction and Surface Phonons*, Phys. Rev. B **40**, 1495, (1989)
- [Gra70] J. T. Grant, T. W. Haas, *Auger Electron Spectroscopy of Si*, Surf. Sci. **23**, 347, (1970)
- [Hal64] R. N. Hall, J. H. Racette, *Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon and Gallium Arsenide*, J. Appl. Phys. **35**, 379, (1964)
- [Kem87] H. Kemmann, F. Müller, H. Neddermeyer, *AES, LEED and TDS Studies of Cu on Si(111)-(7×7) and Si(100)-(2×1)*, Surf. Sci. **192**, 11, (1987)
- [Kos95] T. Koshikawa, T. Yasue, H. Tanaka, I. Sumita, Y. Kido, *Surface Structure of Cu/Si(111) at high Temperature*, Surf. Sci. **331-333**, 506, (1995)
- [Mor91] K. Mortensen, *Frustration in the Si(111) 'pseudo (5×5)' Cu Structure directly observed by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **66**, 461, (1991)
- [Mun89a] M. Mundschau, E. Bauer, W. Telieps, W. Świąch, *Initial Epitaxial Growth of Copper Silicide on Si(111) studied by Low-Energy Electron Microscopy and Photoemission Electron Microscopy*, J. Appl. Phys. **65**, 4747, (1989)
- [Mun89b] M. Mundschau, E. Bauer, W. Telieps, *In situ Studies of Epitaxial Growth in the Low Energy Electron Microscope*, Surf. Sci. **213**, 381, (1989)
- [Nic86] J. M. Nicholls, F. Salvan, B. Reihl, *Surface States of ordered Au, Ag and Cu Overlayers on Si(111) studied by Inverse Photoemission*, Phys. Rev. B **34**, 2945, (1986)
- [Rin83] F. Ringeisen, J. Derrien, E. Daugy, J. M. Layet, P. Mathiez, F. Salvan, *Formation and Properties of the Copper Silicon(111) Interface*, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 546, (1983)
- [Ros83] G. Rossi, T. Kendelewicz, I. Lindau, W. E. Spicer, *The Si(111)/Cu Interface studied with Surface Sensitive Techniques*, J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 987, (1983)
- [Sim97] R. A. Simão, C. A. Achete, H. Niehus, *Scanning Tunneling Microscopy Study of the initial Stages of Growth of Cu/Si(111): The Formation and Thermal Evolution of the quasi-'(5×5)' incommensurate Structure*, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1531, (1997)
- [Tak89] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, T. Ishitsuka, K. Akiyama, *In situ UHV Electron Microscope Study of Metal-Silicon Surfaces*, Appl. Surf. Sci. **41/42**, 337, (1989)
- [Tal85] A. Taleb-Ibrahimi, V. Mercier, C. A. Sebenne, D. Bolmont, P. Chen, *Effect of Cu Deposition on Structural and Electronic Properties of cleaved Si(111) Surfaces*, Surf. Sci. **152/153**, 1228, (1985)
- [Tom96] S. Tomimatsu, T. Hasegawa, M. Kohno, S. Hosoki, *Cu Film Growth on a Si(111) Surface studied by Scanning Tunneling Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3730, (1996)
- [Tos89] S. Tosch, H. Neddermeyer, *Nucleation of Cu on Si(111)-(7×7) and Atomic Structure of the Cu/Si(111) Interface*, Surf. Sci. **211/212**, 133, (1989)

- [Wil88] R. J. Wilson, S. Chiang, F. Salvan, *Examination of the Cu/Si(111)-(5×5) Structure by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. B **38**, 12 696, (1988)
- [Yam98] K. Yamashita, T. Yasue, T. Koshikawa, A. Ikeda, Y. Kido, *High Depth Resolution Analysis of Cu/Si(111)-(5×5)' Structure with Medium Energy Ion-Scattering*, Nucl. Instr. and Meth. B **138**, 1086, (1998)
- [Yas93] T. Yasue, T. Koshikawa, H. Tanaka, I. Sumita, *Initial Stage of Cu Growth on Si(111)-(7×7) Surface studied by Scanning Tunneling Microscopy*, Surf. Sci. **287/288**, 1025, (1993)
- [Zeg92] J. Zegenhagen, E. Fontes, F. Grey, J. R. Patel, *Microscopic Structure, Discommensurations and Tiling of Si(111)/Cu-(5×5)*, Phys. Rev. B **46**, 1860, (1992)

Kapitel 7

Platin auf Silizium(111)-(7×7)

Nach einer kurzen Einführung in Abschnitt 7.1 erfolgt die Beschreibung des Wachstums unter reaktiver Deposition (RDE). Zunächst wird in Abschnitt 7.2 der Temperaturbereich 385 - 445°C ausführlich diskutiert. Hinsichtlich der Phasenabfolge erfolgt eine Teilung in mehrere Unterabschnitte. Anschließend wird in Abschnitt 7.3 auf die Verhältnisse bei noch höherer Temperatur von 530°C eingegangen. Die Abscheidung bei RT wird in Abschnitt 7.4 beschrieben und nachfolgend in Abschnitt 7.5 die Ergebnisse einer Reinigungsbehandlung durch Hochtemperaturflashen. Das Kapitel schließt in Abschnitt 7.6 mit einem Fazit und Ausblick.

7.1 Einführung

Die Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen zum Pt/Si(111)-(7×7)-System konzentrieren sich auf die Wachstumskinetik und Strukturverhältnisse bei relativ dicken Filmen von in der Regel deutlich über 100 Å Schichtstärke, die im SPE- und RDE-Verfahren hergestellt wurden [Sin72, Wit83, Che85, Che89, Kum95, Naf97], um eine kleine Auswahl an Veröffentlichungen zu nennen. Hierbei werden die Volumenphasen Pt₂Si und PtSi in wechselnden epitaktischen Orientierungen festgestellt. Darüber hinaus wurden die Verhältnisse des RT-Interface auch für niedrige Bedeckungen von 0 - 40 Å ausführlich untersucht [Ros82, Mat84, Ros86, Mor88, Mor94, Nis95]. Über die Oberflächenverhältnisse bei niedrigen Bedeckungen und zugleich erhöhten Annealtemperaturen ist demgegenüber nur wenig bekannt, vergleiche [Nem87]. Zwar wurde im Zusammenhang mit SPE-Experimenten eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ - und $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase mit LEED identifiziert [Oka80, Yan86, Mor88], die Bedeckungsabhängigkeiten wurden aber nicht genau spezifiziert. Wegen des Fehlens von STM-Messungen sind die sich ausbildenden Topographien und Nukleationsabläufe gänzlich unklar.

Die vorliegenden STM-Untersuchungen sollen die primären Wachstumsprozesse bei der RDE erstmals erfassen und einen möglichst vollständigen Überblick über die zahlreichen sich ausbildenden Oberflächenstrukturen – $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$, $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$, $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})^*R13.9^\circ$, quasi-(3.2×3.2), (5×5)R0° – sowie deren bedeckungs- und temperaturabhängiges Auftreten geben. An dieser Stelle ist herauszustellen, daß die vier zuletzt genannten Strukturen

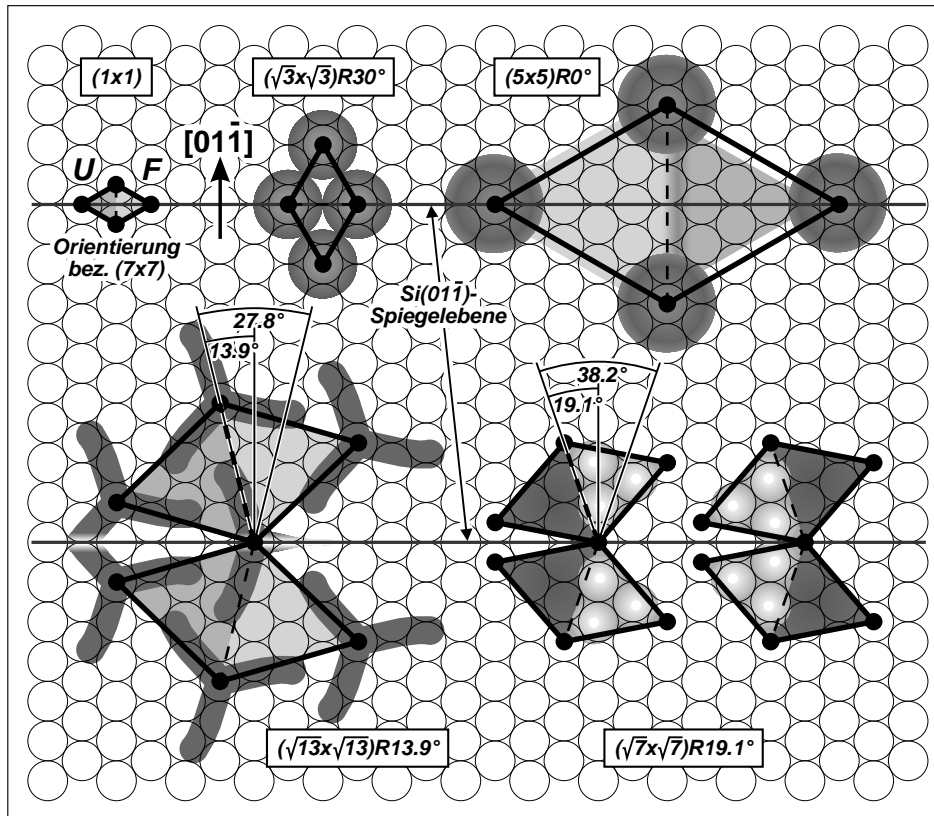


Bild 7.1: Einheitszellen von in bezug auf die Si(111)-(1×1)-Fläche kommensurablen Überstrukturen, hinterlegt mit schematischen Darstellungen der experimentell gefundenen Strukturen. Wegen der Si(011)-Spiegelebene treten für die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ - und $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Rekonstruktion jeweils zwei azimutale Orientierungen auf, gegeneinander um 27.8° bzw. 38.2° verdreht. Im letzteren Fall treten experimentell zusätzlich 180° -Rotationen auf.

– $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$, $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})^*R13.9^\circ$, quasi- (3.2×3.2) , $(5\times 5)R0^\circ$ – im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig beschrieben werden. Die Bestimmung der Zellgrößen sowie der azimutalen Verdrehungen erfolgte einerseits durch Vergleich mit der (7×7) -Startfläche, von der in der Regel STM-Bilder unmittelbar vor der *in situ* Silizidpräparation aufgenommen wurden, andererseits durch sukzessiven Abgleich der Strukturen gegeneinander, was möglich ist, wenn in einem Scan unterschiedliche Typen gleichzeitig vorliegen, vergleiche Bilder 7.14, 7.16, 7.17, 7.19, 7.21, 7.23. In beiden Fällen müssen die auszuwertenden Scans möglichst exakt entzerrt werden. Unter Ausklammerung der wenig geordneten quasi- (3.2×3.2) -Struktur decken sich die gemessenen Werte innerhalb maximaler Abweichungen von 4% mit denen der in Bild 7.1 skizzierten kommensurablen Einheitszellen. Da diese zur Si(111)-(1×1)-Periodizität kommensurablen Einheitszellen folglich mit hoher Wahrscheinlichkeit vorliegen, wird die Benennung der Phasen in hiernach idealisierter Weise vorgenommen. Hinsichtlich der experimentellen Bedingungen ist anzumerken, daß die Pt-Deposition nur mit zwei festen Bedeckungsraten erfolgte. In der Mehrzahl der Fälle betrug diese $7.3\times 10^{-3} \text{ ML}_{\text{Si}(111)}\cdot\text{min}^{-1}$. Lediglich in den Experimenten zu den Bildern 7.4, 7.8, 7.9, 7.13, 7.14, 7.22, 7.23, 7.26 (a, b) lag eine niedrigere Rate von $1.7\times 10^{-3} \text{ ML}_{\text{Si}(111)}\cdot\text{min}^{-1}$ vor.

7.2 RDE-Wachstum im Temperaturbereich 385 - 445°C

In den folgenden Unterabschnitten 7.2.1 - 7.2.4 sollen die verschiedenen Oberflächenstrukturen in der Reihenfolge ihrer Entstehung detailliert beschrieben werden. Ein kompletter Überblick

über den dynamischen Wachstumsprozeß bei einer Substrattemperatur von 385°C erfolgt anschließend in Unterabschnitt 7.2.5.

Für sehr geringe Pt-Bedeckungen treten zunächst spezifische Veränderungen der (7×7) -Struktur auf. Bild 7.2 zeigt eine zeitaufgelöste Sequenz bei fortgeführtem Annealen nach der Deposition von 0.031 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin. Auf den stapelfehlerfreien Zellenhälften liegen Reaktionszentren vor, die sich durch die Abdunkelung von 1, 2, 3 oder auch 4 Adatomen auszeichnen. Das Erscheinungsbild dieser Zustände ist im untersuchten Spannungsintervall von +3 bis -3 V recht konstant. Auf den stapelfehlerbehafteten Zellenhälften können mit geringerer Häufigkeit Ringstrukturen beobachtet werden, die bei negativer Biasspannung, wie hier bei -2 V, als helle Spots in Erscheinung treten. Die eigentliche Ringform der Ringstrukturen wird für positive Spannungswerte zwischen +1 und +2 V deutlich aufgelöst, vergleiche Bild 7.4. Es kann vermutet werden, daß es sich bei den Ringstrukturen um sog. 'Ring-Cluster' handelt, bei denen einzelne Pt-Atome Si-Plätze in der obersten Si(111)-Lage substituieren und von einem Ring aus sechs Si-Atomen in ungewöhnlicher *bridge bond*-Topologie überdeckt werden [Ben92]. Die Existenz solcher Cluster auf der Si(111)-Oberfläche ist für Platin belegt [Par95a, Par95b].

Reaktionszentren zeigen ein ausgeprägtes zeitliches Verhalten, indem die abgedunkelten Positionen innerhalb einer Halbzelle springen. Ringstrukturen erweisen sich als augenscheinlich statisch. Allerdings ergibt die genaue Auswertung der zeitaufgelösten Sequenz von Bild 7.2 zweimal geringfügige Verlagerungen innerhalb der Halbzelle, die in den Teilbildern (e, g) durch Pfeile angedeutet sind. Evtl. sitzen diese Strukturen in der (7×7) -Halbzelle grundsätzlich minimal azentrisch.

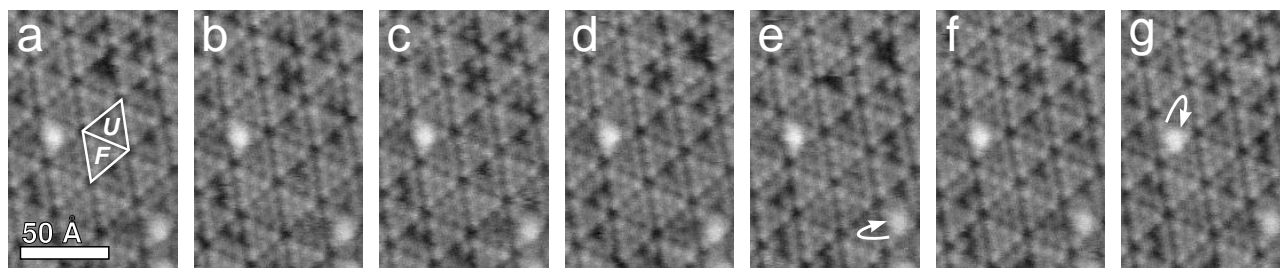


Bild 7.2: Veränderungen an der (7×7) -Struktur nach einer Platindeposition von 0.031 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ bei 445°C. Die Teilbilder wurden während des Annealens mit einer Biasspannung von -2 V im Abstand von 17 sec aufgenommen. Dunkle Reaktionszentren liegen auf den stapelfehlerfreien Halbzellen (U) vor und zeigen hohe Mobilität. Helle Spots befinden sich häufiger auf Halbzellen mit Stapelfehler (F) und weisen selten eine Verschiebung innerhalb der Halbzelle auf (Pfeile).

7.2.1 Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase

Bild 7.3 zeigt die Verhältnisse bei weiter steigender Bedeckung für eine Wachstumstemperatur von 395°C. In Teilbild (a) nehmen Reaktionszentren und Ringstrukturen auf der (7×7) -Rekonstruktion zahlenmäßig zu. Mit einem statistischen Anteil von etwa 10% treten Ringstrukturen auch auf Zellenhälften ohne Stapelfehler auf. Daneben kommt es zur Ausbildung von abgedunkelten und somit implantiert erscheinenden Bezirken, innerhalb derer die (7×7) -Periodizität

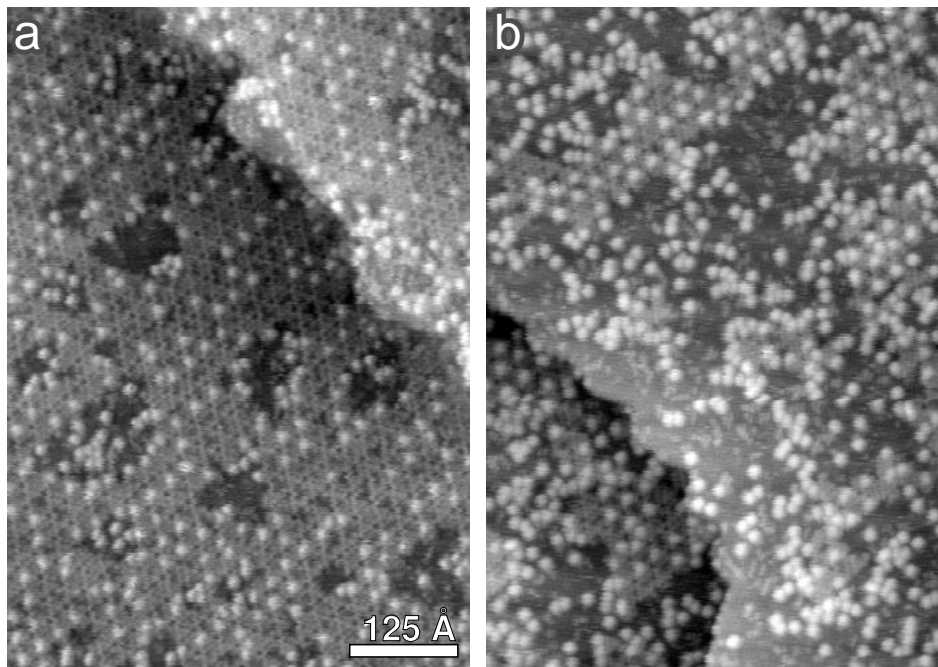


Bild 7.3: Aufzehrung der (7×7) -Rekonstruktion durch implantierte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen, verursacht durch ansteigende Platindeposition bei 395°C . Es liegt eine Gesamtbedeckung von (a) $0.086 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ und (b) $0.172 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ vor. Die Biasspannung beträgt jeweils -2 V . Die Bildaufnahme erfolgte während des Annealens.

verlorengeht. Wahrscheinlich stellen Reaktionszentren durch fortgesetzten Adatom-Verlust den Ausgangspunkt für solche Domänen dar. Die Analyse zeigt, daß die Domänen einer in Bild 7.1 skizzierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion zuzuordnen sind. Diese zeigt ein komplexes Verhalten, siehe weiter unten. Die Existenz der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion für das Pt/Si(111)-System wurde bisher nur auf der Grundlage von LEED beschrieben [Oka80, Yan86, Mor88]. In Teilbild (b) kommt es zur Ausweitung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Bezirke, innerhalb derer die als Spots erscheinenden Ringstrukturen erhalten bleiben. Die (7×7) -Rekonstruktion liegt schließlich nur noch in Form nicht zusammenhängender Inseln vor.

Bild 7.4 zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und (7×7) -Anteil sowie Ringstrukturen in größerem Maßstab in Abhängigkeit der Biasspannung. Der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Bereich erscheint im gesamten Spannungsintervall von $+2$ bis -2 V gegenüber der (7×7) -Oberfläche abgesenkt. Für einen Spannungswert von $+2 \text{ V}$ ist die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität am deutlichsten identifizierbar. In allen Teilbildern können vereinzelt kleine Spots beobachtet werden, die von der Größe und Helligkeit her mit Adatomen der (7×7) -Rekonstruktion übereinstimmen. Es liegt nahe, diese für Si-Adatome auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion anzusehen. Die Zustandsdichte der Ringstrukturen erscheint gegenüber den Si-Adatomen bei $+0.5 \text{ V}$ geringfügig abgesenkt, bei $+1 \text{ V}$ äquivalent und ab einschließlich $+1.5 \text{ V}$ zunehmend angehoben. Wie bereits zuvor angemerkt, ist die Ringform zwischen $+1$ und $+2 \text{ V}$ klar erkennbar. Für negative Spannungen geht dieses Erscheinungsbild fast vollständig verloren und es zeigt sich eher ein undifferenzierter Spot. Dieser erscheint gegenüber den Adatomen der (7×7) -Zelle bei -0.5 V nur geringfügig angehoben, ab einschließlich -1 V jedoch stark hervortretend.

Der Flächenanteil der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion korreliert für niedrigere Temperaturen um 395°C in etwa mit der Bedeckung. In Bild 7.3 (a) liegt er bei $\sim 30\%$ und bei der doppelt so hohen Bedeckung in (b) bei $\sim 68\%$. Fortgeführtes Annealen bei 395°C hat fast keinen Einfluß auf die Topographie. Für Teilbild (b), das bereits 25 min nach dem Depositionsende entstand, bedeutet

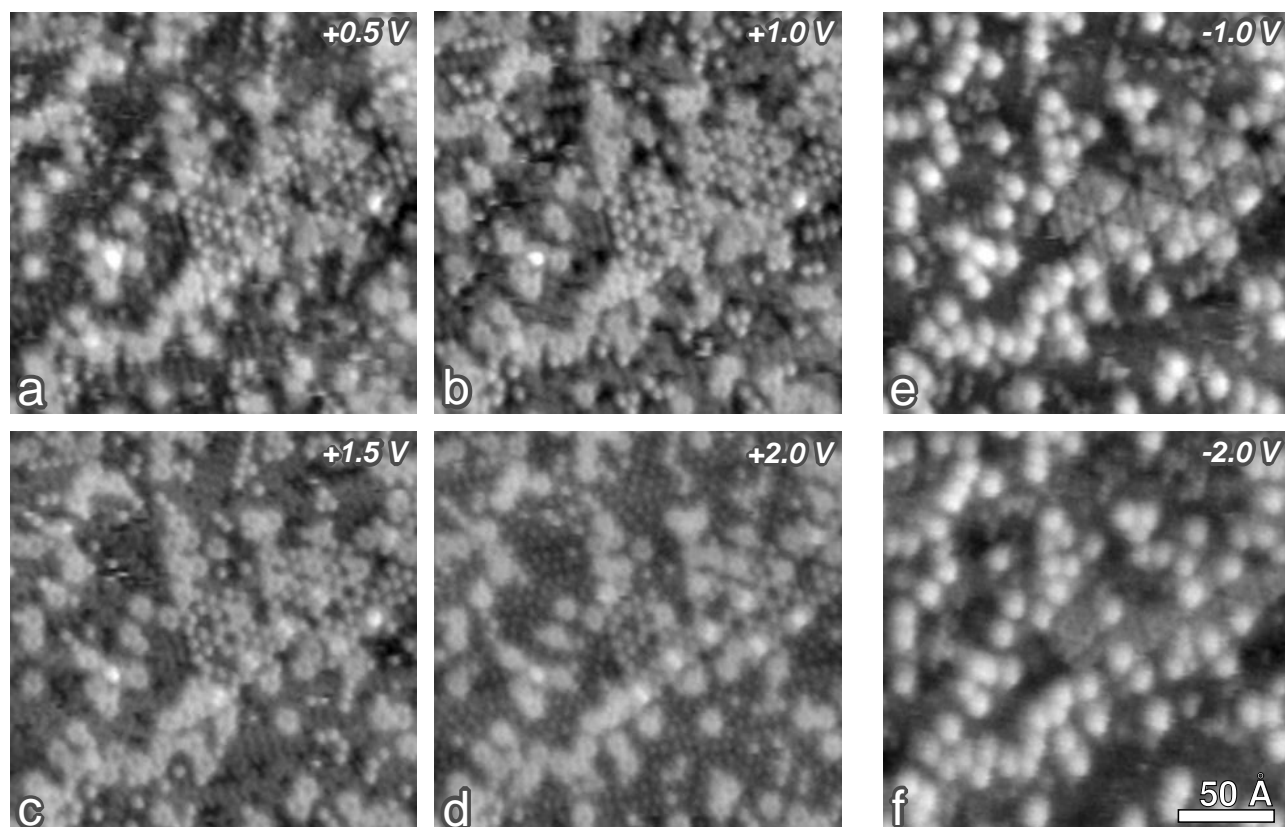


Bild 7.4: (7×7) -Rest und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Fläche mit vereinzelt Adatomsbesatz sowie Ringstrukturen bei verschiedenen Biasspannungen: (a) +0.5 V; (b) +1 V; (c) +1.5 V; (d) +2 V; (e) -1 V; (f) -2 V. Platindeposition und Bildaufnahme erfolgten bei 395°C. Innerhalb der Sequenz (a→d) betragen die Zeitabstände 66 sec.

dies, daß der ermittelte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenanteil auch nach 2 h unverändert vorliegt. Unter Vernachlässigung der Ringstrukturen ergibt sich aus der abschätzbaren Sättigungsbedeckung von etwa $0.26 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin für eine vollständige $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Termination bei 395°C eine mittlere Pt-Oberflächendichte von 12.74 Atomen pro (7×7) -Zellenfläche bzw. 0.78 Atomen pro $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Zellenfläche. In Anbetracht der geringen langreichweitigen Perfektheit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit einer hohen Zahl von Antiphasenversetzungen, siehe weiter unten, kann somit der Wert von exakt 1 Pt-Atom pro intakter $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Zelle angenommen werden.

Am oberen Ende des untersuchten Temperaturintervalls bei 445°C zeigt sich ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. Unmittelbar nach dem Depositionsende liegen die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenanteile für entsprechende Bedeckungen in der Nähe derjenigen Werte, die für 395°C ermittelt wurden. Fortgeführtes Annealen bewirkt jedoch eine Ausweitung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anteile auf Kosten der (7×7) -Rekonstruktion. Ein möglicher Erklärungsversuch liegt darin, daß Pt-Atome mit ansteigender Temperatur zunehmend Mobilität entwickeln und die nach dem Depositionsende noch vorliegenden (7×7) -Flächen immer weiter zersetzen können. Eine charakteristische Begleiterscheinung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Ausweitung ist eine Zunahme der Adatome auf den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen.

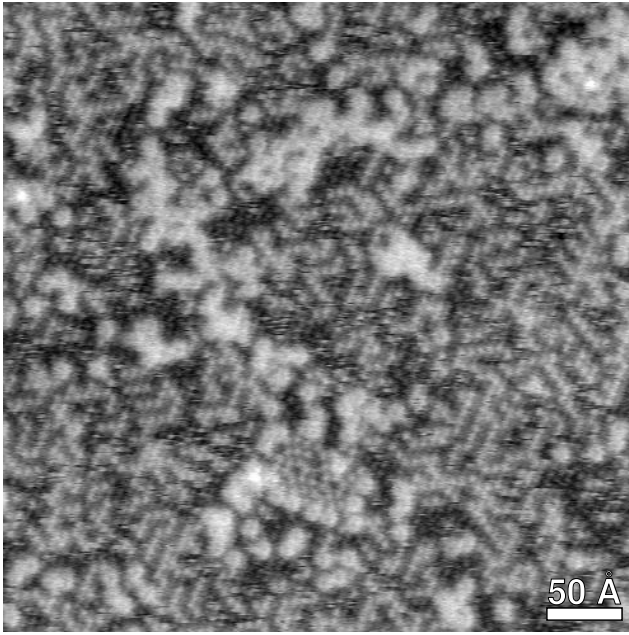


Bild 7.5: $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Fläche mit erhöhter Adatombedeckung, präpariert durch Deposition von $0.172 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin bei 445°C und 70 min Weiterannealen. Der $\text{Si}(7\times 7)$ -Restanteil beträgt, bezogen auf die Gesamtoberfläche, weniger als 1%. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Biasspannung von +2 V während des Annealens.

Bild 7.5 zeigt ein entsprechendes Beispiel. Es wurde eine zu Bild 7.3 (b) identische Pt-Bedeckung bei 445°C deponiert. Durch den fortdauernden 70-minütigen Annealprozeß bis zur Bildaufnahme hat sich der nach dem Depositionsende noch vorliegende (7×7) -Anteil von etwa 32% erheblich erniedrigt. Er liegt schließlich unterhalb von 1%. Auf der anderen Seite liegt ein starker Adatombesatz vor, der sich deutlich gegenüber den vereinzelt Adatomen bzw. Adatomketten auf den bei 395°C gewachsenen, nicht expandierenden $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen der Bilder 7.3 und 7.4 absetzt. Für Experimente bei nochmals höherer Temperatur von 530°C wird eine noch stärkere Abnahme der Pt-Oberflächendichte gegenüber 395°C ermittelt und die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen höchsten Adatombedeckungen beobachtet. In Abschnitt 7.3 wird hierauf genauer eingegangen. Eine Korrelation zwischen der Zunahme der Adatom-Oberflächendichte und der Abnahme der mittleren Pt-Oberflächendichte in der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion scheint also generell zu bestehen.

Es zeigt sich, daß die eigentliche Sättigungsbedeckung der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase, d.h. diejenige Bedeckung, bis zu der keine neuartigen Silizidstrukturen entstehen, für höhere Temperaturen von 445 oder 530°C einen zu 395°C identischen Wert von etwa $0.26 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin annimmt. Nach frühzeitiger vollständiger (7×7) -Zersetzung kommt es hier also zu einer sukzessiven Pt-Inkorporation in die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche, was bedeutet, daß Pt-freie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Zellen aufgefüllt werden. Allgemeines Phänomen hierbei ist, daß das Erreichen der Sättigung mit dem vollständigen Verlust der Adatombedeckung einhergeht, siehe Abschnitt 7.3. Adatome können offensichtlich nur auf Pt-freien $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Zellen gebunden werden.

Bild 7.6 zeigt die Sättigungstopographie bei 395°C nach Deposition von $0.257 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin. Erwartungsgemäß ist die vollständige Aufzehrung der (7×7) -Rekonstruktion festzustellen, und es liegt eine geschlossene $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche ohne Adatombesatz vor. Die anfänglich auf der (7×7) -Rekonstruktion gebildeten Ringstrukturen existieren weiterhin. Charakteristischerweise haben sich 1 BL und selten 2 BL hohe Inseln auf den Terrassen und entsprechende 1 BL hohe, an Stufenkanten angewachsene Inselstreifen ausgebildet, die alle die gleiche $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$

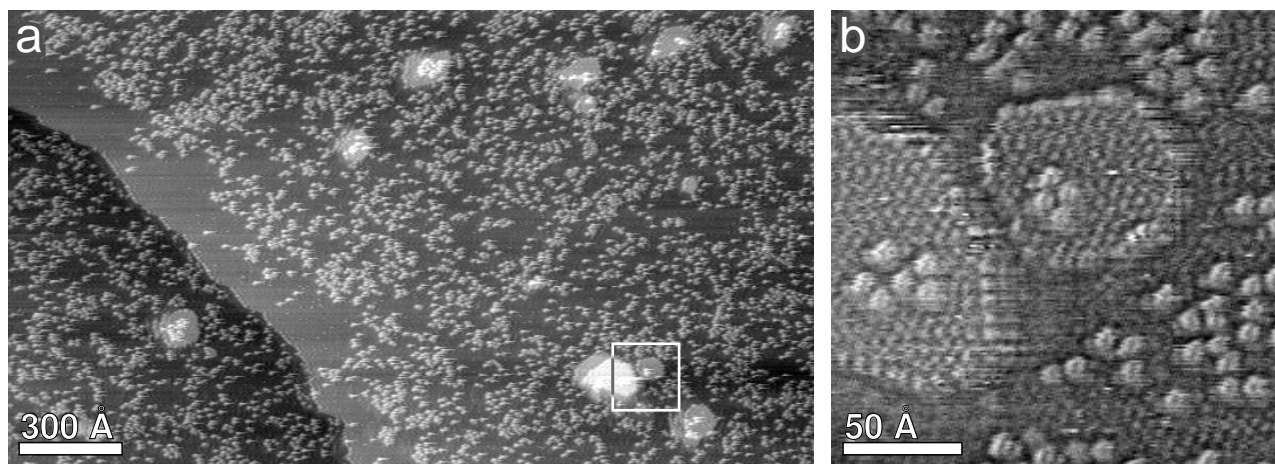


Bild 7.6: Vorstehende $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln auf der Terrasse und an Stufenkanten angewachsene $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Streifen nach der Platindeposition von $0.257 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ bei 395°C . (a) Übersichtsaufnahme; (b) Detailausschnitt mit unterschiedlich hohen Inseln, kontrastverstärkt mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter. Die Biasspannung beträgt in beiden Teilbildern -1.5 V . Die Bildaufnahme erfolgte während des Annealens.

$R30^\circ$ -Struktur aufweisen, wie die Großaufnahmen in den Bildern 7.6 (b) und 7.7 belegen. Die neuen Flächen weisen einen fehlenden oder zumindest stark erniedrigten Besatz durch Ringstrukturen auf und lassen so die sekundäre Nachbildung erkennen.

Aus Bild 7.7 geht klar hervor, daß Defekte bzw. ein vertikaler Versatz an der Grenzlinie zur ursprünglichen Stufenkante nicht auftreten. Die Grenze verläuft etwa parallel zur neuen Kante auf Höhe des zentralen Ringstrukturpaares in der oberen Bildhälfte. Wegen der Unwahrscheinlichkeit einer zum $\text{Si}(111)$ -Substrat identischen Schichtstärke kann hieraus gefolgert werden, daß die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und damit die Pt-Verteilung nur als einlagige Schicht auf der zweitobersten Bilage des $\text{Si}(111)$ -Substrates vorliegt und daß das Aufwachsen der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln und -Streifen eine Rückbildung des unterliegenden Si-Substrates bedeutet. In die-

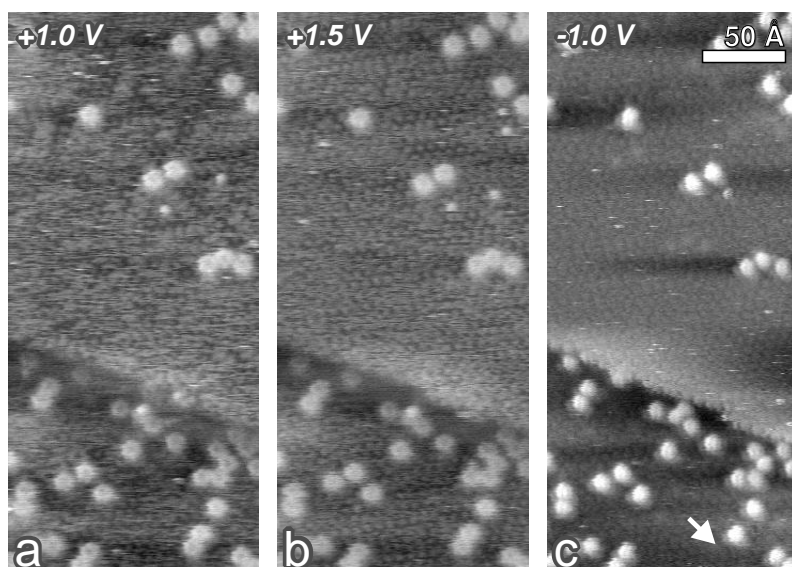


Bild 7.7: $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Fläche ohne Adatombedeckung sowie weiterbestehende Ringstrukturen nach der Deposition von $0.257 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin bei 395°C . Die Bildaufnahme erfolgte bei fortgeführtem Annealen. Biasspannungen und Aufnahmezeitpunkte nach Depositionsende sind: (a) $+1 \text{ V}$, 61 min; (b) $+1.5 \text{ V}$, 62 min; (c) -1 V , 76 min. In Teilbild (c) ist die Auflösung einer einzelnen Ringstruktur markiert (Pfeil).

sem Zusammenhang ist die Annahme einer nur 2-dimensional bestehenden Oberflächenphase gerechtfertigt.

Inseln und angewachsene Streifen machen im Sättigungsfall bei 395°C einen Oberflächenanteil von etwa 10% aus. Wegen der bezogen auf das Si-Volumen etwa 4% höheren Si-Dichte in der anfänglich zugrunde liegenden (7×7)-Oberfläche, siehe Abschnitt 3.1.1, ergibt sich hieraus eine gegenüber der idealen Si(111)-Struktur um etwa 6% erniedrigte Si-Dichte in der obersten Bilage, was einer mittleren Si-Oberflächendichte von 5.64 Si-Atomen pro $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle entspricht. Die Schichten jenseits der obersten Bilage sollen bei dieser Betrachtung, wie zuvor angemerkt, unverändert dem Si(111)-Substrat zugerechnet und bestehende Ringstrukturen vernachlässigt werden. In Anbetracht der geringen Perfektheit der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur kann somit die Zahl von exakt 6 Si-Atomen pro intakter $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Zelle angenommen werden. Mit dem bereits ermittelten Wert für Platin ergibt sich im Sättigungsfall für die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur der obersten Bilage eine Stöchiometrie Pt : Si von 1 : 6.

Bei Temperaturen von 445°C nimmt die Dichte der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln sichtbar ab, vergleiche Bild 7.12 (a). Im Gegenzug steigt die mittlere Inselfläche entsprechend an. Bild 7.12 (c) zeigt eine derartige, 1 BL hohe Insel in größerem Maßstab. Die Inselränder weisen orientierte Stufenkanten in den Richtungen $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$ und $[0\bar{1}\bar{1}]$ auf. Während die $[0\bar{1}\bar{1}]$ - und $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Stufen mit den Zellenrändern der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion übereinstimmen, so zeigen die $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufen, die mit den Rändern stapelfehlerfreier (7×7)-Halbzellen zusammenfallen, die Wechselwirkung mit dem unterliegenden Si(111)-Substrat an. Die $[0\bar{1}\bar{1}]$ - und $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Stufen fallen gegenüber den strukturlosen $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufen durch ein Punktmuster auf. Der Abstand entspricht mit 13.3 Å der doppelten Länge des $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Zellenrandes und deutet so auf Dimerbindungen der randständigen Si-Atome hin. Da beide Kantenorientierungen, $[0\bar{1}\bar{1}]$ und $[0\bar{1}\bar{1}]$, auftreten und zudem gleichwertig erscheinen, kann im Gegensatz zum Substrat von einer sechszähligen Symmetrie bezogen auf die gesamte $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Lage ausgegangen werden.

Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche weist eine starke Frakturierung in kleine Domänen auf, die sich durch Antiphasengrenzen voneinander abtrennen (Antiphasennetzwerk). In LEED-Messungen [Oka80] zeigen sich Verbreiterungen bei Reflexen gebrochener Ordnung, was bereits zuvor als Folge geringer Domänengröße unterhalb der Kohärenzlänge interpretiert wurde. Das Erscheinungsbild der Antiphasengrenzen in STM-Aufnahmen hängt in ausgeprägter Weise von der Biasspannung ab. Bild 7.8 zeigt hochaufgelöste Ausschnitte der adatomfreien Fläche, die mit verschiedenen positiven Biasspannungen bei RT aufgenommen wurden. Für Spannungswerte von +3 V (c) und +2.5 V setzen sich die Grenzen als abgedunkelte Linien zwischen den einzelnen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen ab. Um +2 V läßt die Abdunkelung der Linien nach und die Struktur erscheint auf Übersichtsaufnahmen homogen. Bei +1.5 V (b) und +1 V (a) treten die Antiphasengrenzen schließlich in der Helligkeit hervor. Jeweils zwei gegenüberstehende $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Randpositionen verschmelzen hierbei unter Ausbildung eines hellen Komplexes. Insgesamt ergibt sich der Eindruck eines segmentierten hellen Bandes. Das Maß der Aufhellung hängt insbesondere bei +1.5 V empfindlich von den Verhältnissen an der Tunnelspitze ab. Gewöhnlich zeigt sich gegenüber +1 V eine schwächere Aufhellung, die derjenigen in der unteren Hälfte von (b) entspricht, vergleiche hierzu auch Bild 7.9. Gelegentlich kommt jedoch auch ein starker Kontrast zustande, wie in der oberen Hälfte von (b) vor der Rücktransformation der

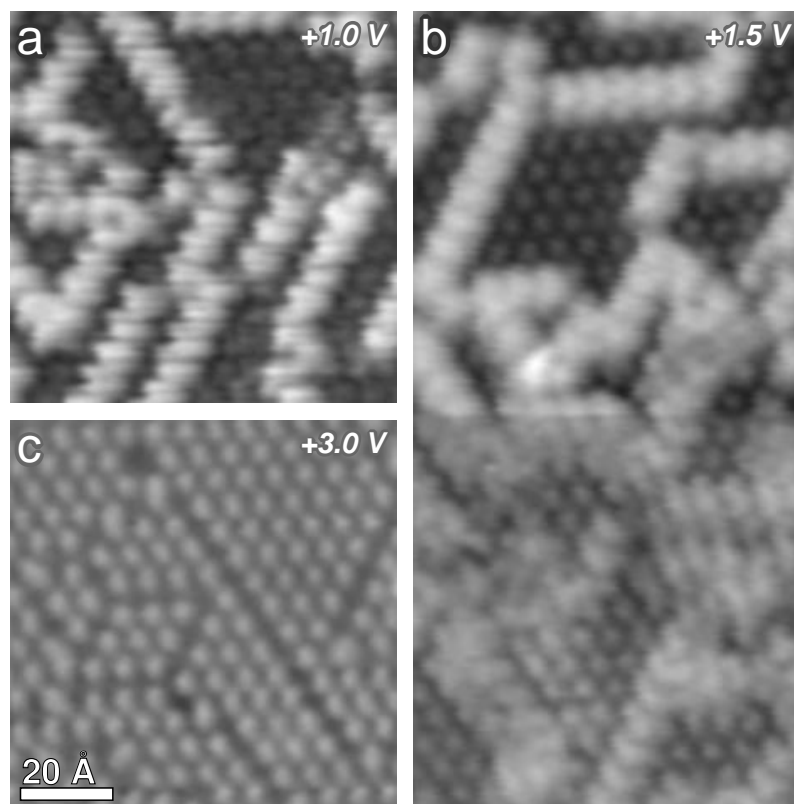


Bild 7.8: Oberflächenstruktur der unbedeckten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion in hoher Auflösung, aufgenommen bei RT mit verschiedenen positiven Biasspannungen: (a) +1 V; (b) +1.5 V; (c) +3 V. Die Ausschnitte zeigen unterschiedliche Regionen der Oberfläche. In (b) erfolgte auf halber Höhe eine Transformation der Tunnelspitze, die bei der vorliegenden Spannung von +1.5 V einen erheblichen Einfluß auf die Intensität der Antiphasengrenzen hat. Der untere, kontrastschwächere Sektor entspricht dem Standardbild, wie es sich meistens bei dieser Spannung zeigt. Die Präparation erfolgte bei 530°C.

Tunnelspitze zu sehen ist. Für kleine Spannungswerte um +0.5 V geht die Helligkeit der Bänder schließlich wieder deutlich zurück, und es zeichnen sich schwach abgedunkelte Säume ab. Für negative Biasspannungen im Intervall -0.5 bis -3 V ergibt sich ein kontrastschwaches Bild der Oberfläche, das dem bei +2 V ähnelt.

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Antiphasennetzwerk, siehe Bild 7.14 (a, b), und Adatome auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion liegen nach dem Abkühlen auf RT statisch vor. Beim Annealen erfolgt zunächst eine Mobilisierung des Antiphasennetzwerkes, später ab 350°C allmählich auch der Adatome. Bild 7.9 veranschaulicht die Mobilität des Antiphasennetzwerkes bei einer Annealtemperatur von 360°C. Zusätzlich wird die Spannungsabhängigkeit nochmals herausgestellt. In Bild 7.4 liegt bei 395°C als Grundmuster das gleiche spannungsabhängige und zeitlich veränderliche Antipha-

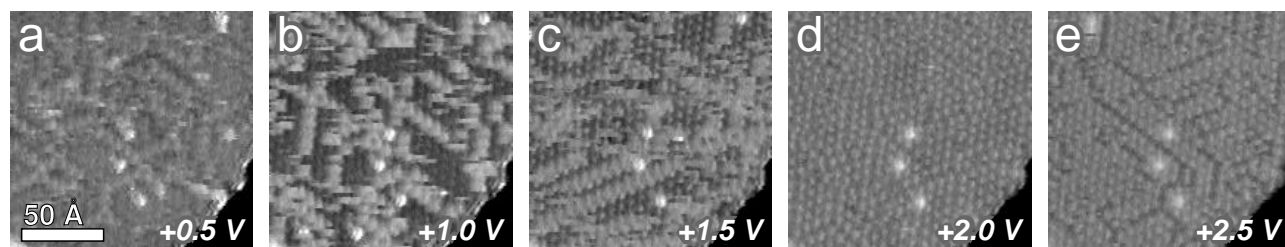


Bild 7.9: Oberflächenstruktur der unbedeckten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion während des Annealens bei 360°C, aufgenommen mit verschiedenen positiven Biasspannungen: (a) +0.5 V; (b) +1 V; (c) +1.5 V; (d) +2 V; (e) +2.5 V. Das Erscheinungsbild der Domänenstruktur gleicht demjenigen bei RT. Es zeigen sich aber dynamische Umgruppierungen der Antiphasengrenzen im Verlauf der im Abstand von 28sec aufgenommenen Teilbilder. Die Präparation erfolgte bei 530°C.

sennetzwerk in den $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Bezirken zugrunde. Die vereinzelt vorkommenden Adatome zeigen hier auf der Zeitskala von Minuten eine ausgeprägte Mobilität. Auffälligerweise werden des öfteren Kettentopologien ausgebildet, vergleiche auch Bild 7.5.

Aus Bild 7.9 geht hervor, daß Adatome einen stabilisierenden Effekt auf die Dynamik des Antiphasennetzwerkes haben. Indem sie eine geringere Mobilität aufweisen und nur im Zentrum von $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen vorliegen, führen Adatome zu einem lokalen *pinning* der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion. Neben einer geringfügig höheren Temperatur stellt der Stabilisierungsverlust bei Adatomangel möglicherweise einen Grund dafür dar, daß bei 395°C auf der fast vollständig adatomfreien Oberfläche in Bild 7.7 gegenüber Bild 7.4 keine zeitliche Auflösung des Antiphasennetzwerkes mehr erreicht wird, wenngleich sich die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion weiterhin andeutet. Bei Temperaturen von 445 und 530°C ist auf adatomfreien $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen schließlich überhaupt keine Auflösung mehr erzielbar, siehe auch Abschnitt 7.3, was Ursache eines weiteren Anstiegs der Wechselfrequenz sein sollte.

Abgesehen von den zuvor beschriebenen minimalen Verschiebungen innerhalb einer (7×7) -Halbzelle weisen Ringstrukturen bis 445°C weder auf (7×7) - noch auf $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen Mobilität auf. Bei fortgesetztem Annealen kann gelegentlich die Neuentstehung von Ringstrukturen beobachtet werden. Insbesondere auf gesättigten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen kommt es aber zu einer Verlustrate durch sukzessive Auflösungen. Für 395°C ist in Bild 7.7 ein entsprechender Prozeß festgehalten (Pfeil), und Bild 7.13 läßt von (a) nach (b) die Abnahme der Ringstrukturen auf großer Längenskala erkennen. Die Zerfallsrate korreliert auf den gesättigten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen stark mit der Annealtemperatur. Während bei 320°C auch nach 8 h noch ein dichter Besatz vorliegt, so führt das Weiterannealen bei 445°C bereits nach etwa 1 h zu einem vollständigen Verlust aller Ringstrukturen. Auf der anderen Seite können Ringstrukturen auch bei 530°C unbegrenzt existieren, solange unzerstörte (7×7) -Domänen vorliegen. Der Fortbestand der Struktur ist demnach von der Verfügbarkeit überschüssiger Si-Atome abhängig. Für 530°C ergibt sich innerhalb von $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen der Eindruck einer hohen Mobilität, siehe Abschnitt 7.3. Es ist unklar, ob es sich um echte Mobilität oder nur um kontinuierliche Zerfalls- und Entstehungsprozesse handelt, wobei letztere durch den Si-Überschuß induziert werden.

7.2.2 Die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Phase

Jenseits der Sättigungsbedeckung von etwa $0.26 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin für die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase entstehen auf der Oberfläche Keime mit neuartiger Struktur. Diese weisen eine in der Literatur bisher nicht beschriebene $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Rekonstruktion auf, die in Bild 7.10 für verschiedene Biasspannungen gezeigt ist. Die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Einheitszelle bildet ein dreizähliges Stern-Element aus, das in Abhängigkeit der Biasspannung geringfügig variiert. Die unbesetzten Zustände ergeben durchweg ein kontraststärkeres Bild. Aufgrund der azimuthalen Verkipfung zur Si(111)-Oberfläche treten zwei mögliche Orientierungen des Oberflächennetzes auf, die im doppelten Winkel von 27.8° zueinander stehen, siehe Bilder 7.16 (a) und 7.1. Für jede Orientierung wird nur eine mögliche Ausrichtung des Stern-Elementes gefunden, so daß die Wechselwirkung mit dem Substrat die dreizählige Symmetrie der Si(111)-Bilge miteinschließt

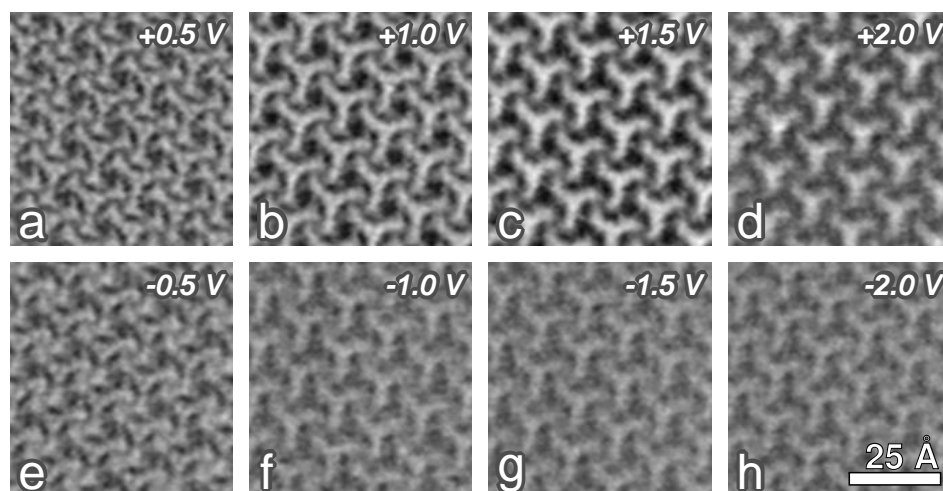


Bild 7.10: $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Rekonstruktion bei positiven und negativen Biasspannungen, aufgenommen bei 445°C: (a) +0.5 V; (b) +1 V; (c) +1.5 V; (d) +2 V; (e) -0.5 V; (f) -1 V; (g) -1.5 V; (h) -2 V.

und nicht auf die hexagonale Symmetrie der obersten Si(111)-Monolage beschränkt ist.

In den Übersichtsaufnahmen der bei 445°C präparierten Oberflächen, siehe Bilder 7.12 (a, b), setzen sich $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Flächen nur durch einen geringfügig helleren Grauwert gegenüber den $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Flächen ab. Daneben existieren weiterhin sehr hell erscheinende $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Inseln. Das flächengemittelte $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Höheniveau gegenüber der adatomfreien $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Oberfläche schwankt im Spannungsintervall von +3 bis -2 V zwischen +0.13 und +0.47 BL, wobei um +2 V der geringste Wert angenommen wird, siehe Bild 7.11. Im weiteren wird hinsichtlich der vertikalen Ausdehnung wiederum ein Fußpunkt auf der zweitobersten

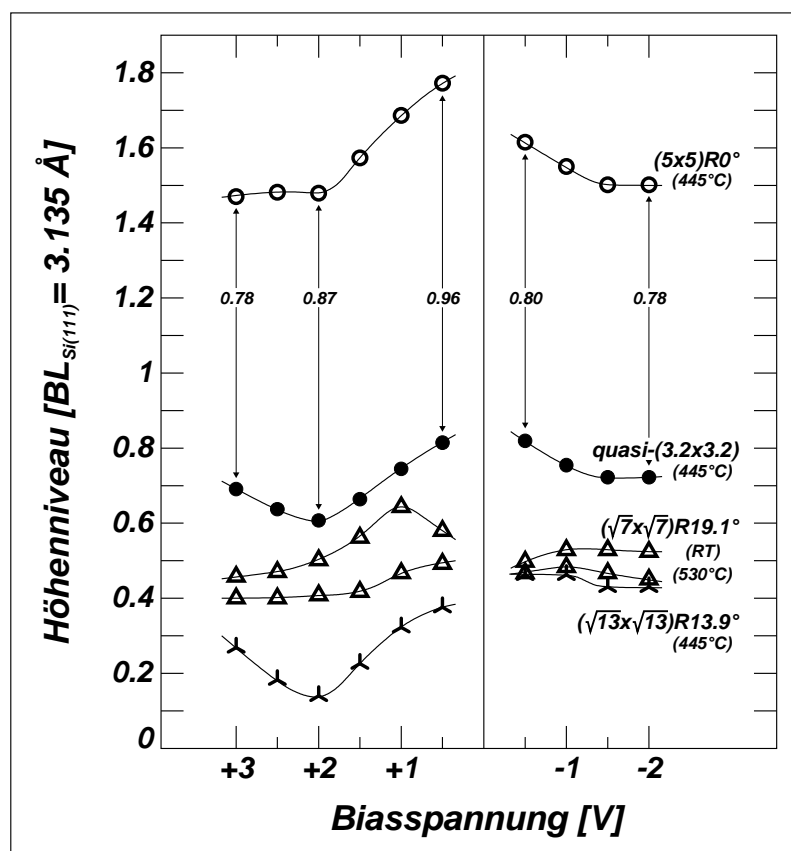


Bild 7.11: Höhenniveaus verschiedener Silizidstrukturen in Abhängigkeit von der Biasspannung. Die Werte beziehen sich auf die adatomfreie $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Oberfläche und ergeben sich aus der Mittelung über größere Areale. Für die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-, quasi-(3.2×3.2)- und hierauf aufgestockte (5×5)R0°-Rekonstruktion erfolgte die Messung bei 445°C, für die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ R19.1°-Rekonstruktion bei 530°C und RT. Im letzten Fall wurden die hell erscheinenden $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Antiphasengrenzen bei +1 und +1.5 V aus der Mittelung herausgenommen.

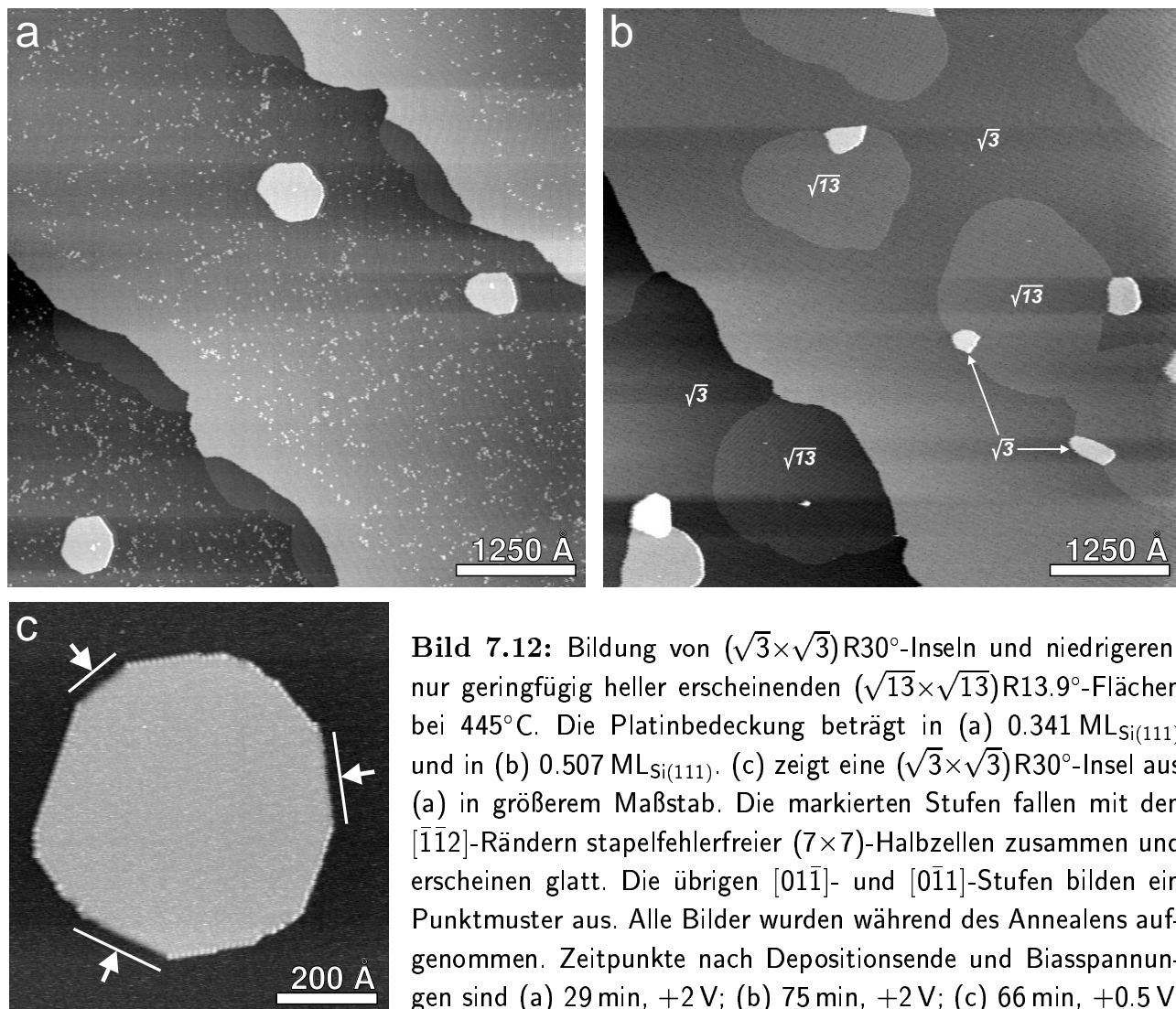


Bild 7.12: Bildung von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln und niedrigeren, nur geringfügig heller erscheinenden $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen bei 445°C . Die Platinbedeckung beträgt in (a) $0.341 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ und in (b) $0.507 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$. (c) zeigt eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Insel aus (a) in größerem Maßstab. Die markierten Stufen fallen mit den $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Rändern stapelfehlerfreier (7×7) -Halbzellen zusammen und erscheinen glatt. Die übrigen $[01\bar{1}]$ - und $[0\bar{1}1]$ -Stufen bilden ein Punktmuster aus. Alle Bilder wurden während des Annealens aufgenommen. Zeitpunkte nach Depositionsende und Biasspannungen sind (a) 29 min, +2 V; (b) 75 min, +2 V; (c) 66 min, +0.5 V.

Bilage des Si(111)-Substrates angenommen. In Bild 7.12 (a) sind $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Keime auf dem unteren Niveau an Stufenkanten nukleiert und haben aufgrund benetzenden Wachstums zunächst längliche Inselformen ausgebildet. Mit zunehmender Pt-Bedeckung in Teilbild (b) erfolgt das Wachstum schließlich ungerichtet 2-dimensional. Es liegen jetzt gerundete bis kreisartige Umrißformen vor. Aus dieser Aufnahme wird des weiteren deutlich, daß die Nukleation auch an $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln erfolgen kann, so daß $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen häufig auch im Zentrum von Terrassen auftreten.

Aus der Zunahme des $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächenanteils von etwa 18% in den Messungen zu Bild 7.12 (b) gegenüber (a) ergibt sich zusammen mit dem Bedeckungsanstieg von $0.166 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ eine Pt-Oberflächendichte von etwa $1.18 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ in der $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Struktur. Daraus resultiert eine Anzahl von rund 15 Pt-Atomen in der $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Einheitszelle. Die Si-Bilanz kann beim Wachstum der $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen als annähernd ausgeglichen angesehen werden, wenn von einer Tendenz zur Auflösung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln und zum Eindringen an Stufenkanten abgesehen wird. Somit beträgt die Si-Oberflächendichte in der obersten Bilage ähnlich wie bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion etwa $1.88 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$, was ei-

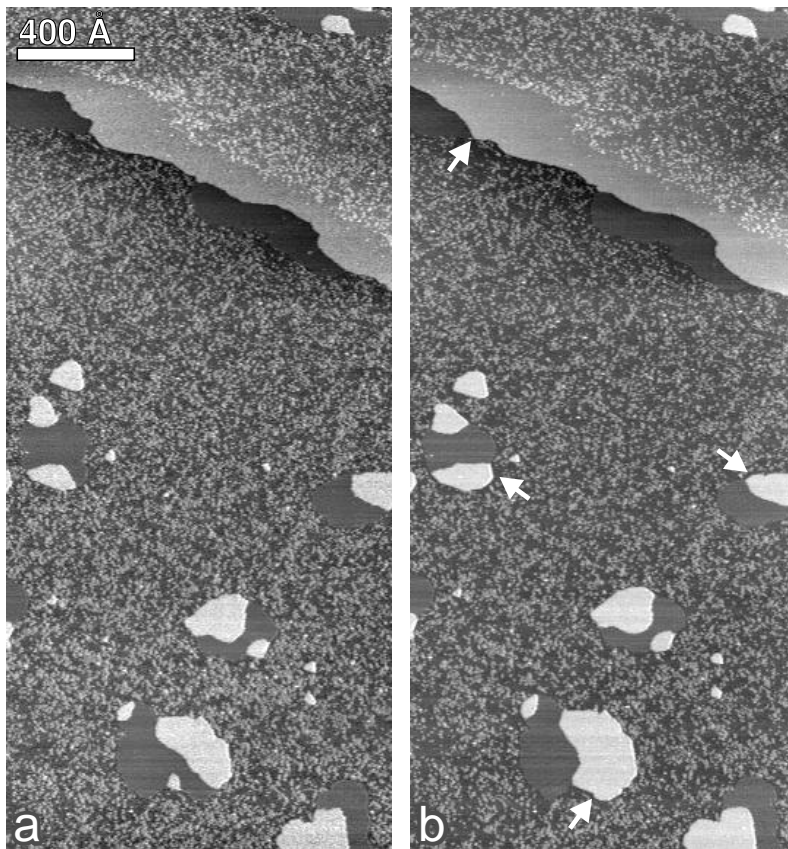


Bild 7.13: Dynamische Prozesse nach Ende der Platindeposition, jedoch Fortführung des Annealens: Es zeigt sich eine Ausdehnung der aufwachsenden $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Lage bei einzelnen Inseln und an der Stufenkante, siehe Pfeile. Zeitpunkte nach dem Depositionsende und Biasspannungen sind (a) 110 min, +1 V; (b) 170 min, +1.5 V. Die Probenpräparation erfolgte durch Deposition von etwa 0.4 ML_{Si(111)} Platin bei 395°C.

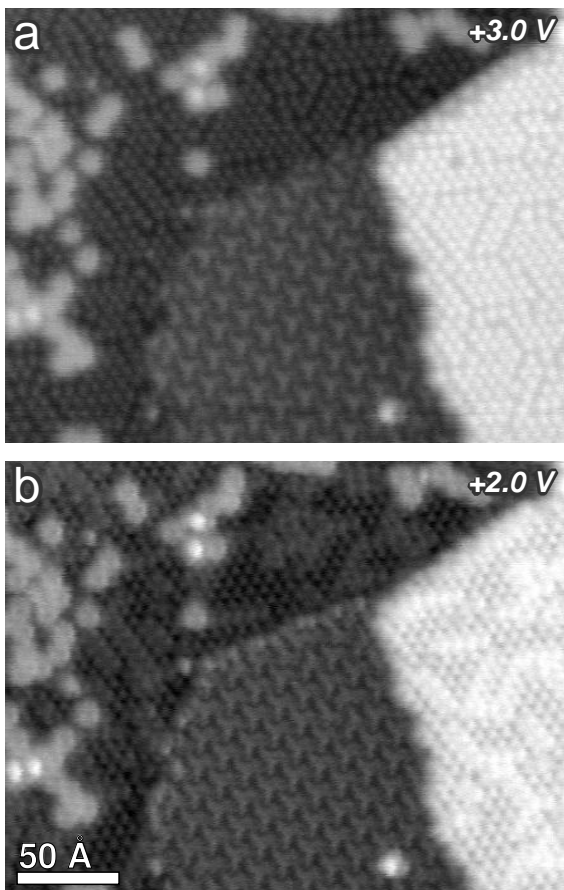
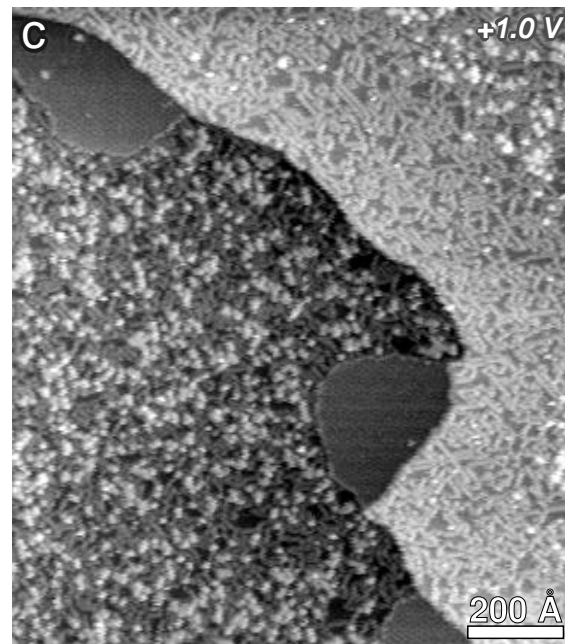


Bild 7.14: Detailbilder von $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen, aufgenommen bei RT mit verschiedenen positiven Biasspannungen: (a) +3 V; (b) +2 V; (c) +1 V. Die Probenpräparation erfolgte gemäß Bild 7.13 durch Deposition von etwa 0.4 ML_{Si(111)} Platin bei 395°C.



ner Anzahl von rund 24 Si-Atomen pro $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Einheitszelle entspricht.

Bild 7.13 zeigt eine Oberfläche nach der Deposition bei 395°C . Auch hier treten $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen um $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln herum und an Stufenkanten auf. Es wird deutlich, daß der weiterhin vorliegende, hohe Besatz durch Ringstrukturen die Ausbreitung der $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen nicht behindert hat. Im Gegensatz zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase wird während des Wachstums jedoch gleichzeitig die Auflösung der Ringstrukturen erzwungen. Wie der Vergleich der beiden Teilbilder zeigt, hat fortgeführtes Annealen einen erkennbaren Effekt auf die Oberflächentopographie. Es ergeben sich Vergrößerungen mehrerer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln und eine Vorverlagerung der Stufenkante, jeweils durch Pfeile markiert. Der hierfür erforderliche Si-Bedarf wird möglicherweise durch die Auflösung von Ringstrukturen im Laufe des Annealprozesses gedeckt, wie die geringfügige Spot-Abnahme auf den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen in (b) vermuten läßt. Es ist auffällig, daß die Ausweitung in allen Fällen nur auf angrenzenden $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen erfolgt, was evtl. mit der Bereitstellung von Pt-Atomen zusammenhängt. Bild 7.14 zeigt Detailaufnahmen zum gleichen Experiment nach dem Abkühlen auf RT. $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen weisen an der Grenze zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion einen Saum aus unbesetzten Zuständen auf, der für kleine Biasspannungen von +1 oder +2 V deutlich hervortritt. Im übrigen gleicht das spannungsabhängige Erscheinungsbild der $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Rekonstruktion bei RT demjenigen aus Bild 7.10 bei 445°C .

7.2.3 Metastabile Strukturtypen

Bild 7.15 (a) zeigt das Substrat aus Bild 7.12 nach einem weiteren Depositionsschritt bei 445°C . Insgesamt liegt eine Pt-Bedeckung von $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ vor. Auf den ausgeweiteten, vielfach koaleszierten $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen sind zahlreiche Inseln unterschiedlicher Gestalt und Struktur entstanden. Charakteristische Keimformen sind mit den Buchstaben (A - E) bezeichnet und sollen nachfolgend erläutert werden. Abgesehen von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche des Inseltyps (A) liegen neue, in der Literatur nicht beschriebene Strukturen vor.

- Typ (A) weist eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und ein Höhenniveau von +1 BL zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche der Terrasse auf. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Reste der zuvor beschriebenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln, die aufgrund eines Defekt-*pinning* fortbestehen. Berücksichtigt man das seltene Auftreten dieses Inseltyps und die Größe der ursprünglichen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln in Bild 7.12 (a), so kann davon ausgegangen werden, daß diese Inseln mit fortschreitender Pt-Deposition im allgemeinen vollständig aufgelöst werden. Ein entsprechendes Verhalten ist zumindest in der zeitaufgelösten Sequenz von Bild 7.20 bei 385°C dokumentiert. Ein weiterer Entstehungsprozeß für kleine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln in der Nähe einer nächsthöheren Terrasse sollte die Isolierung beim Stufenrückzug darstellen. Letzterer wird durch das fortschreitende Einwachsen der $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Lage in Bereiche des höheren Niveaus hervorgerufen.
- Rundliche bis abgestumpft dreieckige Inseln, Typ (B1 - B4), weisen eine quasi- (3.2×3.2) -Rekonstruktion auf. Das oberflächengemittelte Höhenniveau gegenüber der adatomfrei-

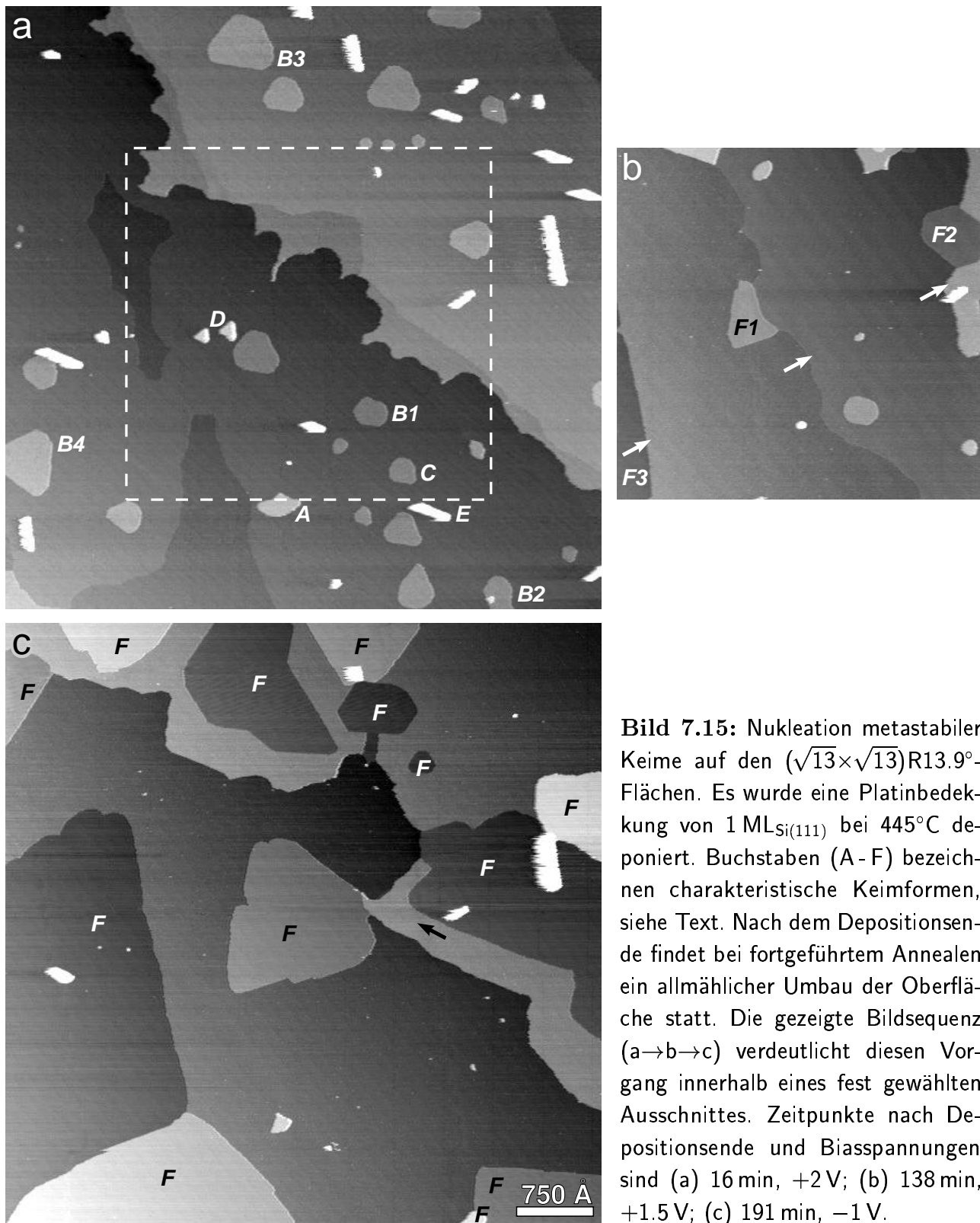


Bild 7.15: Nukleation metastabiler Keime auf den $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen. Es wurde eine Platinbedeckung von $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ bei 445°C deponiert. Buchstaben (A-F) bezeichnen charakteristische Keimformen, siehe Text. Nach dem Depositionsende findet bei fortgeführtem Annealen ein allmählicher Umbau der Oberfläche statt. Die gezeigte Bildsequenz (a→b→c) verdeutlicht diesen Vorgang innerhalb eines fest gewählten Ausschnittes. Zeitpunkte nach Depositionsende und Biasspannungen sind (a) 16 min, +2 V; (b) 138 min, +1.5 V; (c) 191 min, -1 V.

en $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche schwankt im Spannungsintervall von +3 bis -2 V zwischen +0.60 und +0.82 BL, siehe Bild 7.11. Bild 7.16 zeigt als Beispiel Insel (B2) in größerem Maßstab bei verschiedenen Biasspannungen. Auf den höheren, hell erscheinenden Inselan-

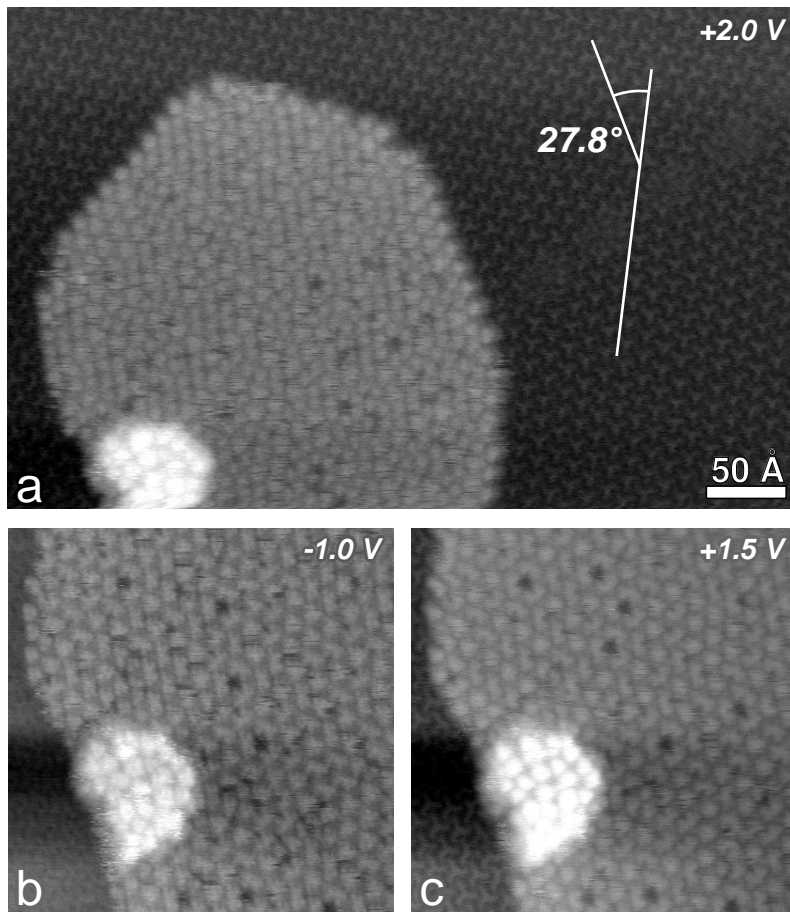


Bild 7.16: Silizidkeim mit quasi-(3.2×3.2)-Rekonstruktion (Insel B2 aus Bild 7.15) bei positiven und negativen Biasspannungen: (a) +2 V; (b) −1 V; (c) +1.5 V. Die Bilder wurden während des Annealens bei 445°C aufgenommen und lassen dynamische Veränderungen der lokalen Struktur erkennen. Die zeitlichen Abstände betragen (a→b) 23 min und (b→c) 4 min. In der Ausgangslage der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Rekonstruktion treten zwei um 27.8° zueinander gedrehte Netz-Orientierungen auf.

teil soll zunächst noch nicht eingegangen werden. Die quasi-(3.2×3.2)-Lage setzt sich aus irregulär geformten Zellen zusammen, die quasiperiodisch angeordnet sind, ähnlich wie bei der quasi-(5×5)-Rekonstruktion des Cu/Si(111)-Systems. Die Periodenlänge von 3.2 ergibt sich hierbei als mittlerer Schätzwert, wobei lokal Abweichungen nach oben und unten auftreten. Die Zellen selbst weisen variabel verästelte Elemente auf, vergleiche Bild 7.21 (a), das eine entsprechende Insel aus einem Experiment bei 385°C in höherer Auflösung zeigt. Vereinzelt treten Zentren mit einer dunkel erscheinenden Lochstelle auf, um die sich jeweils drei Zellen in verhältnismäßig hoher Symmetrie gruppieren. Das spannungsabhängige Erscheinungsbild der quasi-(3.2×3.2)-Struktur als Ganzes ist im Spannungsintervall von +3 bis −2 V sehr konstant. Während des Annealens treten in Bild 7.16 dynamische Veränderungen der Zellanordnung auf. Besonders auffällig gestalten sich hierbei Auflösungen und Entstehungen von Lochstellen.

Aus Bild 7.16 (a) geht hervor, daß die Inselränder mit der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Rekonstruktion der Unterlage abschließen. Gleiches gilt für großflächigere Inseln, wobei eine der beiden nicht äquivalenten Ausrichtungen energetisch begünstigt ist, so daß die abgestumpft dreieckigen Grundrisse entstehen. Aufgrund der zwei vorkommenden Orientierungen der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Struktur weisen quasi-(3.2×3.2)-Inseln, je nachdem auf welcher $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Domäne sie gewachsen sind, um 27.8° zueinander gedrehte Dreiecksformen auf. Ein entsprechendes Beispielpaar ist in Bild 7.15 (a) durch die Inseln (B3, B4) angegeben.

Gelegentlich kann in Teilbereichen der quasi-(3.2×3.2)-Oberfläche, wie im Fall der Insel (B2), eine zweite, höhere Lage beobachtet werden. Das flächengemittelte Höhenniveau gegenüber der adatomfreien ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Oberfläche schwankt im Spannungsintervall von +3 bis -2 V zwischen +1.47 und +1.78 BL, siehe Bild 7.11. Die Oberflächenstruktur kann in Bild 7.16 nicht eindeutig identifiziert werden. Allerdings folgt aus der Spannungsabhängigkeit des Niveauabstandes zur unteren quasi-(3.2×3.2)-Lage, 0.78 bis 0.96 BL gemäß Bild 7.11, daß eine andersartige Struktur vorliegen muß. Bild 7.21 (b) zeigt eine größere Fläche dieser zweiten Lage aus einem Experiment bei 385°C. Es tritt eine wohlgeordnete, während des Annealens zeitlich konstante (5×5)R0°-Rekonstruktion auf, vergleiche auch Bild 7.1. Die (5×5)R0°-Zellen setzen sich aus drei Anteilen zusammen, die in ihrer Anordnung an die (7×7)-Struktur des Siliziums erinnern. Dunkel erscheinende, runde Zentren stehen an den Positionen von *corner holes*. Hierum gruppieren sich zwei Sorten unterschiedlich groß und hell erscheinender, dreieckiger Subzellen, die den stapelfehlerfreien und stapelfehlerbehafteten Halbzellen entsprechen. Wie die quasi-(3.2×3.2)-Unterlage, so erscheint auch die (5×5)R0°-Rekonstruktion im Spannungsintervall von +3 bis -2 V bei Vernachlässigung der für höhere Spannungsbeträge zunehmenden Unschärfe sehr konstant.

- Typ (C) ähnelt von Umrißform und Niveauhöhe her den zuvor beschriebenen quasi-(3.2×3.2)-Inseln. Es liegt jedoch eine wohlgeordnete ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)^{*}R13.9°-Rekonstruktion vor, die hinsichtlich Periode und azimuthaler Orientierung, nicht aber der Zellstruktur mit der ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°-Rekonstruktion der Unterlage übereinstimmt, siehe Bild 7.17 (b). Die Zellen werden hier aus rundlichen Clustern gebildet. In der gezeigten Insel treten Phasenversetzungen und kleinere Randidomänen mit gestreckter Zellform auf. Möglicherweise ähnelt die Struktur derjenigen von quasi-(3.2×3.2)-Inseln, wobei als Unterschied lediglich ein höherer Ordnungsgrad zugrunde liegt.
- Typ (D) beschreibt kleine, fast ideal dreieckige Inseln, deren Kanten wie bei den stapelfehlerfreien Halbzellen der (7×7)-Rekonstruktion orientiert sind und deren Höhe gegenüber der adatomfreien ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Oberfläche +1.44 BL bei +2 V Biasspannung beträgt. Die Oberflächenstruktur konnte nicht identifiziert werden. Möglicherweise handelt es sich bei diesen Inseln um Vorstufen oder Sonderformen von Typ (E).
- Bei Typ (E) handelt es sich um *Stranski-Krastanov*-Inseln mit ausgeprägtem vertikalen Wachstum. Die stabförmigen Grundrißflächen richten sich azimuthal nach den Si(111)-Symmetrierichtungen aus. Somit treten insgesamt drei verschiedene Orientierungen auf. Es kann geschlußfolgert werden, daß die Inseln direkt auf dem Substrat fußen. Die Inseloberfläche steht weiterhin parallel zur Si(111)-Ebene und erscheint strukturlos, siehe Bilder 7.17 (a) und 7.21 (c). Wie die Auswertung verschiedener Inselhöhen in Bild 7.15 (a) ergibt, steigt die Lagenstärke näherungsweise in Einheiten von 1 BL an. Für die herausgestellte Insel (E) beträgt die Höhe vom Niveau der ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°-Fläche gerechnet etwa 5.96 BL bzw. 18.7 Å.

Während der fortgesetzten Temperung bei 445°C kommt es in Bild 7.15 zu allmählichen Um-

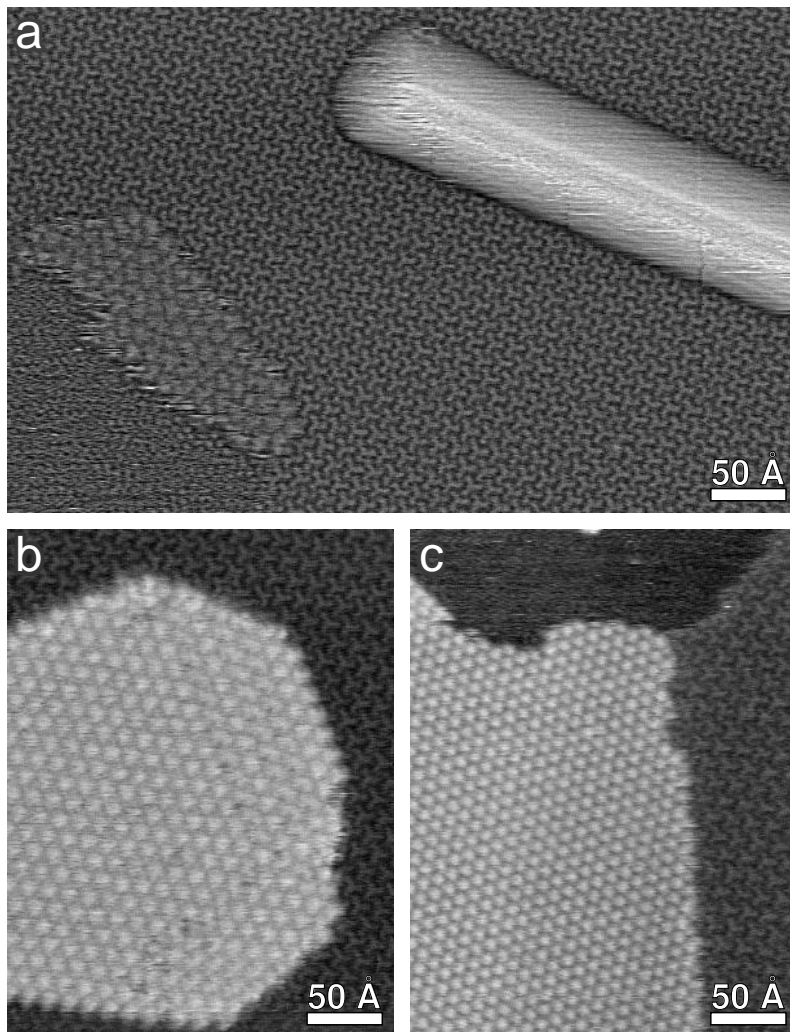


Bild 7.17: Verschiedene Silizidkeime aus Bild 7.15 in größerem Maßstab. (a) Stranski-Krastanov-Insel E und durch Vorrücken der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Fläche in Auflösung begriffene quasi-(3.2×3.2)-Insel. (b) Insel C mit wohlgeordneter $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})^*$ R13.9°-Rekonstruktion aber gegenüber der dreizähligen Stern-Struktur der Unterlage andersartiger Einheitszelle. (c) Sich neu entwickelnde Insel F1 mit $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ R19.1°-Rekonstruktion. Alle Bilder wurden während des Annealens bei 445°C mit einer Biasspannung von +1.5 V aufgenommen. In (a) wurde ein 2D statistisch differenzierender Filter angewendet.

bauprozessen auf der Oberfläche. In Teilbild (b) erfolgt ein Vorrücken der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Fläche der unteren Terrasse in Pfeilrichtung auf die Stufenkante des höheren Niveaus zu. Dabei wird die höhere Terrasse im gewählten Bildausschnitt fast vollständig verdrängt, was mit einer erheblichen Freisetzung von Si-Atomen einhergeht. Von links drängt die im Grauwert geringfügig dunkler erscheinende $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Rekonstruktion nach, deren Flächenanteil auf der Oberfläche kontinuierlich ansteigt, während die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Flächen sich immer weiter reduzieren. Mit dem Abbau der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Unterlage gehen sukzessive die auf ihr vorliegenden Inseln verloren. Lediglich größere *Stranski-Krastanov*-Inseln können noch einige Zeit fortbestehen. Bild 7.17 (a) zeigt beispielhaft die in Bild 7.15 (a) links neben der *Stranski-Krastanov*-Insel (E) positionierte quasi-(3.2×3.2)-Insel im Zustand der Auflösung. Etwa 3 Stunden nach dem Depositionsende liegen in Bild 7.15 (c) keinerlei $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Flächen und mit Ausnahme weniger *Stranski-Krastanov*-Inseln auch keine der auf ihnen primär gebildeten Inseln mehr vor.

Als Schlußfolgerung aus dem Umwandlungsprozeß kann festgehalten werden, daß die im Nichtgleichgewicht entstandene $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ R13.9°-Phase sowie die mit ihr verknüpften Strukturtypen (B, C, D, E) bei 445°C nur metastabil existieren. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß die genannten Strukturen bei höherer Wachstumstemperatur von 530°C von

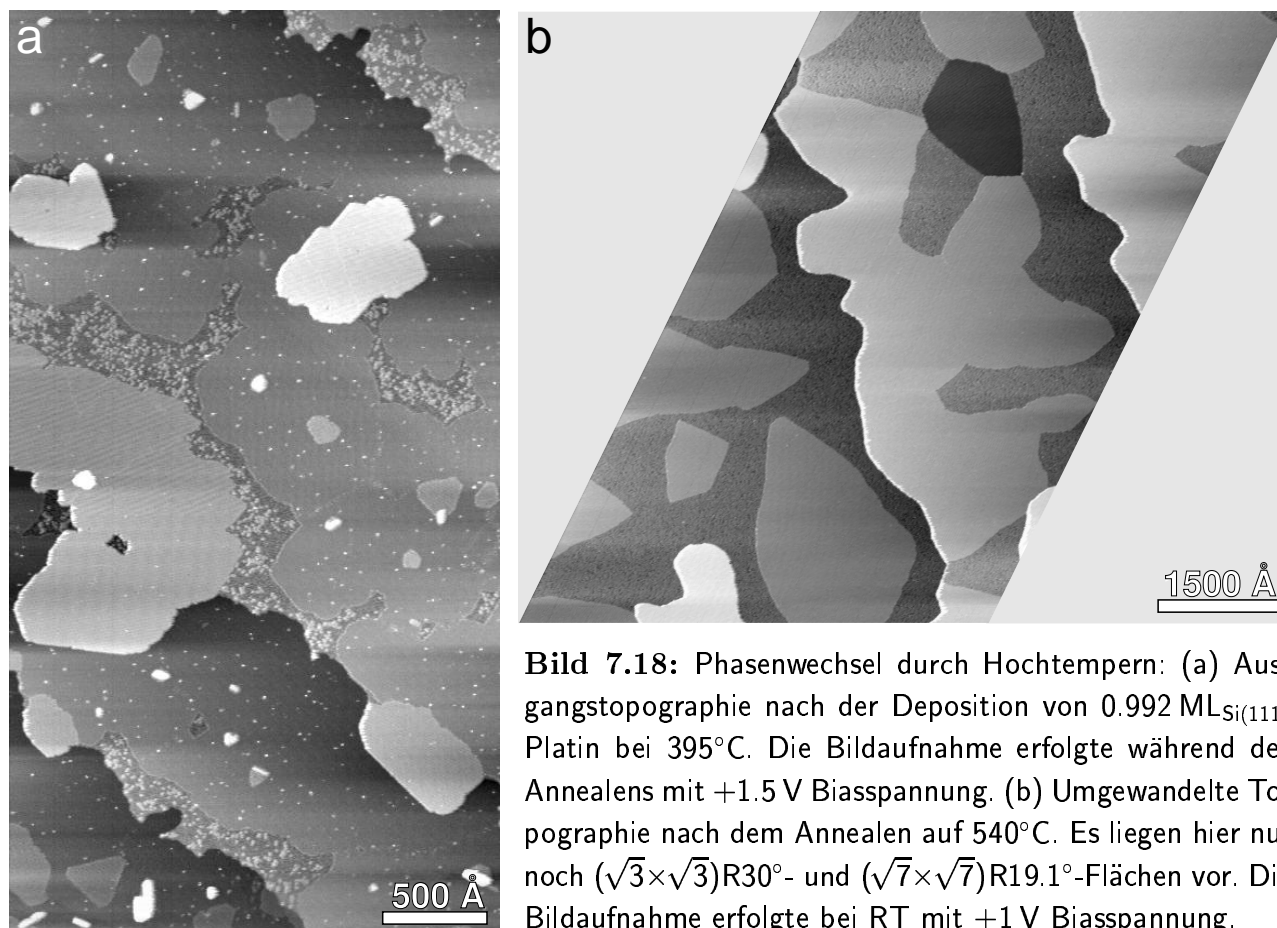


Bild 7.18: Phasenwechsel durch Hochtempern: (a) Ausgangstopographie nach der Deposition von 0.992 ML_{Si(111)} Platin bei 395°C. Die Bildaufnahme erfolgte während des Annealens mit +1.5 V Biasspannung. (b) Umgewandelte Topographie nach dem Annealen auf 540°C. Es liegen hier nur noch $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ - und $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Flächen vor. Die Bildaufnahme erfolgte bei RT mit +1 V Biasspannung.

vornherein nicht gebildet werden, siehe Abschnitt 7.3. Auf der anderen Seite zeigen sich Anfangstopographien aus den genannten Strukturen, wie beispielsweise diejenige in Bild 7.18 (a), auch während eines $3\frac{3}{4}$ Stunden dauernden Annealprozesses bei 395°C stabil. Hochtempern derselben Probe auf 540°C führt jedoch erwartungsgemäß zu einem kurzzeitigen Topographieumbau, einhergehend mit dem beschriebenen Phasenverlust, siehe Bild 7.18 (b).

7.2.4 Die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase

Das bei der Auflösung der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Phase sowie der mit ihr verknüpften Strukturtypen (B, C, D, E) freigesetzte Platin wird zusammen mit dem umgesetzten Silizium in einer neuartig auftretenden Silizidphase mit $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Rekonstruktion gebunden. Die Existenz dieser $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Rekonstruktion für das Pt/Si(111)-System wurde bisher nur auf der Grundlage von LEED beschrieben [Oka80, Yan86, Mor88]. In Bild 7.15 (b) sind entsprechende Keime mit den Buchstaben (F1, F2, F3) bezeichnet. Bild 7.17 (c) zeigt einen Ausschnitt der kontinuierlich wachsenden Insel (F1) in größerem Maßstab. Die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Keime treten häufig, wie auch im Falle von (F1), an Positionen vormaliger quasi- (3.2×3.2) -Inseln auf, wobei sie bezüglich des zugeordneten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Terrassenniveaus von aufwachsendem oder implantiertem Typ sind. Inselränder weisen unabhängig von der angrenzenden Struktur irreguläre Verläufe, oftmals aber auch kleinere und größere gerichtete Stufen in $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Symme-

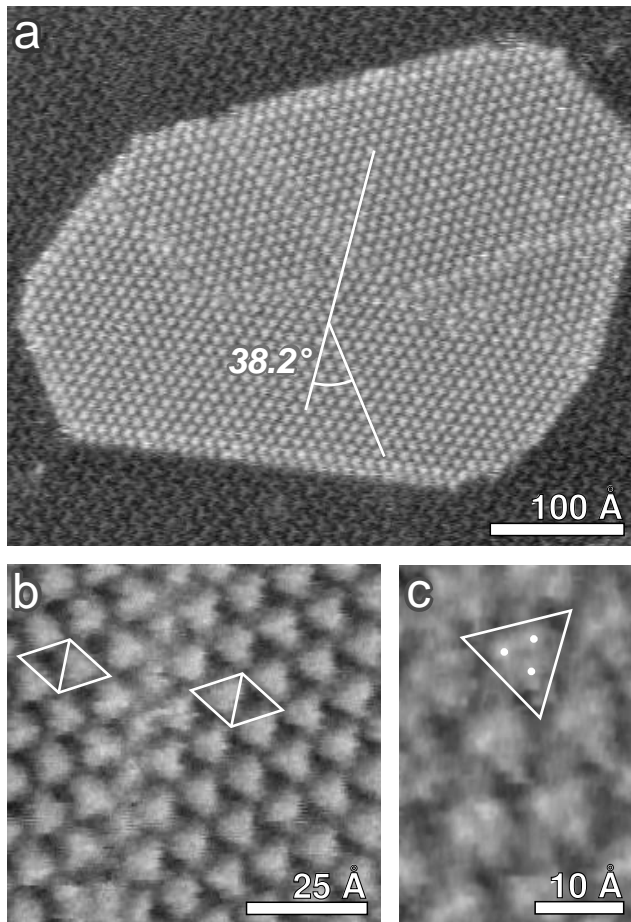


Bild 7.19: Eigenschaften der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Rekonstruktion: (a) Phasenversetzungen und um 38.2° zueinander gedrehte Netz-Orientierungen innerhalb einer bei 395°C gewachsenen Inselfläche. (b) Rautenförmige Einheitszelle, bestehend aus einer hellen und einer dunklen Zellenhälfte, sowie 180° -Rotation der Einheitszelle bei aneinandergrenzenden Domänen mit gleicher Netz-Orientierung. (c) Zustandsdichteverteilung mit dreizähligen Maximum innerhalb der hellen Zellenhälfte. Biasspannungen und Scan-Temperaturen sind: (a) $+1.5\text{ V}$, 395°C ; (b) $+1\text{ V}$, 445°C ; (c) -0.5 V , RT.

trie auf. Zwischen einzelnen $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Flächen kommt es mehrfach zu Koaleszenzen, wobei Defektlinien ausgebildet werden können.

In der Endtopographie von Bild 7.15 (c) sind alle $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Flächen mit (F) bezeichnet, wobei dunkle Buchstaben für aufgewachsene und helle Buchstaben für implantierte Flächen stehen. Die übrigen Bereiche werden nur noch von der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion eingenommen. Die Stabilität dieser Phase gegenüber der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase ist aus Neubildungsprozessen ersichtlich, wie beispielsweise dem Wachstum des hellen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Stufenbandes rechts der Mitte, siehe Pfeil in Bild 7.15 (c), im Zwischenzeitraum von Teilbild (b→c). Das sich einstellende Flächenverhältnis hängt, wie sich weiter unten zeigt, ausschließlich von der jeweiligen Pt-Bedeckung ab. Auch in der durch Hochtempern auf 540°C erzeugten Endtopographie in Bild 7.18 (b) liegen nur noch $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ - sowie aufgewachsene und implantierte $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Flächen vor.

Aufgrund der azimuthalen Verkipfung zur Si(111)-Oberfläche treten auch hier bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Rekonstruktion zwei mögliche Orientierungen des Oberflächennetzes auf, die im doppelten Winkel von jetzt 38.2° zueinander stehen. Bild 7.19 (a) zeigt eine bei 395°C gewachsene Insel, die sich aus entsprechend rotierten und zusätzlich auch phasenversetzten Einzeldomänen zusammensetzt. Im Unterschied zur $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Rekonstruktion werden für jede der gefundenen Orientierungen wiederum zwei spiegelbildliche Ausrichtungen der in diesem Falle rautenförmigen, aus einem hellen und einem dunklen Dreieck bestehenden Einheitszelle gefunden,

siehe Bilder 7.19 (b) und 7.1. Die Wechselwirkung der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Lage mit dem Si(111)-Substrat beschränkt sich somit auf die hexagonale Symmetrie der obersten Si(111)-Monolage oder resultiert hinsichtlich der Spiegelung nur in einem minimalen, zu vernachlässigenden Energieunterschied. Bild 7.19 (c) zeigt eine hochauflösende Aufnahme der Zellstruktur. Die erhöhte Zustandsdichteverteilung innerhalb der hellen Halbzelle weist ein dreizähliges Maximum auf. Hinsichtlich der Netzsymmetrie tritt dabei eine geringfügige azimutale Verdrehung dieser Dreiecks-Konfiguration auf. Die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Rekonstruktion erscheint zwischen RT und 530°C über das gesamte Spannungsintervall +3 bis -2 V sehr konstant.

Das flächengemittelte Höhenniveau von aufwachsenden Inseln schwankt gegenüber der adatom-freien $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche im Spannungsintervall von +3 bis -2 V zwischen +0.40 und +0.65 BL, siehe Bild 7.11. Für Messungen bei RT ergeben sich insgesamt etwas größere Werte als bei 530°C. Gegenüber den quasi-(3.2×3.2)-Inseln liegt das Niveau damit im Mittel um etwa 0.25 BL tiefer. Implantierte Flächen weisen gegenüber den aufwachsenden einen Abstand von exakt 1 BL auf und fußen somit auf der nächsttieferen Substratbilage. Im Zentrum größerer Terrassen können gelegentlich auch $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Inseln auftreten, die gegenüber den aufwachsenden Flächen nochmals ein um 1 BL höheres Oberflächenniveau aufweisen. Beispiele hierfür sind in Bild 7.18 (a) die beiden hell erscheinenden, größeren Inseln in der oberen Bildhälfte und in Teilbild (b) die hell erscheinende Insel unten links. In Bild 7.18 (a) ist darüber hinaus eine entsprechende Insel in der Mitte links mit einem normal aufwachsenden Bereich auf der nächsthöheren Terrasse koalesziert. Wegen des Fehlens einer vertikalen Versatzlinie und der Unwahrscheinlichkeit, daß auch die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase exakt die gleiche Schichtstärke wie das Si(111)-Substrat ausbildet, muß davon ausgegangen werden, daß die höheren $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Inseln lediglich mit einer zusätzlichen Si-Bilage unterlegt sind. Wiederum liegt die Vermutung nahe, daß es sich auch bei der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur nur um eine 2-dimensional bestehende Oberflächenphase handelt.

Oberhalb der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sättigungsbedeckung von 0.26 $ML_{Si(111)}$ Platin ergibt sich für Topographien mit ausschließlicher $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ - und $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Termination ein streng linearer Zusammenhang zwischen dem $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Oberflächenanteil und der Pt-Bedeckung in $ML_{Si(111)}$. In Bild 7.25 liegt ein Anteil von 21.2% vor, in Bild 7.18 (b) von 63.0% und in Übersichtsaufnahmen zu Bild 7.15 (c) von 63.7%. Mit dem Steigungsfaktor von 86.0% pro $ML_{Si(111)}$ und der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sättigungsbedeckung errechnet sich eine Pt-Oberflächendichte von etwa 1.42 $ML_{Si(111)}$ in der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur. Daraus resultiert eine Anzahl von recht genau 10 Pt-Atomen in der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Einheitszelle.

Hinsichtlich der Nukleation der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase tritt ein auffälliges temperaturabhängiges Wiedereintritts-Verhalten auf. Für hohe Temperaturen von 530°C erfolgt die Bildung der $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase wegen des Fehlens der metastabilen Formen zunächst direkt während der Deposition. Im mittleren Temperaturbereich um 445°C wird demgegenüber die Nukleation der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Phase sowie der übrigen metastabilen Keimformen vorweggenommen, und die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase entsteht während der Deposition evtl. gar nicht oder zumindest stark verzögert. Um 395°C treten $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Keime wiederum direkt während der Deposition parallel zu den metastabilen Formen auf. Neben der Bildung auf bereits großen $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Flächen, siehe Bilder 7.19 (a) und 7.20, kann eine Bildung auch unmittelbar auf der

$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion erfolgen, siehe Bild 7.18 (a). Bei noch niedrigeren Temperaturen um 320°C nukleieren $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Keime schließlich zeitgleich mit $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Keimen auf der zuvor gebildeten, mit Ringstrukturen durchsetzten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Fläche.

7.2.5 Wachstumsprozeß in der Übersicht

Nach den vorausgegangenen Beschreibungen der einzelnen Silizidphasen erfolgt jetzt eine zusammenhängende Diskussion des dynamischen Wachstumsprozesses. Bild 7.20 zeigt die Entstehung und Abfolge der verschiedenen Phasen bei 385°C in Form einer *in situ* Wachstumssequenz. Insgesamt wird deutlich, wie unterschiedliche Prozesse bei dieser relativ niedrigen Temperatur parallel ablaufen bzw. sich zeitlich überschneiden. Teilbild (a) zeigt zunächst die Startfläche. Diese ist von (7×7) -Domänengrenzen durchzogen, welche sich an den Schnittpunkten zu größeren dreieckigen Flächen aufweiten. Als Ursache hierfür ist eine geringfügige Pt-Kontamination vor dem Hochtemperaturflash zu nennen.

Das Wachstum beginnt in Teilbild (b) in der beschriebenen Weise mit der Bildung von Ringstrukturen und (7×7) -zersetzenden Reaktionszentren. Letzteres mündet in der lokalen Ausbildung der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase. Daneben erfolgt eine frühzeitige Nukleation von 1 BL hohen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln auf den vorreagierten Domänengrenzen (b), und an Stufenkanten setzt ein Wachstum ein (b, c), das bis (g) lokal andauert. Durch beide Prozesse wird die Si-freisetzende Wirkung der primären Pt-Reaktion deutlich. Aufgrund fortlaufender Nukleation liegen in (e) schließlich fünf, zum Teil sehr kleine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln (A, B, C, D, E) vor. Während die Inseln (A, C, D) ihren Ausgangspunkt auf den vorreagierten Flächen nehmen, so wird durch die Inseln (B, E) deutlich, daß die Nukleation auch im Bereich der primären (7×7) -Rekonstruktion stattfinden kann. Die Oberfläche der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln und der an Stufenkanten angewachsenen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Streifen zeichnet sich durch das Fehlen von Ringstrukturen aus und setzt sich somit deutlich von der Spot-besetzten Grundstruktur auf den vormaligen (7×7) -Flächen ab.

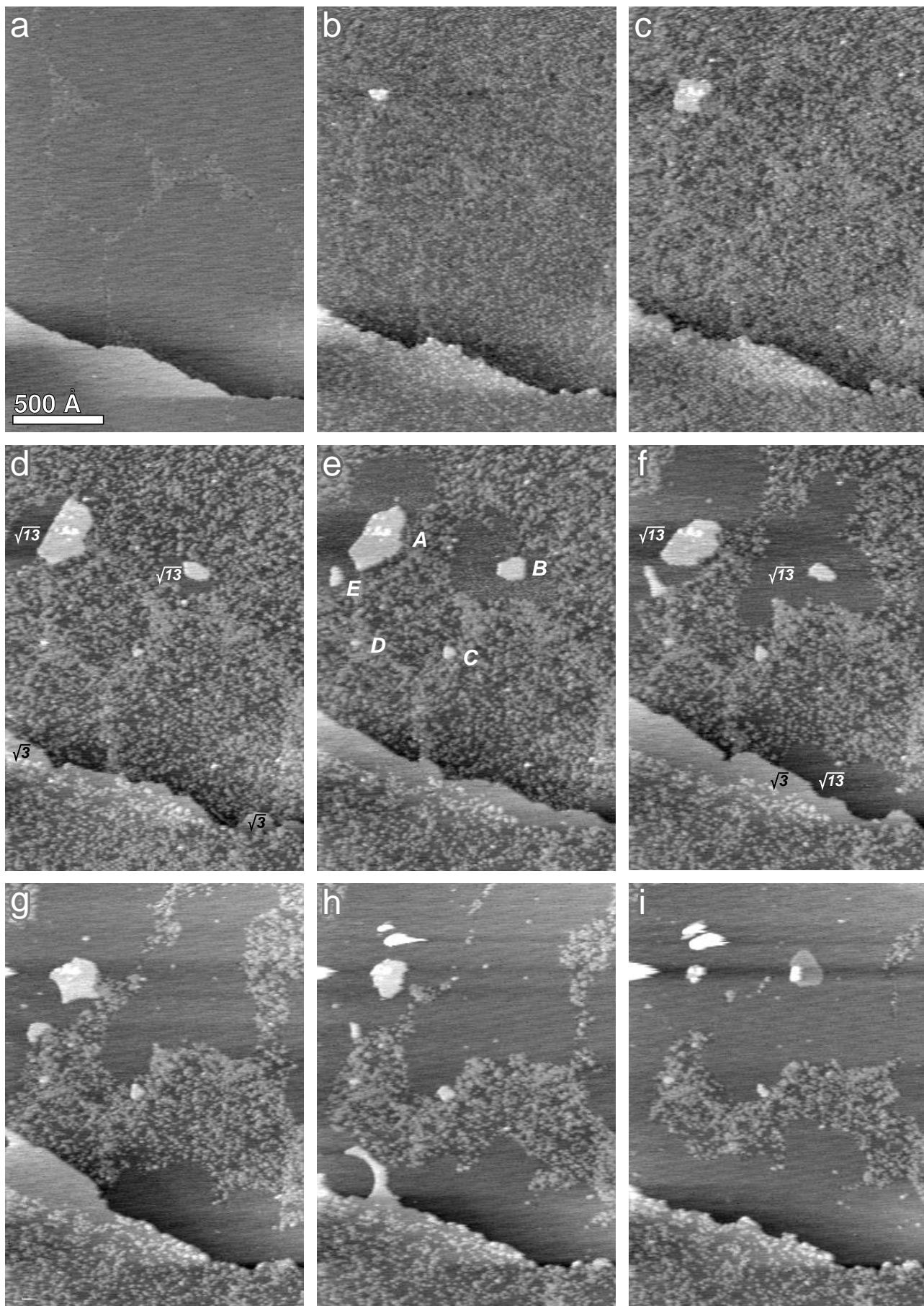
Als zweite Phase entsteht das $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Silizid frühzeitig in Teilbild (d), so daß sich das Wachstum mit der Ausbildung des $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Streifens an der Stufenkante überschneidet. Die Nukleation findet am Fuß der größeren $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln (A, B) statt. Daneben erfolgt auch eine Nukleation an Stufenkanten – hier außerhalb des Bildausschnittes –, so daß in (e) unten rechts das Einwachsen in den Bildausschnitt und in (f) die weitere Ausbreitung entlang des Stufenverlaufes zu beobachten ist. Die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Phase setzt sich stets durch ihre einheitlich dunklere Oberfläche gegenüber der umliegenden Spot-besetzten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase ab. Die Wachstumsfront erscheint gerundet und irregulär. Einschnitte haben offensichtlich ihren Ursprung in lokalen Defekten bzw. Verunreinigungen, die zu einem *pinning* des Frontverlaufes führen. Dementsprechend kann in vielen Fällen nach dem Überwinden eines solchen *pinning* an gleicher Stelle ein heller Punktdefekt in der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Fläche festgestellt werden. Neben der normalen Extension erfolgt auch ein Einwachsen der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Lage in das höhere $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Niveau von Inseln und Stufenkante. Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Inseln sind in (j) schließlich vollständig aufgezehrt, der an der Stufenkante angewachsene $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Streifen bereits in (i) komplett abgetragen. In diesem Zusammenhang ist fest-

zustellen, daß die fortgesetzte Erosion der Spot-besetzten ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Lage gegenüber der Spot-freien Struktur deutlich behindert ist. Durch kontinuierliches Wachstum des ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°-Silizides innerhalb der Terrasse wird das ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Silizid nach und nach verdrängt. Dieser Prozeß ist am Ende der Sequenz in (o) nahezu abgeschlossen und bedeutet schließlich den Verlust der primär gebildeten ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Phase auf der Oberfläche.

Ab Teilbild (g) kommt es auf den ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°-Flächen zur Bildung von Inseln mit unterschiedlichen Strukturen. Gegeneinander abzugrenzen sind 3-dimensional wachsende *Stranski-Krastanov*-Inseln (F, G, H, I, J), die ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Phase (K, L, M, N, O) und die quasi-(3.2×3.2)-Phase (P, Q, R, S, T, U, V, W, X). Von einer sich geringfügig andeutenden mittleren Verzögerung in der Reihenfolge 'erst *Stranski-Krastanov*-Inseln, dann ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°, schließlich quasi-(3.2×3.2)' abgesehen, bilden sich die verschiedenen Keime zeitlich parallel aus. Die exakte Entstehungsfolge lautet (F, G, K, L, H, M, P, Q, R, N, O, S, I, T, U, V, J, W, X). Die Nukleation der Inseln erfolgt nur zu einem Teil an Stellen, an denen zu Beginn Domänengrenzen vorliegen, in jedem Fall aber an kleinen kontaminationsbedingten Spots auf der gebildeten ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°-Fläche und ist demnach heterogen bedingt. Die vormaligen ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Inseln spielen diesbezüglich keine Rolle. Zwar erfolgt an den Positionen (A, D, E) die Nukleation der Inseln (M, V, P), jedoch erst nach vollständiger Auflösung des ersten Inseltyps. Auch hier kann nur von zurückgebliebenen Defekten als Nukleationszentren ausgegangen werden. Im Falle der vormaligen, rückstandslos aufgelösten Inseln (B, C) findet eine sekundäre Nukleation überhaupt nicht statt.

Die ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Inseln bilden typischerweise primär höhere Anfangskeime aus, von denen sekundär das Wachstum der flacheren ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Lage ausgeht. Teilbild (i) für Insel (K) und Teilbild (j) für Insel (L) zeigen Momentaufnahmen, in denen beide Inselanteile nebeneinander vorliegen. Im Anschluß wird der primäre Anteil mehr oder weniger schnell aufgelöst. Das rasche Flächenwachstum der ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Lage führt zu Koaleszenzen benachbarter ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Inseln, wobei heller erscheinende Koaleszenzlinien innerhalb des geschlossenen Filmes ausgebildet werden, siehe Inseln (K, L) in Teilbild (l). Diese als Rotations- und Antiphasengrenzen bekannten Linien können allerdings auch innerhalb eines einzelnen Keimes entstehen, wie für Insel (K) in Teilbild (k) zu sehen ist. In der Folge werden *Stranski-Krastanov*-Inseln und die sich 2-dimensional wesentlich langsamer ausbreitenden quasi-(3.2×3.2)-Inseln eingeschlossen, siehe Inseln (G, I, P, R) in Teilbild (o). Letztere zeichnen sich auch innerhalb der ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Lage aufgrund eines geringfügig helleren Grauwertes ab.

Auch bei den quasi-(3.2×3.2)-Inseln kommt es in der Regel zur Ausbildung eines primär höheren Anfangskeimes. Im Falle der Inseln (P, Q, S) weist dieser eine stabförmige Gestalt mit einer von *Stranski-Krastanov*-Inseln übereinstimmenden Orientierung, jedoch vergleichsweise geringer Höhe auf. Hier scheint die quasi-(3.2×3.2)-Lage sekundär an einer gewöhnlichen, aber anfänglich noch niedrigen *Stranski-Krastanov*-Insel nukleiert zu sein. Während des Wachstums der quasi-(3.2×3.2)-Lage wird eine Höhenzunahme der primären *Stranski-Krastanov*-Insel weiterhin unterdrückt. Bei den Inseln (P, Q) findet schließlich sogar eine vollständige Rückbildung des *Stranski-Krastanov*-Anteils statt. Dieser Prozeß erfolgt beide Male im Moment der Koaleszenz mit der ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Fläche. Für rundliche Anfangskeime (T, V, W) kann generell die (5×5)R0°-Struktur angenommen werden.



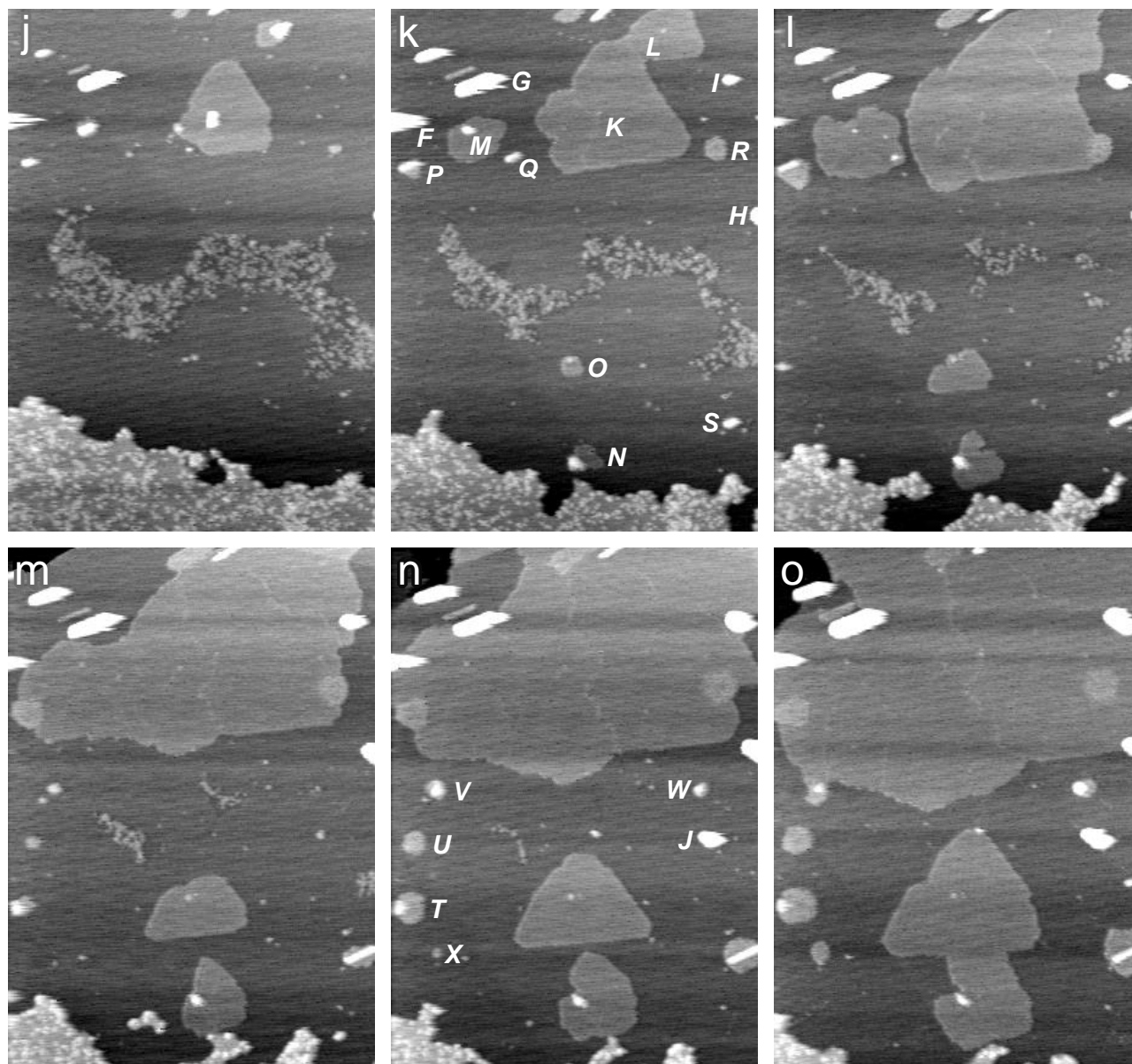


Bild 7.20: Phasenabfolge des Wachstums bei 385°C. Nukleierte Silizidinseln sind mit Buchstaben (A - X) bezeichnet. Sie sind den verschiedenen Phasen bzw. Wachstumstypen wie folgt zuzuordnen: (A, B, C, D, E) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$; (F, G, H, I, J) Stranski-Krastanov-Inseln; (K, L, M, N, O) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$; (P, Q, R, S, T, U, V, W, X) quasi- (3.2×3.2) . Die jeweilige Buchstabenfolge gibt die zeitliche Nukleationssequenz an. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 2:10 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 0; (b) 7; (c) 14; (d) 21; (e) 28; (f) 35; (g) 42; (h) 49; (i) 56; (j) 63; (k) 70; (l) 77; (m) 84; (n) 91; (o) 98. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 24 sec von der Oberfläche abgezogen. Die Biasspannung betrug +1.8 V.

Bild 7.21 zeigt typische Silizidkeime aus anderen Bereichen der Oberfläche nach Abschluß des Wachstums. In (a) liegt eine quasi- (3.2×3.2) -Insel vor, die von den schnell wachsenden $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Flächen vollständig eingefasst wurde. In (b) weist eine entsprechende Insel im Zentrum einen höheren Inselanteil mit $(5 \times 5)R0^\circ$ -Rekonstruktion auf. (c) läßt eine *Stranski-Krastanov*-Insel in der Umgebung von $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ - und $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Flächen erkennen. Die

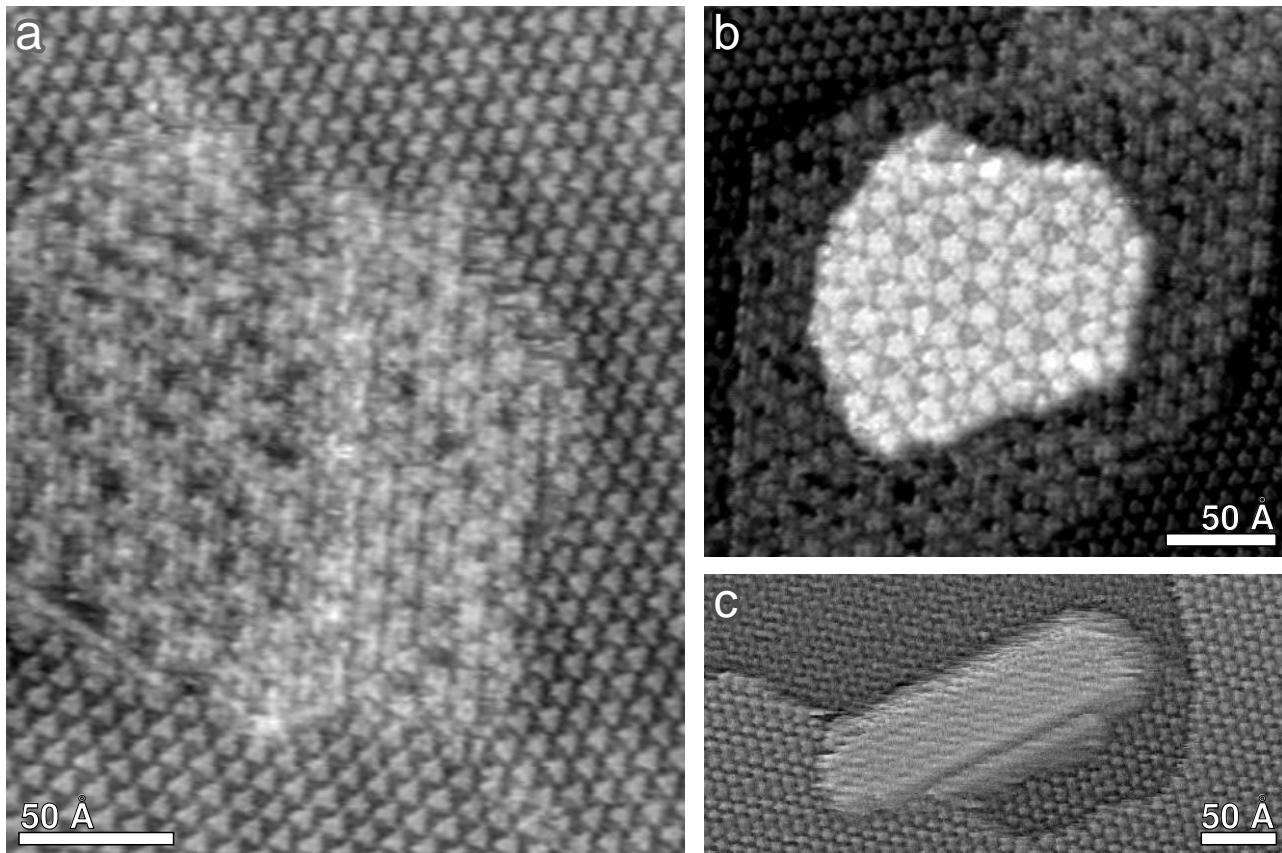


Bild 7.21: Verschiedene Silizidkeime nach dem Wachstumsende der in Bild 7.20 gezeigten Sequenz. (a) quasi-(3.2×3.2)-Insel. (b) quasi-(3.2×3.2)-Insel mit aufgestockter zweiter Lage, die eine geordnete (5×5)R0°-Rekonstruktion ausbildet. (c) Stranski-Krastanov-Insel. Die Bilder wurden während des Annealens bei 385°C mit Biasspannungen von (a, b) –0.5 V; (c) +1.5 V aufgenommen. In (c) wurde ein 2D statistisch differenzierender Filter angewendet.

Höhe beträgt, vom Niveau der $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Fläche gerechnet, etwa 3.17 BL bzw. 9.94 Å.

7.3 RDE-Wachstum bei 530°C

Gegenüber dem zuvor diskutierten Temperaturintervall 385 - 445°C ergeben sich für 530°C signifikante Unterschiede. Aufgrund der gesteigerten Mobilität des Platins auf der (7×7)-Startfläche findet für niedrige Bedeckungen keine homogene Besetzung mit Reaktionszentren und Ringstrukturen statt. Vielmehr bleibt die (7×7)-Rekonstruktion weiträumig unverändert, und es entstehen direkt vereinzelt Keime mit $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, siehe Bild 7.22. Innerhalb einer großen (7×7)-Domäne weisen diese die Form mehr oder weniger idealer Dreiecke auf, die wie die stapelfehlerfreien (7×7)-Halbzellen orientiert sind. Vor Stufenkanten und entlang ursprünglicher (7×7)-Domänengrenzen bilden sich breite $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Bänder aus. Ringstrukturen treten auf, sind aber nur auf die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Flächen verteilt.

Bild 7.23 zeigt eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Domäne aus Bild 7.22 in größerem Maßstab und in Abhängigkeit der Biasspannung. Das Erscheinungsbild deckt sich prinzipiell mit dem für niedrigere

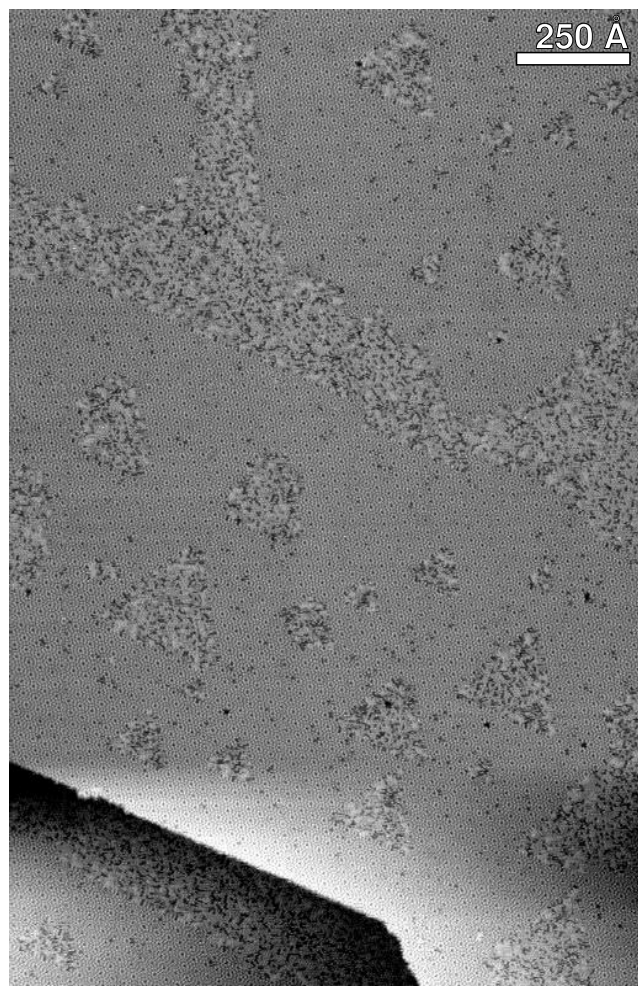


Bild 7.22: Bildung dreieckiger $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen und breiter $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Bänder vor Stufenkanten und entlang ursprünglicher (7×7) -Domänengrenzen bei einer Wachstumstemperatur von 530°C. Die Platinbedeckung beträgt etwa 0.025 ML_{Si(111)}. Die Bildaufnahme erfolgte während des Annealens mit einer Biasspannung von +1 V.

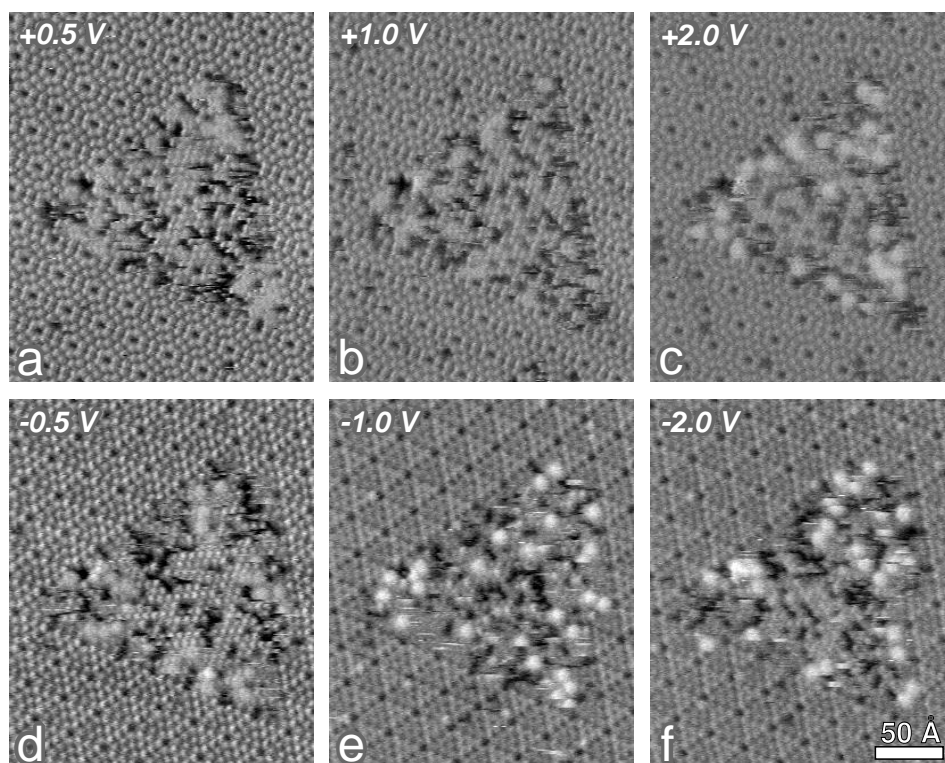


Bild 7.23: Bei 530°C gewachsene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domäne, aufgenommen mit verschiedenen Biasspannungen bei fortgeführtem Annealen: (a) +0.5 V; (b) +1 V; (c) +2 V; (d) -0.5 V; (e) -1 V; (f) -2 V. Die zeitliche Bildfolge lautet (c, b, a, f, e, d) mit Abständen von 42 sec und einer längeren Verzögerung von 9:03 min zwischen (a→f).

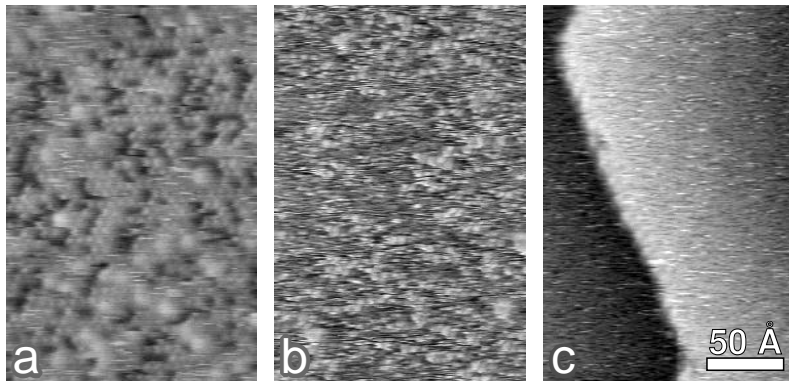


Bild 7.24: Abnahme der Adatombedeckung auf der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Fläche mit fortgesetzter Platindeposition bei 530°C . Die Bildaufnahme erfolgte beim Annealen. Die Bedeckungen und Biasspannungen betragen: (a) $0.086 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$, -1 V ; (b) $0.177 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$, $+0.5 \text{ V}$ sowie (c) $0.253 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$, $+1.5 \text{ V}$.

Temperaturen. Allerdings wird deutlich, daß neben den Adatomen jetzt auch die Ringstrukturen eine hohe Mobilität aufweisen, die auf die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Fläche beschränkt ist. Der sehr hohe Adatombesatz ist charakteristisch für niedrige Bedeckungen bei 530°C und kennzeichnet die starke Erniedrigung der Pt-Oberflächendichte innerhalb der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen.

Vergleicht man Bild 7.22 mit den bei 395°C entstandenen Adatom-armen Bildern 7.3 (a, b), so ergibt sich hinsichtlich der Bedeckung von etwa $0.025 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin ein 3.7mal größerer Oberflächenanteil von 35.5% für die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase und damit eine entsprechende Abnahme der Pt-Oberflächendichte. Pt-Atome liegen näherungsweise nur noch in jeder vierten intakten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle vor. Es soll nochmals angemerkt werden, daß die Verallgemeinerung dieses Wertes auf ein beliebiges 530°C -Experiment mit (7×7) -Restdomänen nicht ohne weiteres vorgenommen werden kann. Zwar stellt sich die geringere Pt-Oberflächendichte bei 530°C im wesentlichen bereits während des Wachstums ein, so daß unmittelbar nach dem Depositionsende generell ein erheblich niedrigerer Wert als bei 395 oder auch 445°C vorliegt. Eine weiter anhaltende Ausdehnung der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Domänen während des fortgesetzten Annealens kann aber dennoch festgestellt werden, siehe die im Vorlauf auf Bild 7.22 entstandene Sequenz in Bild 7.23, so daß der jeweils exakte Wert für die Pt-Oberflächendichte von der Depositionszeit und nachträglichen Annealdauer abhängt.

Bild 7.24 zeigt die Oberflächenverhältnisse bei weitergeführter Pt-Deposition. Eine Bedeckung von $0.086 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin, die der in Bild 7.3 (a) entspricht, führt bereits zu einem vollständigen Überzug der Oberfläche durch die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Diese weist weiterhin einen hohen Adatombesatz auf (a). Die Verdoppelung der Pt-Bedeckung führt zu einer deutlichen Reduzierung der Adatome (b), die Verdreifung schließlich zu einem kompletten Verlust (c). Parallel hierzu geht auch die Anzahl der Ringstrukturen gegen Null. Während Adatome trotz ihrer Mobilität noch aufgelöst werden können, so ist auf unbedeckten Flächen aufgrund der höheren Dynamik der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Antiphasengrenzen bei 530°C ein stabiles Tunneln nicht mehr möglich. Anstelle der Rekonstruktion tritt hier nur noch Rauschen unter Ausbildung sog. *spikes* in Erscheinung.

Erst oberhalb von etwa $0.26 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin kommt es schließlich zur Bildung einer weiteren Silizidstruktur. Es handelt sich hierbei um die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase, die auf dem oberen Rand von Stufenkanten nukleiert und ein Standardhöheniveau zwischen $+0.4$ und $+0.5 \text{ BL}$ gegenüber der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Fläche der jeweiligen Terrasse ausbildet, vergleiche Bild 7.11. Bild 7.25 zeigt eine entsprechende Topographie, die durch Deposition von $0.503 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin erzeugt

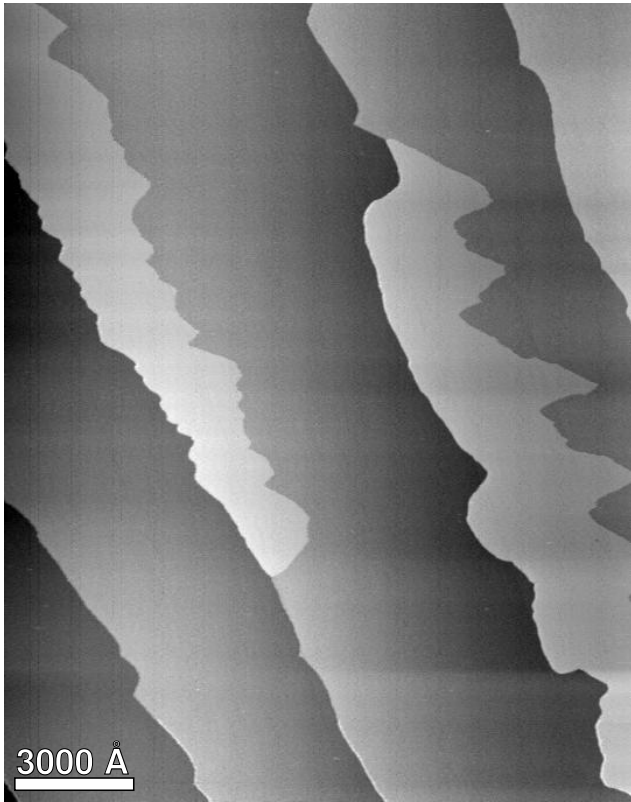


Bild 7.25: Bildung dimensionsgroßer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1°-Flächen entlang des Stufenkantenverlaufes durch Deposition von 0.503 ML_{Si(111)} Platin bei 530°C. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Biasspannung von +1.5 V bei RT.

wurde. Die Nukleationsdichte der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1°-Keime ist stark erniedrigt, so daß sich im Gegenzug Inseln mit großen lateralen Dimensionen ausbilden. Die Oberflächenstruktur der $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1°-Flächen entspricht der aus Abschnitt 7.2.4, die der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Phase weiterhin der aus Bild 7.24 (c). Als signifikanter Unterschied gegenüber tieferen Substrattemperaturen von 385 - 445°C ist festzuhalten, daß die $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ R13.9°-Phase sowie die auf ihr sekundär nukleierenden quasi-(3.2 × 3.2)-, $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})^*$ R13.9°- und (5 × 5) R0°-Keime von vornherein nicht entstehen. Auch *Stranski-Krastanov*-Inseln treten zumindest in dem hier untersuchten Bedeckungsbereich nicht auf.

7.4 MBE-Abscheidung bei RT

Bild 7.26 zeigt unterschiedliche Oberflächen nach der Pt-Deposition bei Raumtemperatur. Für niedrige Bedeckungen um 0.06 ML_{Si(111)} Platin (a) ähneln die Verhältnisse zunächst noch denen bei höheren Temperaturen. Neben andersartigen Spots treten die bekannten Ringstrukturen mit überwiegender Lokalisation auf stapelfehlerbehafteten (7 × 7)-Halbzellen auf. Die als Reaktionszentren beschriebenen Abdunkelungen der Adatompositionen können ebenso beobachtet werden, wenngleich auch ihre Häufigkeit reduziert ist und das Vorkommen sich nicht ausschließlich auf Zellen ohne Stapelfehler beschränkt. Daneben liegen größere, ein bis zwei (7 × 7)-Halbzellen erfassende Bezirke mit stärkerer Abdunkelung vor, die durchaus Vorläufern von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Flächen zugeordnet werden könnten.

Für Bedeckungen von etwa 0.4 ML_{Si(111)} Platin (b) sind weiterhin Si-Adatome der (7 × 7)-Zell-

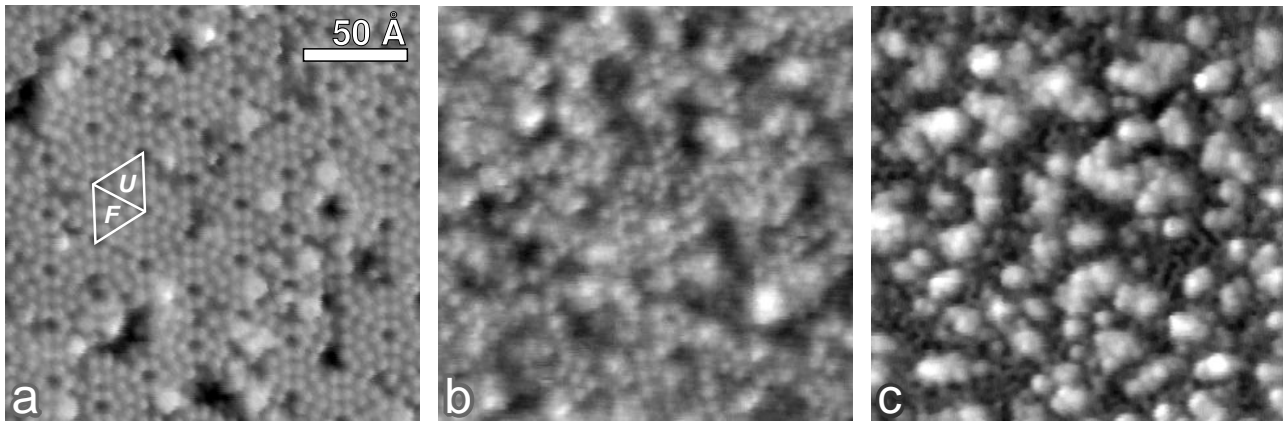


Bild 7.26: Platindeposition bei Raumtemperatur. Die Platinbedeckung beträgt in (a) etwa 0.06; (b) etwa 0.4 und (c) 1.03 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$. Die Aufnahmen entstanden auf unterschiedlichen Proben mit Biasspannungen von (a) +3 V; (b) +1 V; (c) +2 V.

struktur erkennbar. Gemäß der Sättigungsbedeckung von 0.26 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin für die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase hätte die Oberfläche jedoch den vollständigen Verlust der (7×7) -Rekonstruktion aufweisen müssen. Somit wird deutlich, daß die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Bildung, sollte sie überhaupt ablaufen, stark gehemmt ist und Platin zu einem überwiegenden Teil in anderer Form auf der Oberfläche gebunden wird. Für diesen Prozeß kommen augenscheinlich strukturlose, heller erscheinende Cluster in Betracht.

Die höchste Bedeckung von 1.03 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin (c) läßt schließlich einen dichten Besatz mit strukturlosen Pt-Clustern erkennen. In den Zwischenbereichen hat sich eine recht homogen erscheinende Oberfläche mit irregulären, bandartigen Aufhellungen ausgebildet. Mit STM allein ist nicht klar zu entscheiden, ob es sich hierbei tatsächlich um eine unvollständig geordnete oder stark gestörte $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase handelt.

In der Literatur wird für das RT-Interface auf der Grundlage von UPS- und AES-Messungen allgemein ein starkes Intermixing zwischen Platin und Silizium mit Ausbildung silizidähnlicher Eigenschaften beschrieben. Dieses soll bis zu einer Bedeckung von $\approx 40 \text{ \AA}$ anhalten [Mat84]. [Mor88, Mor94] entwirft das Bild einer mehrstufigen Wechselwirkung zwischen Platin und Silizium. Zunächst soll die Deposition der ersten Monolage Platin nach und nach zur Entfernung der Si-Adatome ohne signifikante Änderungen der (7×7) -Oberflächenstruktur führen. Höhere Bedeckungen lassen dann eine lokal silizidähnliche Phase entstehen, wobei sich eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion andeutet. Schließlich bildet sich eine Pt-reiche Phase aus. [Ros86] diskutiert die Chemisorption von Pt-Atomen in sechszähligen interstitiellen Plätzen innerhalb der obersten Si(111)-Doppellage, gefolgt von einem Intermixing und der Nukleation von Pt_2Si -koordinierten Clustern.

Bezogen auf die STM-Messungen kann geschlußfolgert werden, daß die Zwischenbereiche in Bild 7.26 (c) lediglich eine interstitielle Einlagerung von Pt-Atomen in der obersten Si-Doppellage aufweisen, und daß eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase zumindest in diesem Bedeckungsbereich noch nicht vorliegt. Die gebildeten Cluster sollten neben Pt-Atomen auch einen Anteil Silizium enthalten, der mehr oder weniger den abgetragenen Si-Adatomen entspricht.

7.5 Hochtemperaturflashen

Die Regeneration der Si(111)-(7×7)-Oberfläche nach zuvor erfolgter Pt-Deposition ist durch Hochtemperaturflashen nur eingeschränkt möglich. Der wiederherstellbare (7×7)-Anteil hängt ab von der Höhe der Primärbedeckung und der Zahl und Länge der durchfahrenen Flash-Zyklen, deren jeweilige Endtemperatur auf einen kurz unterhalb der Schmelztemperatur des Si-Substrates liegenden Wert von 1250°C gesetzt wird. Zur Veranschaulichung sollen nachfolgend einige Experimentbeispiele zusammengefaßt werden.

Für eine Primärbedeckung von 1 ML_{Si(111)} Platin ergibt sich nach 10 Flash-Zyklen mit jeweiligen Haltezeiten von 7.5 sec ein weiterhin vollständiger Überzug der Oberfläche mit einer 'Pt-terminierten' Struktur, siehe Bild 7.28. (7×7)-Domänen treten für niedrigere Ausgangsbedeckungen von 0.257 ML_{Si(111)} Platin bei gleichzeitiger Intensivierung des Flashens in Form eines 6fachen Zyklus mit jeweiligen Haltezeiten von 20 sec auf. Der (7×7)-Oberflächenanteil erreicht hierbei etwa 50%. Die sukzessive Rückbildung der (7×7)-Rekonstruktion beginnt zunächst auf dem hohen Niveau einer Stufenkante und führt schließlich auch zur Bildung von (7×7)-Domänen im Zentrum der Terrasse. Auch für eine vergleichsweise geringe Anfangsbedeckung von nur 0.027 ML_{Si(111)} Platin nimmt nach einer entsprechenden Flash-Prozedur der Anteil der Pt-terminierten Oberfläche weiterhin 16% ein, siehe Bild 7.27. Die Pt-Termination erscheint jetzt nur noch in Form aufgeweiteter Grenzen zwischen den (7×7)-Domänen. Dabei kommt es an den Verzweigungspunkten zur charakteristischen Ausbildung größerer dreieckiger Bezirke, die wie die stapelfehlerfreien Hälften der (7×7)-Einheitszellen orientiert sind. Insbesondere im Hinblick auf eine geringfügige Pt-Resttermination bleibt festzuhalten, daß im Rahmen der vorliegenden Untersuchung die vollständige Rückbildung der (7×7)-Rekonstruktion auf der gesamten Substratoberfläche auch durch wiederholtes Flashen nicht erreicht werden konnte. [Yan86] bestätigt das schwierige Reinigen der Pt-terminierten Oberfläche, verglichen mit anderen Elementen, wie Ag, Al, Ta, V. Hier wird als wirkungsvolles Verfahren das langzeitige Sputtern mit Ar-Ionen

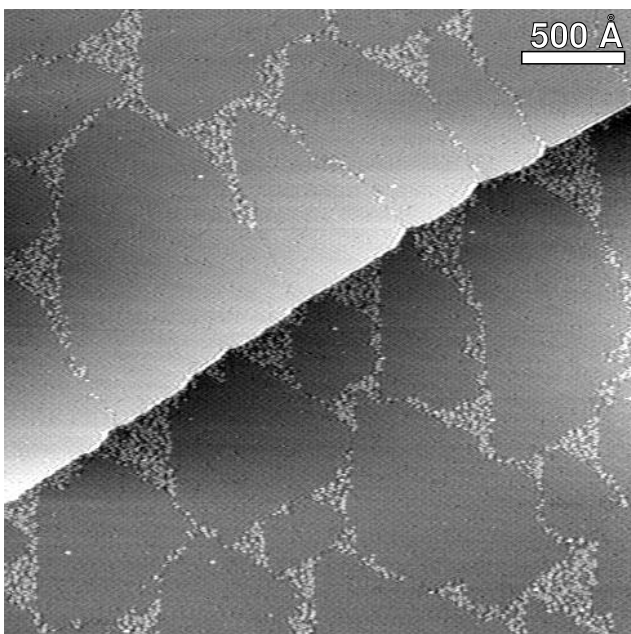


Bild 7.27: Topographie nach dem Hochtemperaturflashen einer primären Platinbedeckung von 0.027 ML_{Si(111)}. Es liegt ein Netzwerk aus heller erscheinenden, aufgeweiteten (7×7)-Domänengrenzen mit Platintermination vor. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Biasspannung von -1.5 V bei 386°C.

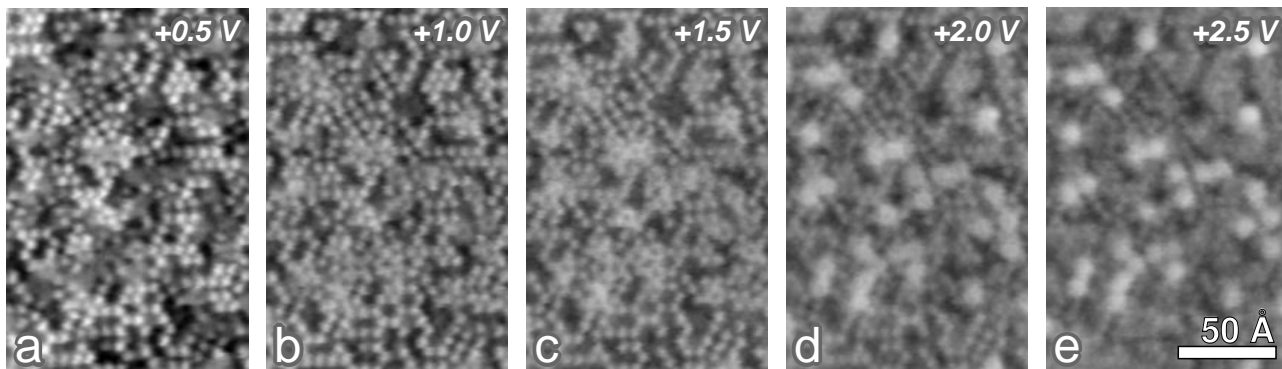


Bild 7.28: Platinterminierte Oberflächenstruktur nach dem Hochtemperaturflashen, aufgenommen bei RT mit verschiedenen positiven Biasspannungen: (a) +0.5 V; (b) +1 V; (c) +1.5 V; (d) +2 V; (e) +2.5 V. Die primäre Platinbedeckung betrug $1 \text{ ML}_{\text{Si}(111)}$, und es wurden 10 Flash-Zyklen mit einer Endtemperatur von 1250°C und einer jeweiligen Haltezeit von 7.5 sec durchfahren.

gefolgt von Hochtemperaturannealing beschrieben.

Die charakteristische Struktur der Pt-terminierten Domänen erinnert an die bei der 530°C -Epitaxie entstehende Si-reiche Anfangsform der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase mit partieller Adatombedeckung und zusätzlichen Ringstrukturen. In Bild 7.28 ist der Ausschnitt einer Pt-terminierten Oberfläche nach dem Abkühlen auf RT für verschiedene positive Biasspannungen gezeigt. Lokal bilden Adatome kleinste $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Domänen und Kettentopologien aus. Phasenversetzungen spielen bei der Nahordnung dieser Zellen eine dominierende Rolle. Während die Intensität der einzelnen Adatome für größere Spannungsbeträge ab +1 V recht konstant ist, so treten bei niedrigen Spannungen um +0.5 V einige Adatomgruppen in der Helligkeit stark hervor und verdeutlichen die Nichtäquivalenz der einzelnen Positionen. Die vorhandenen Ringstrukturen, die in Teilbild (c) bei +1.5 V am klarsten aufgelöst werden, zeigen das bekannte spannungsabhängige Aussehen.

7.6 Fazit und Ausblick

Das Pt/Si(111)-System grenzt sich in der Anfangsphase gegenüber den zuvor behandelten Fe/- und Cu/Si(111)-Systemen durch einen anderen Wachstumsmodus bei der Legierungsbildung ab. Bei Eisen und Kupfer erfolgt eine Reorganisation des Siliziums, indem Si-Atome flächenhaft abgetragen und an anderer Stelle mit der Metall-Spezies zu Silizidinseln neu aufgebaut werden. Platin wird demgegenüber direkt in die Si-Oberfläche inkorporiert. Es kommt zur Bildung der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - und nachfolgend $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})\text{R}13.9^\circ$ -Phase, ohne daß langreichweitige Umstrukturierungsprozesse des Si-Substrates ablaufen und die Rauigkeit der Oberfläche aufgrund Inselwachstums zunimmt.

Neben den von LEED-Experimenten her bekannten Phasen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ und $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ konnten mit STM weitere Strukturen $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})\text{R}13.9^\circ$, $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})^*\text{R}13.9^\circ$, quasi- (3.2×3.2) , $(5\times 5)\text{R}0^\circ$ und *Stranski-Krastanov*-Inseln aufgedeckt werden. Mit eingeschränkter Gültigkeit für die *Stranski-Krastanov*-Inseln liegen die neuen Phasen nur im unteren Temperaturbereich bis

etwa 400°C stabil vor. Für höhere Temperaturen bis näherungsweise 480°C können sie jedoch metastabil auftreten. Abgesehen von ersten Stöchiometrie-Ergebnissen ist der Aufbau sämtlicher Phasen unklar. Es wären daher Beugungsuntersuchungen zur Bestimmung der Atompositionen wünschenswert. Diesbezüglich erscheint für die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ -Phase eine vollständige Termination der Substratoberfläche ohne Begleitung der übrigen Strukturen bei starker Reduzierung der Wachstumsrate möglich. Die STM-Daten lassen vermuten, daß es sich zumindest bei den großflächig auftretenden Phasen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ und $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ um 2-dimensionale Oberflächenphasen handelt. Insofern wäre es interessant, Messungen bei höheren Bedeckungen vorzunehmen, da erhebliche Topographieumbrüche zu erwarten sind. Erste Vorabstudien deuten darauf hin, daß jenseits einer geschlossenen $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -Oberfläche in hohem Maße stabile *Stranski-Krastanov*-Inseln ausgebildet werden. Aufgrund der Tatsache, daß das Wachstum im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur unter RDE-Bedingungen untersucht wurde, wäre es darüber hinaus wünschenswert, Messungen auch zum SPE-Verfahren durchzuführen.

In jüngerer Zeit wird versucht, die Materialparameter von Infrarot-Detektoren auf Pt-Si-Basis durch Zulegen von Iridium zu verbessern [Lah97]. Angestrebt werden eine höhere Grenzwellenlänge und gesteigerte Sensitivität. Im Hinblick auf die Herstellung geschlossener epitaktischer Schichten mit glattem Interface könnten *zeitaufgelöste* STM-Messungen an einem solchen ternären Pt-Ir-Si-Mischsystem zum Verständnis des Wachstumsverhaltens beitragen.

Literatur

- [Ben92] P. A. Bennett, M. Copel, D. Cahill, J. Falta, R. M. Tromp, *Ring Clusters in Transition-Metal - Silicon Surface Structures*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1224, (1992)
- [Che85] J.-R. Chen, T.-S. Heh, M.-P. Lin, *Epitaxial Growth of Platinum Silicide Layers on (111) Si Substrates*, Surf. Sci. **162**, 657, (1985)
- [Che89] J.-R. Chen, L.-D. Chang, F.-S. Yeh, *Effects of the Film Thickness on the Interfacial Reaction of Pt/(111)Si*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1345, (1989)
- [Kum95] Y. Kumagai, K. Ishimoto, S. Hashimoto, K. Park, F. Hasegawa, *Comparison of Planar to Columnar Transformation of PtSi Layers on Si(001) and Si(111) Substrates in the Si Capping Layer Growth Process*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4621, (1995)
- [Lah97] P. Lahnor, D. Worle, M. Schulz, *Tayloring of the Schottky Barrier Height of Pt-Ir mixed Silicide Infrared Detectors*, Appl. Phys. A **64**, 101, (1997)
- [Mat84] R. Matz, R. J. Purtell, Y. Yokota, G. W. Rubloff, P. S. Ho, *Chemical Reaction and Silicide Formation at the Pt/Si Interface*, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 253, (1984)
- [Mor88] P. Morgen, M. Szymonski, J. Onsgaard, B. Jørgensen, G. Rossi, *Formation of the Pt-Si(111) Interface*, Surf. Sci. **197**, 347, (1988)

- [Mor94] P. Morgen, B. Jørgensen, J. Gordon, *The Pt/Si(111) Interface and the Properties of Thin Pt Layers on Si*, Physica Scripta T**54**, 278, (1994)
- [Naf97] S. J. Naftel, A. Bzowski, T. K. Sham, D. X. Xu, S. R. Das, *XAFS Studies of self-aligned Platinum Silicide Thin Films at the Pt $M_{3,2}$ -Edge and the Si K-Edge*, J. Phys. IV, Colloq. **7**, 1131, (1997)
- [Nem87] R. J. Nemanich, C. M. Doland, F. A. Ponce, *Reactive Interface Formation – Pt/Si(111): Nucleation and Morphology*, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 1039, (1987)
- [Nis95] K. Nishikawa, M. Yamamoto, K. Ichimiya, Y. Umetani, T. Kingetsu, *Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy Study on Interface between Molecular-Beam-Grown Pt Film and Si(111) Substrate*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3336, (1995)
- [Oka80] S. Okada, Y. Kishikawa, K. Oura, T. Hanawa, *LEED Observation of the Platinum induced Superstructures on Si Substrates*, Surf. Sci. **100**, L457, (1980)
- [Par95a] S. A. Parikh, M. Y. Lee, P. A. Bennett, *Transition Metal induced Ring-Cluster Structures on Si(111)*, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1589, (1995)
- [Par95b] S. A. Parikh, *Structures and Kinetics of Transition Metals on Silicon(111) studied with Scanning Tunneling Microscopy (Silicides, Surface Reactions, Island Growth)*, Diss., Arizona State University, Department of Science and Engineering of Materials, Tempe, Arizona, (1995)
- [Ros82] G. Rossi, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau, W. E. Spicer, *Si(111)-Pt Interface at Room Temperature: A Synchrotron Radiation Photoemission Study*, Phys. Rev. B **25**, 3627, (1982)
- [Ros86] G. Rossi, D. Chandesris, P. Roubin, J. Lecante, *The Growth of Pt/Si(111)-(7×7) Interfaces as probed by Pt L₃ SEXAFS*, J. Phys. Colloq. **47**, 521, (1986)
- [Sin72] A. K. Sinha, R. B. Marcus, T. T. Sheng, S. E. Haszko, *Thermal Stability of Thin PtSi Films on Silicon Substrates*, J. Appl. Phys. **43**, 3637, (1972)
- [Wit83] M. Wittmer, *Growth Kinetics of Platinum Silicide*, J. Appl. Phys. **54**, 5081, (1983)
- [Yan86] W. S. Yang, S. C. Wu, F. Jona, *Structural Reactions of Si(111)-(7×7) with Metals*, Surf. Sci. **169**, 383, (1986)

Kapitel 8

Kupfer auf Wolfram(110)

Nach einer kurzen Einführung in die Thematik der Metall-Metall-Epitaxie des Cu/W(110)-Systems in Abschnitt 8.1 soll in Abschnitt 8.2 zunächst ein zusammenfassender Überblick über den Wachstumsprozeß bis hin zu höheren Cu-Bedeckungen von etwa 6 Monolagen (ML) gegeben werden. Anschließend erfolgt die ausführliche Diskussion des Nukleationsprozesses, der sich ausbildenden Versetzungsnetzwerke und hierzu passender Modelle des atomaren Aufbaus für die verschiedenen Bedeckungslagen. Im einzelnen werden abgehandelt die 1. Lage in Abschnitt 8.3, die 2. Lage in Abschnitt 8.4, die 3. und 4. Lage in Abschnitt 8.5 und nochmals höhere Lagen in Abschnitt 8.6. Nach der Diskussion des Wachstums bei höheren Substrattemperaturen in Abschnitt 8.7 und der Beeinflussung durch Kontaminationen in Abschnitt 8.8 schließt das Kapitel in Abschnitt 8.9 mit einem Fazit und Ausblick.

8.1 Einführung

Unterschiedliches Kristallgitter und *misfit* führen bei der Adsorption dünner heteroepitaktischer Metallfilme häufig zu ausgeprägten Strukturtransformationen des Adsorbates. Verschiedene strukturelle Defekte können abhängig von Bedeckungsgrad, Temperatur und Wachstumsrate auftreten. Häufig nimmt die Adsorbatschicht für dünnste Filmstärken von nur wenigen ML die Struktur des Substrates an und wächst pseudomorph, vergleiche Abschnitt 4.3. Ab einer bestimmten Bedeckung beginnt der Film aufgrund wachsender mechanischer Verspannung zu relaxieren, und es kommt zur Ausbildung einzelner Versetzungen bzw. Versetzungsnetzwerken [Mer91]. Alle diese Details des Strukturüberganges von einer Einfach- zu einer Vielfachlage können auch bei dem System Cu/W(110) beobachtet werden.

Ausführliche Strukturuntersuchungen wurden in der Literatur bereits mittels LEED, AES [Tay66, Mos69, Bau74, Bau82], RHEED [Lil90], He-Beugung [Xu91], SPLEEM [Pop93] und LEEM [Luo96] vorgenommen. Da mit den genannten Techniken aber nur oberflächenmittelnde oder langreichweitige Informationen gewonnen werden, ist die Beschreibung des Systems immer noch recht unvollständig. In diesem Licht erscheint es nicht verwunderlich, daß die exakte atomare Struktur der verspannten Übergangsschichten nicht widerspruchsfrei geklärt werden konnte. Unterschiedliche Modelle wurden von Moss & Blott [Mos69] und Bauer et al. [Bau74]

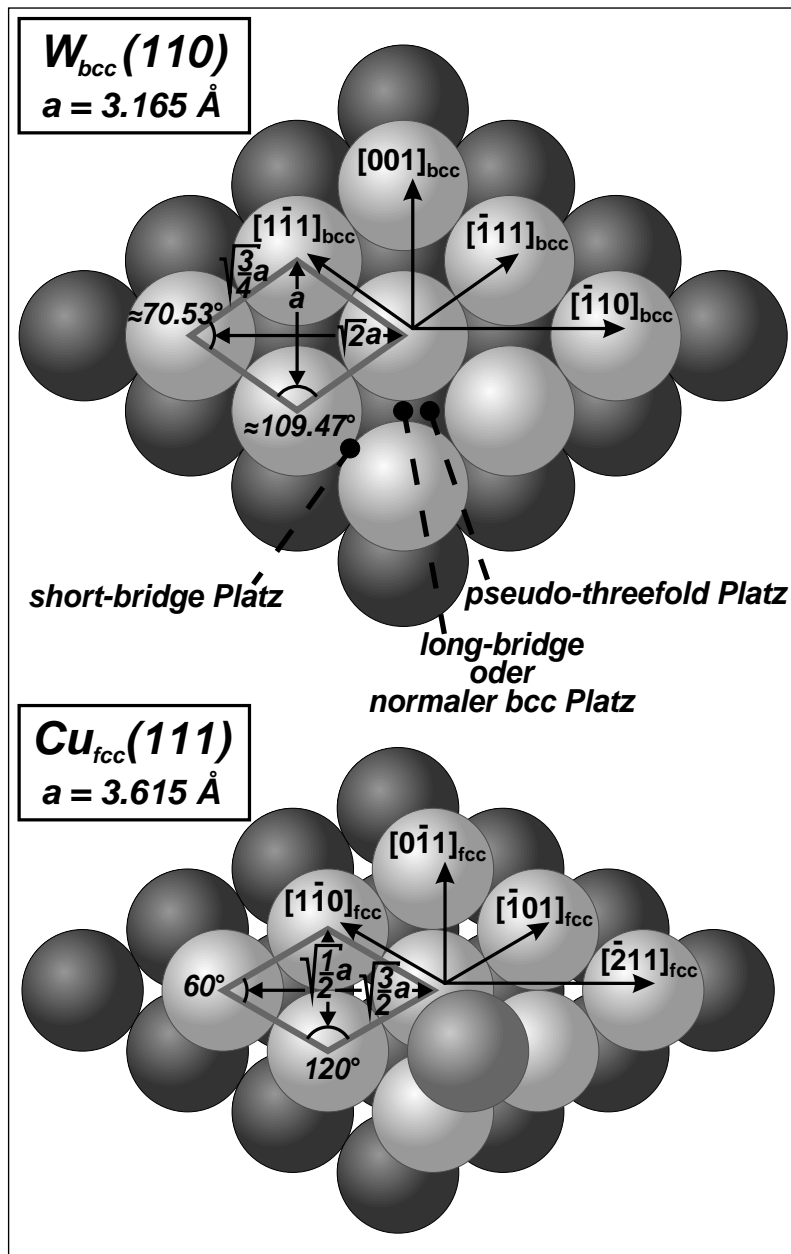


Bild 8.1: Schematische Modelle der bcc-(110)-Oberfläche von Wolfram und der fcc-(111)-Oberfläche von Kupfer. Die Orientierung der Einheitszellen zueinander erfolgt in Nishiyama-Wassermann-x-Konfiguration. Drei hochsymmetrische Positionen für Adsorbatatome sind auf der Wolfram-Oberfläche markiert.

vorgeschlagen. Mit den vorliegenden STM-Messungen soll ein tieferes Verständnis des bedeckungsabhängigen Strukturüberganges erlangt werden. Darüber hinaus sind Wachstumsmechanismen und atomare Details in der initialen Wachstumsphase ausführlich zu untersuchen.

Es sollen die Grundstrukturen der beiden ausgewählten Metalle kurz vergegenwärtigt werden: Wolfram bildet ein *bcc*-Gitter mit einem kubischen Gitterparameter von $a_W = 3.165 \text{ \AA}$. Kupfer weist demgegenüber ein *fcc*-Gitter auf; der Gitterparameter beträgt $a_{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$. Bild 8.1 zeigt die für das W-Substrat gewählte (110)-Oberfläche und die für die Epitaxie relevante (111)-Oberfläche des Cu-Adsorbates. Die beiden Oberflächeneinheitszellen sind in *Nishiyama-Wassermann-x*-Konfiguration [Bau86] zueinander orientiert.

Alle STM-Bilder dieses Kapitels wurden im *constant current mode* mit Tunnelströmen von 1 - 3 nA und Biasspannungen zwischen -200 und +200 mV aufgenommen. Die SPALEED-Mes-

sungen erfolgten mit Elektronenenergien zwischen 160 und 165 eV.

8.2 Wachstumsprozeß in der Übersicht

Bild 8.2 gibt einen umfassenden Einblick in den epitaktischen Wachstumsprozeß von Kupfer auf W(110) bis zu einer Bedeckung von mehreren ML. Die Sequenz wurde *in situ* während der Bedampfung aufgenommen und zeigt in allen Teilbildern den gleichen Ausschnitt der Oberfläche. Für die Substrattemperatur wurde ein leicht erhöhter Wert von etwa 80°C gewählt. Die gemittelte augenscheinliche Bedeckung reicht exakt von $\Theta = 0$ bis auf 6.01 ML, was mit der Nukleation der 8. Einzellige in der am höchsten bedeckten Region zusammenfällt.

Der Wachstumsprozeß beginnt mit der Nukleation von Cu-Inseln, die innerhalb der 1. ML eine lockere, fraktale Geometrie ausbilden (a). Nachfolgend werden die Leerstellen in dieser Lage aufgefüllt, bis eine geschlossene 1. Cu-Lage vorliegt (d). Die 2. ML wächst ebenfalls in einer fraktalen, wenn auch gleich etwas kompakteren Geometrie (e). In Kontrast zur 1. Cu-Lage findet jetzt, bezogen auf das Substrat, eine starke Bevorzugung des Wachstums entlang der $[001]_{bcc}$ -Richtung statt. Es ist bemerkenswert, daß sofort, nachdem sich eine 2. Lage-Fläche ausgebildet hat, ein Besatz mit Clustern der 3. Lage erfolgt. Mit der Komplettierung der 2. ML (g) verbinden sich diese Cluster zu langen, schmalen Ketten, die wiederum in $[001]_{bcc}$ -Richtung orientiert sind. Der Grad der Ordnung dieser Struktur ist nicht ausgesprochen perfekt, die Ketten können sich krümmen und manchmal auch aufspalten. Nach der makroskopischen Komplettierung der 2. ML, bei der eine hohe Anzahl kleiner Leerstellen zurückbleibt, kommt es zu einer verstärkten Auffüllung von Lücken zwischen benachbarten Ketten, was zu einer statistischen Verteilung von 3. Lage-Inseln führt (i).

Unter erneuter Ausbildung einer fraktalen Wachstumsfront beginnt die 4. ML mit dem Wachstum generell lange Zeit, bevor die 3. Lage komplettiert ist (j). Dementsprechend erfordert die Bildung der kohärent dichten 4. Lage eine simultane Auffüllung der darunterliegenden Leerstellen in der 3. Lage. Als bewegte Bildsequenz gesehen, erscheint der Wachstumsprozeß der 4. Lage als eine benetzende Ausbreitung mit bevorzugter Bedeckung gefüllter 3. Lage-Flächen. Durch forciertes Vorwachsen in diesen Bereichen werden an der Wachstumsfront oftmals Leerstellen umschlossen, die erst sukzessiv aufgefüllt werden. Jenseits der 4. Lage ändert sich der Wachstumsmodus einer ML nochmals und ähnelt jetzt dem für Kupfer auf Cu(111) typischen. Hierbei werden kompakte Inselformen mit einer geschlossenen, linearen Wachstumsfront ausgebildet (m - p). Die Inselränder zeigen einen hexagonalen Umriß, korrespondierend mit der hexagonalen Symmetrie der *fcc*-(111)-Oberfläche, die in *Nishiyama-Wassermann-x*-Konfiguration zum W(110)-Substrat orientiert ist.

Es muß angemerkt werden, daß der gescannte Sektor in Bild 8.2 eine inhomogene Bedeckung über die gesamte Sequenz hin zeigt. Der Grund hierfür ist in einer relativ stumpfen Spitze, bezogen auf die Größe des gezeigten Ausschnittes, zu suchen, die während des Rastervorganges eine teilweise Abschattung des atomaren Cu-Strahles hervorruft. Der Cu-Fluß ist auf diese Weise von oben rechts nach unten links hin zunehmend reduziert. Auch die Ausführung einer Abziehprozedur für die Tunnelspitze zwischen den Bildern konnte diesen Effekt nur in einem

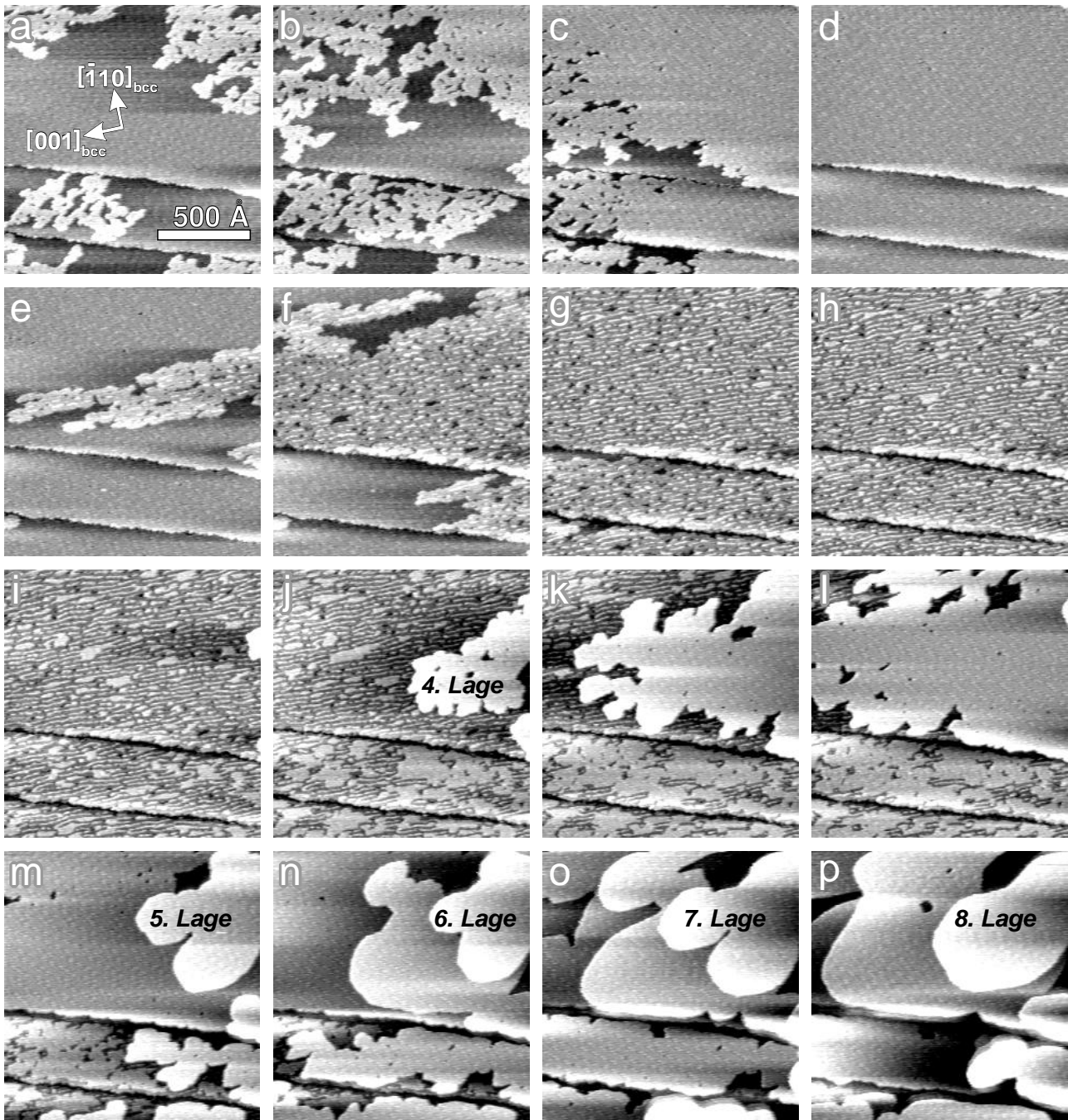


Bild 8.2: Epitaktisches Wachstum von Kupfer auf Wolfram(110) bei 80°C. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 2:08 min nach dem Start der Kupferdeposition und die gesamte augenscheinliche Bedeckung Θ sind: (a) 2, 0.23 ML; (b) 5, 0.48 ML; (c) 8, 0.84 ML; (d) 11, 0.99 ML; (e) 14, 1.15 ML; (f) 17, 1.61 ML; (g) 20, 1.97 ML; (h) 23, 2.07 ML; (i) 26, 2.20 ML; (j) 29, 2.49 ML; (k) 32, 2.97 ML; (l) 35, 3.32 ML; (m) 41, 3.79 ML; (n) 47, 4.27 ML; (o) 59, 5.19 ML; (p) 71, 6.01 ML. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 47 sec von der Oberfläche abgezogen.

beschränkten Maße kompensieren. Darüber hinaus ist zu bemerken, daß Musterungen, die auf geschlossenen Lagen gesehen werden können, aufgrund des Beheizens der Probe ihre Ursache in elektronischem Rauschen haben und nicht als physikalische Details interpretiert werden dürfen.

8.3 Erste Lage

Bild 8.3 zeigt den Nukleationsprozeß und das Wachstum im Submonolagenbereich mit größerer zeitlicher Auflösung bei Raumtemperatur (RT). Die Bedeckung reicht bis auf $\Theta = 0.35$ ML hinauf. In Teilbild (a) sind fünf einzelne Cu-Inseln auf einer breiten Substratterrasse nukleiert. Die Anzahl der Inseln steigt nachfolgend nicht weiter an, d.h., die Nukleationsphase ist in diesem Stadium bei einer Bedeckung von 0.01 ML bereits abgeschlossen. Die anfängliche Wachstumsrate, die zu der vorliegenden Nukleationsdichte von $\approx 1/500\,000 \text{ \AA}^{-2}$ führt, beträgt $\approx 0.0004 \text{ ML}\cdot\text{sec}^{-1}$, was $5.65 \times 10^{11} \text{ Atomen}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}$ entspricht, wenn der Film als pseudomorph bezüglich des W-Substrates angenommen wird, s.u. Bei 0.35 ML beträgt der Inseldurchmesser etwa 800 \AA (l), was mit Ergebnissen von [Xu91] korrespondiert, die einen Durchmesser von über 100 \AA bei 0.5 ML angeben.

Wie bereits angemerkt, zeigen die Inseln ein irreguläres, 2-dimensionales, fraktales Wachstum ohne Vorzugsrichtung, welches durch die Aneinanderkettung kleiner, kompakter Cluster mit einem anfänglichen Durchmesser von $25 - 35 \text{ \AA}$ verwirklicht wird. Dieses fraktale Wachstum von Clustern unterscheidet sich von dem Wachstumsmodus, der durch die Theorie der diffusionslimitierten Aggregation einzelner Atome nach Witten and Sanders [Wit81, Wit83] beschrieben wird. Stattdessen kann die Clusterbildung als Konsequenz einer hohen Bindungsenergie für einzelne

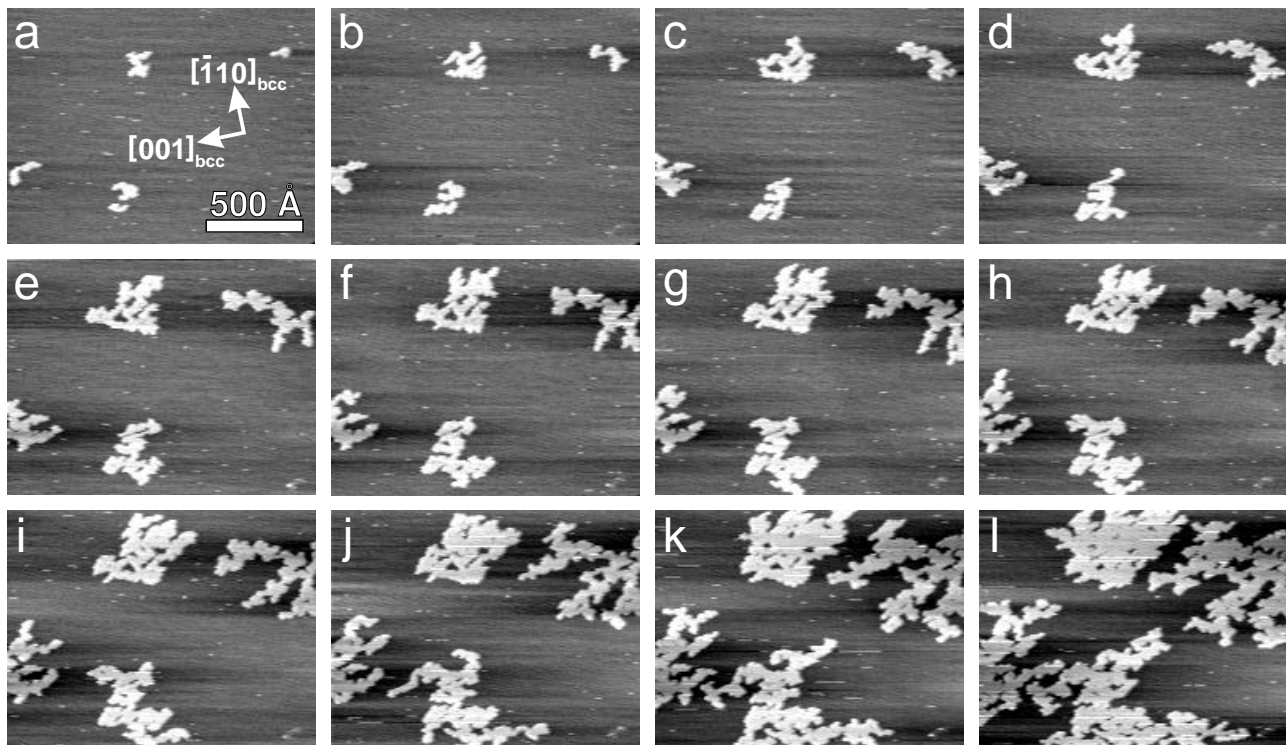


Bild 8.3: Nukleation fraktaler Inseln der 1. Lage bei RT. Die Gesamtbdeckung beträgt am Ende der Sequenz $\Theta=0.35$ ML. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von $\approx 1:24$ min nach Depositionsbeginn sind: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 5; (e) 7; (f) 9; (g) 11; (h) 13; (i) 15; (j) 21; (k) 30; (l) 42. Die Tunnelspitze wurde für 27 sec vor den ersten drei und für 19 sec vor den restlichen Zeitintervallen von der Oberfläche abgezogen.

Cu-Atome nur innerhalb eines primär kleinen Aggregationskomplexes verstanden werden. Die Größe eines entsprechenden energetischen Beitrages kann wiederum durch eine Erniedrigung der Verspannungsenergie erklärt werden, die aufgrund der Einwärtskipfung von Cu-Atomen an den Rändern der pseudomorphen Cluster resultiert. Ein Cluster bildet sich demnach um ein Nukleationszentrum herum, indem solange einzelne Cu-Atome forciert inkorporiert werden, wie die Clustergröße unterhalb einer bestimmten Grenze verbleibt. Die beschränkte Größe eines Clusters findet seinen Ursprung darin, daß mit steigender Clustergröße die Zunahme der Einwärtskipfung die Adsorptionsenergie auf dem W-Substrat reduziert, so daß schließlich in den Randpositionen zusätzliche Cu-Atome nicht mehr stabil sind. Von diesem Punkt aus erfolgt weiteres Wachstum durch Bildung neuer Cluster, die nur durch kleine Stege mit dem zuvor gebildeten Komplex verbunden sind. Diffusion entlang einer Clusterkante ist möglich, aber eine Inkorporation, die zu einer kompakten Inselform führen würde, ist in hohem Maße unterdrückt, da die Bindungsenergie am Clusterrand jenseits der kritischen Größe zu schwach wird.

Es erscheint sinnvoll, diesen streßlimitierenden Effekt als die treibende Kraft des fraktalen Wachstumsmodus anzusehen, da die Fraktalität der Inselform auch bei Temperaturen von 250°C nicht signifikant abnimmt, wie aus weiteren Messungen hervorgeht. Die untergeordnete Rolle einer kinetischen Begrenzung wird ebenso von [Mo94] postuliert, die selbst nach dem Annealen bei hohen Temperaturen von 400°C keinen Wechsel der fraktalen Rauigkeit feststellen. Demzufolge ist das Gleichgewicht der beiden konkurrierenden Triebkräfte, auf der einen Seite die Minimierung der in Cu-Stufenkanten gespeicherten Energie mit der Bevorzugung gerader Inselränder, auf der anderen Seite die Minimierung der *misfit*-bedingten Verspannungsenergie zum Substrat mit der Tendenz zur Bildung kleiner Inseln, in Richtung der letzteren verschoben. Ein möglicher Schlüssel hierfür liegt in der schwächeren lateralen Bindung der Cu-Atome auf W(110), verglichen mit dem System Cu/Mo(110), bei welchem der erste Punkt dominiert [Pau87], und es zum Wachstum von glatten Streifen an Stufenkanten kommt [Mun89, Bau94, Jun95]. Das dendritische Wachstum an Stufenkanten des W(110)-Substrates, siehe Bild 8.4, kann nach [Jun95] als 2-dimensionales Analogon des 3-dimensionalen *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus aufgefaßt werden. Die Stufenkante (3D der Oberfläche entsprechend) wird zunächst durch eine geschlossene Atomreihe (3D eine Atomlage) benetzt, und hieran anschließend setzt ein 2-dimensionales Dendritenwachstum (3D ein Inselwachstum) ein.

Das Wachstum der Fraktale ist, wie in der Sequenz von Bild 8.3 zu sehen, sehr ungleich verteilt. Z.B. unterbleibt eine Bildung von Clusterarmen an der Unterseite der linken oberen Insel (d - k), während in der Zwischenzeit die rechte obere Insel drei große Arme ausstreckt. Dies kann evtl. in der Weise erklärt werden, daß zur Bildung eines Clusters eine definierte Anzahl zusammenstreffender Atome, ähnlich eines kritischen Clusters, notwendig ist. Ein solcher Prozeß wäre ein statistisches Ereignis, das in denjenigen Regionen bevorzugt auftritt, in denen das Verhältnis von Inselrand zu unbedeckter Oberfläche klein ist.

In Bild 8.3 ist neben der fraktalen Verkettung von Clustern ein weiterer Wachstumsprozeß zu erkennen. Es handelt sich hierbei um die Zunahme der Clusterdurchmesser im Innern einer Insel und die Auffüllung von unbedeckten Zwischenregionen. Dieser Prozeß wird durch Cu-Atome hervorgerufen, die innerhalb von Leerstellen auf das Substrat auftreffen oder die anfänglich auf der fraktalen Cu-Lage landen und nach dem Hinunterspringen an den Clusterrändern zwangs-

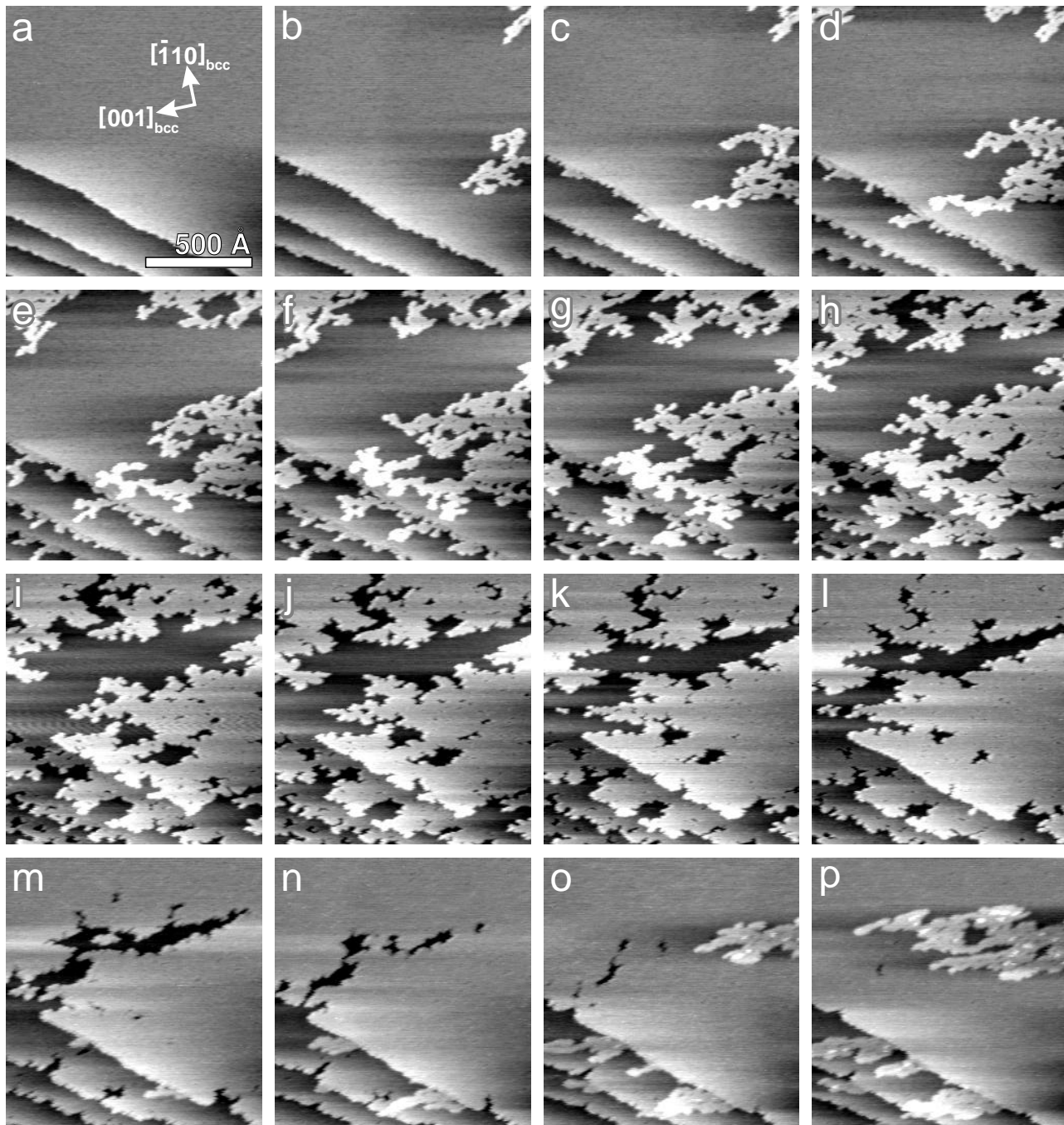


Bild 8.4: Wachstum bis zum Nukleationsbeginn der unvollständigen Tripellage bei RT. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 1:39 min nach Depositionsbeginn und die Gesamtbedeckung Θ sind: (a) 0, 0 ML; (b) 1, 0.05 ML; (c) 2, 0.09 ML; (d) 3, 0.13 ML; (e) 5, 0.22 ML; (f) 7, 0.31 ML; (g) 9, 0.39 ML; (h) 11, 0.45 ML; (i) 13, 0.51 ML; (j) 15, 0.62 ML; (k) 17, 0.69 ML; (l) 19, 0.78 ML; (m) 21, 0.85 ML; (n) 23, 0.95 ML; (o) 25, 1.06 ML; (p) 27, 1.16 ML. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 32 sec von der Oberfläche abgezogen.

weise inkorporiert werden.

Bild 8.4 zeigt eine Wachstumssequenz bei RT bis zur Vervollständigung der 1. und dem Wachstumsbeginn der 2. Lage. Im Bildausschnitt liegen drei atomare Stufen des W-Substrates vor.

Der Einfluß dieser Stufenkanten auf den Wachstumsprozeß resultiert in einer bevorzugten Nukleation von Cu-Clustern entlang dieser Kanten. Das fraktale Stufenwachstum zeigt eine ausreichende Beweglichkeit der Cu-Atome an, um bei einem Fluß von 1.81×10^{12} Atomen \cdot cm $^{-2}$ \cdot sec $^{-1}$ innerhalb Terrassenbreiten von wenigstens 250 Å die W-Stufen zu erreichen. Eine Nukleation freier Inseln kann bei 5-10mal höheren Cu-Flüssen auf mehr als ≈ 1000 Å breiten Terrassen beobachtet werden. Der Abstand zwischen solchen Inseln und der ursprünglichen Stufenfront ist konsistent mit der Inseldichte des ungestuften Bildausschnittes in Bild 8.3. Für die in Bild 8.4 gewählte Biasspannung von +200 mV setzen sich die Cu-bedeckten Areale von der ursprünglichen W-Stufenkante in ihrer Helligkeit ab. Dies erfolgt nach [Mo94] durch einen geometrischen Kontrast, der aufgrund der unterschiedlichen Größen von Cu- und W-Atomen und des damit einhergehenden Dickenunterschiedes der entsprechenden Atomlagen entsteht. Die Grenze bleibt in ihrem Verlauf unverändert und gleichermaßen scharf wie ursprünglich in Teilbild (a), was das Ausbleiben jeglicher Vermischung zwischen W- und Cu-Atomen anzeigt. Dieses Verhalten ändert sich ebenfalls bei höheren Temperaturen von 250°C nicht, wie weitere Messungen zeigen.

Aufgrund des 2-dimensionalen Wachstums der fraktalen 1. Cu-Lage kann geschlußfolgert werden, daß eine signifikante Schwoebel-Barriere an der Cu-Stufenkante fehlt oder zumindest klein ist in bezug auf die hohe Stufenkanten-Wechselfrequenz der Cu-Atome auf der fraktalen Inseloberfläche. Andererseits zeigen quantitative Analysen der Sequenz aus Bild 8.4 und auch weiterer Depositionsexperimente bei höherer Temperatur um 250°C, daß die Gesamtfläche der gewachsenen Cu-Streifen und Inseln annähernd proportional zu der Breite der jeweiligen W-Terrasse ist. Dies bedeutet, daß im Temperaturbereich zwischen RT und wenigstens 250°C Cu-Atome an diejenige Terrasse gebunden sind, auf der sie ursprünglich landen und gibt einen Hinweis auf eine signifikante Energiebarriere an der Grenze zwischen der W-Stufenkante und dem angewachsenen Cu-Streifen. Demzufolge werden Cu-Atome daran gehindert, von der Cu-bedeckten Fläche auf das annähernd auf gleichem Niveau liegende W-Substrat zu wechseln und vice versa. Das Überwinden dieser Energiebarriere wurde nur für das verwandte System Cu/Mo(110) bei höheren Substrattemperaturen festgestellt [Jun95], was in dem dortigen Fall, unabhängig von der jeweiligen Terrassenbreite, zu einer einheitlichen Breite der an Stufenkanten angewachsenen Cu-Streifen führt. Jung et al. [Jun95] sind der Auffassung, daß eine Erklärung für die Energiebarriere nicht ausschließlich in der schwächeren Bindung der Cu-Atome auf der Cu-bedeckten Fläche zu finden ist, da dieser Mechanismus aufgrund einer Potentialstufe nur die Diffusion von Wolfram auf Kupfer verhindert. Stattdessen wird ein Effekt in Betracht gezogen, der ähnlich demjenigen ist, der zur Ausbildung der von der Homoepitaxie bekannten Schwoebel-Barriere an Stufenkanten führt. Die Bezeichnung 'Schwoebel-Barriere in der Ebene' für das System der Cu-W-Grenze scheint demnach sinngebend.

Im Gegensatz zu Bild 8.4 kann in Bild 8.2 keine Nukleation von Cu-Clustern an Stufenkanten beobachtet werden. Dies scheint nicht eine Folge der etwas höheren Substrattemperatur zu sein, da Kantenwachstum in Experimenten bei noch höherer Temperatur von 250°C wiederum beobachtet wird. Wahrscheinlichere Ursache ist eine ausgezeichnete azimutale Orientierung dieser Stufenkanten. Letztendlich kann auch eine geringfügige Kontamination durch beispielsweise CO oder O, trotz äußerst sauberer Arbeitsweise, nicht ausgeschlossen werden. Es ist bekannt, daß selbst kleine Mengen CO das Wachstum an Stufenkanten vollständig ändern können [Kal98].

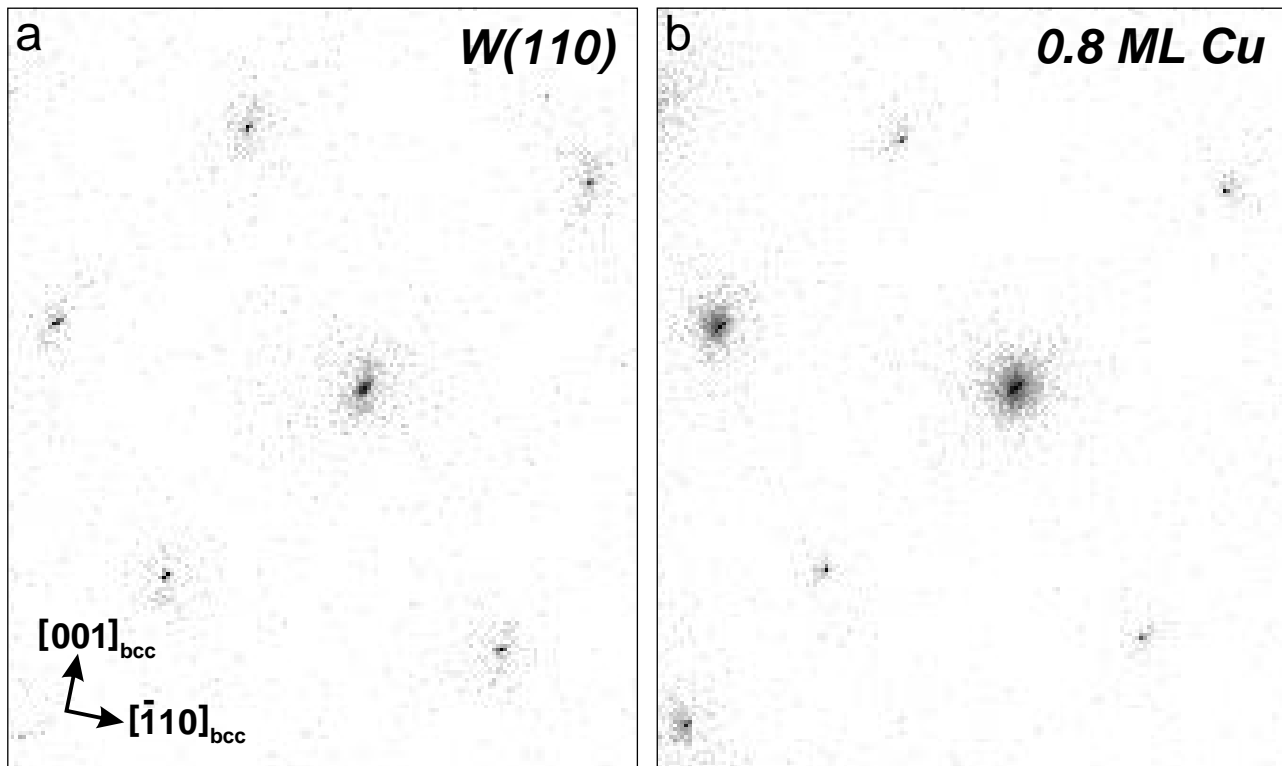


Bild 8.5: (a) LEED-Beugungsreflexe der reinen Wolfram(110)-Oberfläche und (b) nach der Deposition von $\Theta \approx 0.8$ ML Kupfer auf Wolfram(110) bei RT.

In jedem Fall ist hier die Annahme einer hohen Kantenenergie aufgrund der hohen Oberflächenenergie des W-Substrates nicht gerechtfertigt. Das von [Jun95] postulierte starke Bestreben für Kupfer, sich aufgrund seiner geringeren Oberflächenenergie an Substratstufen anzulagern, um die Kantenenergie des Wolframs zu erniedrigen, findet nicht statt. Das Ausbleiben jeglicher Benetzung innerhalb der 1. ML Kupfer führt in Bild 8.2 dazu, daß höhere Lagen Gräben entlang der ursprünglichen Stufenverläufe ausbilden. Diese trennen die einzelnen Terrassen auch für höhere Bedeckungen in unabhängige Systeme. Das Wachstum überschreitet nicht die atomaren Stufen, und auf jeder Terrasse ist hinsichtlich der Nukleation einer jeweils nächsthöheren Lage ein eigenes Nukleationsereignis erforderlich. Aus Bild 8.4 geht hervor, daß auch bei erfolgter Benetzung ein Überwachsen von Cu-Clustern auf benachbarte, an W-Stufen angewachsene Cu-Flächen, was äquivalent zur Ausbildung einer 2. Lage ist, zunächst streng unterbleibt. Erst nachdem die 1. ML eine Bedeckung von $\approx 78\%$ in Teilbild (1) erreicht hat, tritt dieser Prozeß erstmals auf.

STM-Bilder der geschlossenen 1. Lage zeigen keine periodischen strukturellen Details. Dies deutet auf eine pseudomorphe Struktur, d.h. eine Auflage mit kommensuralem Gitterparameter hin, die sich nach [Nov77] ausbildet, wenn die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen von vergleichbarer oder größerer Stärke als die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sind. Auf der Basis eines Modells, das elastische Wechselwirkungen innerhalb der Epilage und ein starres periodisches Substratfeld berücksichtigt, zeigten Bauer und van der Merwe [Bau86], daß das Wachstumsverhalten durch das Verhältnis der Nachbaratomabstände in der Epilage zu denen in der Substratlage bestimmt ist. Für einen Wert von 0.933 für das Cu/W(110)-System wird Pseu-

domorphie bis zur Vervollständigung der ersten ML vorhergesagt. LEED-Daten von [Bau74] und eigene hochauflösende LEED-Messungen mit einem SPAL-System, siehe Bild 8.5, zeigen tatsächlich, daß das Beugungsmuster sich bis zu einer Bedeckung von 14×10^{14} Atomen·cm⁻² nicht ändert. Da eine W(110)-Ebene aus 14.12×10^{14} Atomen·cm⁻² besteht, bekräftigt dies eine im Einklang zur W(110)-Unterlage erfolgende Adsorption von Kupfer innerhalb der 1. Lage.

Nichtsdestoweniger spielen Verspannungseffekte weiterhin eine wichtige Rolle, wie anhand der nicht perfekt homogenen Schließung der 1. Lage gesehen werden kann. Diese beinhaltet bei RT weiterhin kleine Leerstellen mit Durchmessern von 3-10 Å, siehe vorzugsweise Bild 8.6 (a) in höherer Auflösung. Möglicherweise findet in diesem Zusammenhang auch eine zusätzliche metastabile Einlagerung von Cu-Atomen in die pseudomorphe Schicht statt, wie Messungen der Austrittsarbeit vermuten lassen [Bau96].

8.4 Zweite Lage

Auch die 2. ML wächst in einer fraktalen Geometrie durch Verkettung einzelner Cu-Cluster. Dennoch erscheint die ausgebildete Struktur primär kompakter angeordnet als in der 1. Lage. Die Nukleationsdichte in der 2. als auch nächsthöheren Lagen ist verglichen mit der 1. Lage deutlich erniedrigt, was eine höhere Mobilität der diffundierenden Cu-Atome auf den bereits gebildeten Cu-Lagen anzeigt.

Die geometrische Anordnung der 2. Lage wurde in der Literatur kontrovers diskutiert [Mos69, Bau74, Xu91]. In der vorliegenden Arbeit soll das Augenmerk auf das Detail kleiner 3. Lage-Cluster gerichtet werden, die augenblicklich eine wachsende 2. Lage dekorieren und sich mit ansteigender Bedeckung zu $[001]_{bcc}$ -orientierten Ketten verbinden, siehe Bild 8.2 (e-g). Diese Kettenstruktur kann direkt durch die spezifische Struktur der 2. Lage erklärt werden, wie später zu sehen sein wird, gibt zunächst aber nur einen Hinweis darauf, daß die atomare Anordnung der 2. Lage nicht weiterhin pseudomorph ist. Bisher wurde das Charakteristikum der 3. Lage nur sehr vage auf der Basis von Beugungsexperimenten beschrieben. Aus angewandeter Helium-Beugung schlußfolgerten Xu et al. [Xu91], daß der Wachstumsprozeß eine Kombination aus ziemlich großen Inseln der 2. Lage mit einem gleichzeitig geringen Anteil von kleinen Inseln der 3. Lage darstellt. Eine umfassende Auswertung der vorliegenden STM-Daten zeigt, daß diese 3. Lage-Cluster ein komplexes Verhalten aufweisen, das vom Präparationsablauf des Cu-Filmes abhängt. Sie treten demnach nicht zwangsweise unter beliebigen experimentellen Bedingungen auf. Teilbild (a) aus Bild 8.6 wurde bei RT aufgenommen, etwa 55 min nach einer Präparation von $\Theta = 1.71$ ML bei erhöhter Temperatur von etwa 150°C. Im Gegensatz zu den zeitaufgelösten Messungen direkt während des Wachstums fehlen die Cluster bzw. Ketten der 3. Lage hier vollständig. Stattdessen kann eine entsprechend $[001]_{bcc}$ -orientierte, periodische Mikrostruktur in Form winziger Kanäle, im weiteren als '1D-Graben-Netzwerk' bezeichnet, innerhalb der 2. Lage beobachtet werden. Dieses Graben-Netzwerk ist mit großer Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung der 3. Lage-Kettenstruktur verantwortlich, wie sie in den *in situ* zeitaufgelösten Messungen zu sehen ist.

Die 3. Lage-Kettenstruktur scheint also nur metastabil zu existieren, solange ein kontinuierli-

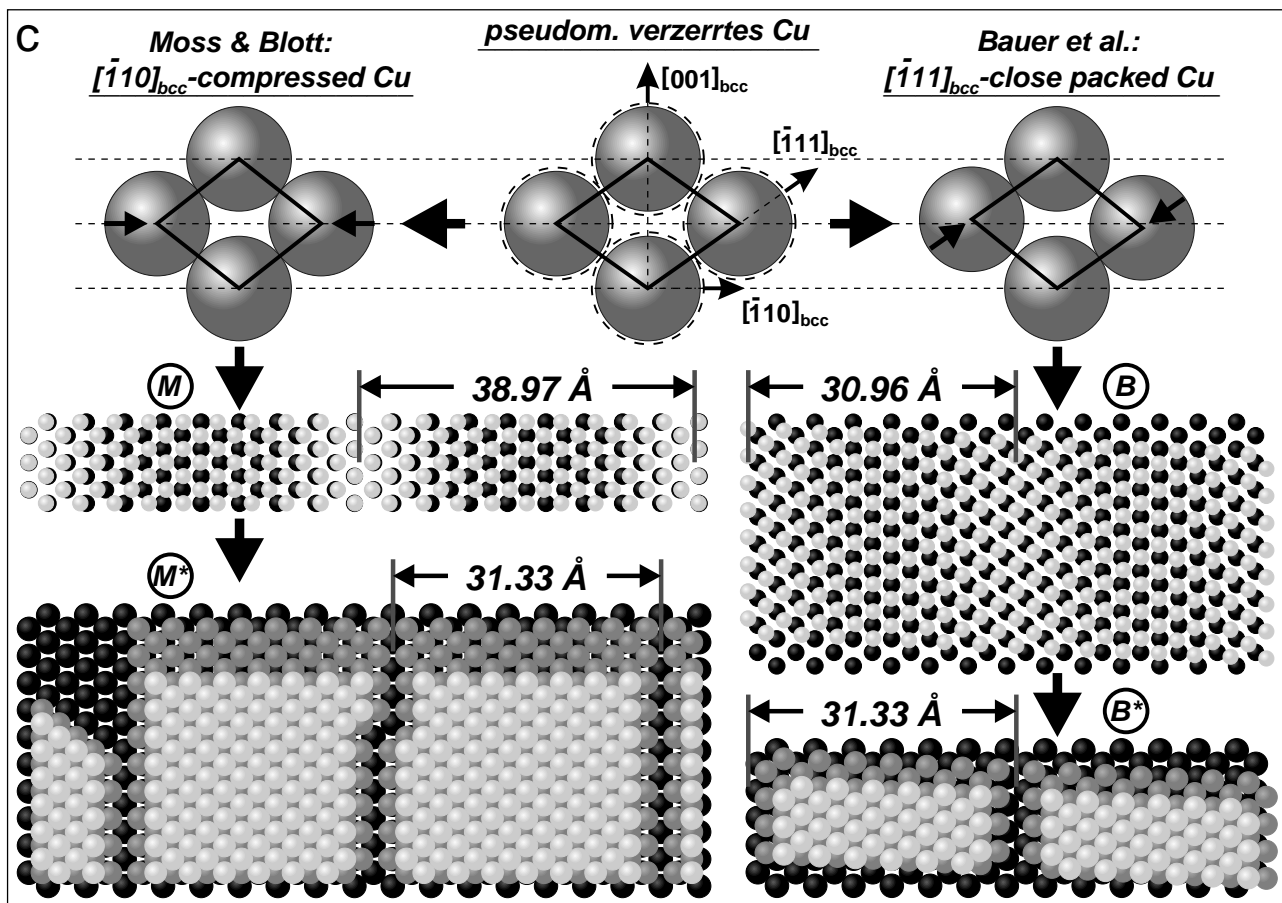
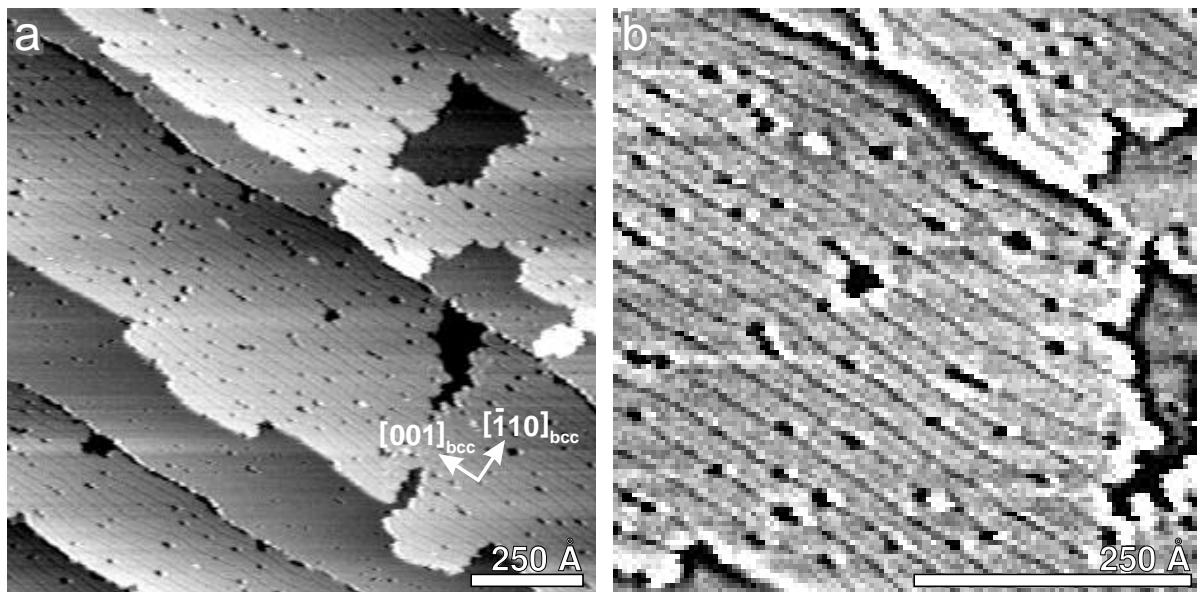


Bild 8.6: 1D-Graben-Netzwerk der 2. Lage: (a) Topographie einer Bedeckung von $\Theta = 1.71$ ML, präpariert innerhalb von 6:46 min bei $\approx 150^\circ\text{C}$, aufgenommen 55 min nach dem Wachstum. (b) Ausschnitt aus (a), kontrastverstärkt mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter; (c) Zwei Strukturmodelle für das Graben-Netzwerk, abgeleitet von einer pseudomorph verzerrten 1. ML, siehe Text. Kupferatome der 2. und 1. Lage sowie Wolframotope sind jeweils als helle, graue und dunkle Kugeln dargestellt. In den nicht abbrechenden Epilagen \textcircled{M} und \textcircled{B} wurden die Atomradien der jeweils dicht gepackten Schichten um einen Faktor 0.7 herunterskaliert, um die Überstruktur zu verdeutlichen.

cher Cu-Fluß auf die Oberfläche trifft. Die Abschaltung des Flusses und eine unvollständige 2. Lage läßt die Atome der Clusterketten hinabdiffundieren, wodurch die 2. Lage nach dem eigentlichen Wachstumsende weiter aufgefüllt wird. Unter sehr niedrigen Cu-Flüssen kann eine kontinuierliche Entstehung und Auflösung von 3. Lage-Clustern auf der Zeitskala von Sekunden beobachtet werden. Auf der anderen Seite verbleibt die Kettenstruktur zusammen mit größeren 3. Lage-Flächen relativ stabil, sobald die 2. Lage abgeschlossen ist, siehe Bild 8.10 (a). Die offensichtlich niedrige Bindungsenergie in den Positionen der 3. Lage-Cluster führt noch zu einem anderen Effekt, wie aus weiteren zeitaufgelösten Messungen hervorgeht. Während des Wachstums der 4. Lage findet in der unmittelbaren Nähe von 4. Lage-Flächen und insbesondere innerhalb eingeschlossener Areale eine Reduktion der 3. Lage-Kettenstruktur statt.

Die Graben-Struktur der 2. Lage kann als Konsequenz der Tatsache interpretiert werden, daß oberhalb einer ML pseudomorpher Bedeckung die Cu-Cu-Wechselwirkung zu groß wird, um die starke *misfit*-bedingte Verzerrung zwischen den pseudomorphen W(110)-Positionen und denen des eigentlichen Cu-Volumengitters weiterhin zu unterstützen. Eine erste unvollständige Streß-Relaxation des Filmes in $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung, die sich indirekt auch durch das bevorzugte Wachstum entlang der senkrecht stehenden $[001]_{bcc}$ -Richtung offenbart, führt zu einer Überperiode in der $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung. Dieser Relaxationsprozeß wurde zuvor bereits in der Gestalt von LEED-Satellitenreflexen entlang der $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung identifiziert [Tay66, Mos69, Bau74], siehe auch Bild 8.8 (a). Allgemein können solche Satellitenreflexe als eine *misfit*-bedingte Reflexspaltung verstanden werden, die aufgrund eines Doppelstreuprozesses entsteht.

Die bezüglich der W(110)-Oberfläche am besten passende Volumenebene von entspanntem *fcc*-Kupfer wird durch die hexagonale (111)-Ebene repräsentiert. Demnach erscheint es bemerkenswert, daß die Relaxation der 2. Lage in der weniger verspannten $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung (+1.084%) verglichen mit der stark verspannten $[001]_{bcc}$ -Richtung (+19.24%) stattfindet. Der angegebene *misfit* bezieht sich hierbei auf eine vollständig relaxierte Cu(111)-Einheitszelle in *Nishiyama-Wassermann-x*-Orientierung, siehe Bilder 8.1 und 8.11 (c). Der Grund hierfür scheint in einer für die pseudomorph angeordneten Cu-Atome leichten Verschiebbarkeit in $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung zu liegen. Als Ursache für diese Verschiebbarkeit kommen wiederum flache, in $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung ausgezogene Potentialsenken auf der W(110)-Oberfläche in Betracht, wie theoretische Berechnungen der Adsorptionsenergie ergeben [Mos69, Gol86, Roe89]. Eine entsprechende Charakteristik wird auch experimentell im Zusammenhang mit Adsorptionsexperimenten diskutiert und scheint daher gesichert. So beobachtete Houston et al. [Hou92] bei der O₂-Adsorption auf Cu-Submonolagen auf W(110) einen ähnlichen Verrückungseffekt. Die O₂-Moleküle erzeugen hier entlang der $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung eine Modulation des Gitterabstandes in der Cu-Auflage, woraus eine Überperiode von etwa 15 Gitterlängen resultiert. Dieses wird von Houston et al. auf einfache Weise durch den kleineren Cu-Atomradius und die Möglichkeit einer Verschiebung von einem *long-bridge*- bzw. normalen *bcc*-Platz auf einen *pseudo-threefold*-Platz erklärt, siehe Bild 8.1, die ohne große Energieänderung ($\Delta E \approx 50$ meV) vonstatten geht. Eine wichtige Rolle spielt hierbei, daß Kupfer im wesentlichen ein sphärisches Atom ist, das nicht wie Wolfram bestrebt ist, gerichtete Bindungen auszubilden.

Die in STM-Bildern sichtbare Grabenstruktur spielt für die Entwicklung eines Atommodells für die verzerrte 2. Lage eine zentrale Rolle. Die Streß-Relaxation führt im thermischen Gleich-

gewicht nicht zu einem kontinuierlichen periodischen Versetzungsnetzwerk, wie es im Fall von Cu/Ru(0001) [Pöt91] oder Fe/W(110) [Bet95, Jen96] auftritt, sondern zu einer periodisch abbrechenden Struktur mit Reihen fehlender Atome, ähnlich, wie es beispielsweise bei dem System Ge/Si(100) zu beobachten ist [Köh92]. Daher müssen die beiden zuvor entwickelten, unterschiedlichen Modelle, die beide von einer kohärent dichten Epilage ausgehen, das erste von Moss & Blott [Mos69], das zweite von Bauer et al. [Bau74], modifiziert werden. Möglicherweise gibt eines der neuen Modelle dann Anlaß für eine eindeutigere Bevorzugung. Die ursprünglichen Modelle sollen kurz erläutert werden, siehe Bild 8.6 (c), \textcircled{M} und \textcircled{B} . Beide Male wird eine Relaxation des Filmes zugrunde gelegt, die zu einer Überstruktur in $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung führt. Bei Annahme einer geschlossenen Epilage resultieren zwei charakteristische, aber unterschiedliche Periodenlängen der Überstruktur. Das Moss & Blott-Modell, genannt ' $[\bar{1}10]_{bcc}$ -compressed Cu'-Modell in Bild 8.6 (c), leitet sich, ausgehend von einer pseudomorph verzerrten Cu-Lage, in der Weise ab, daß Cu-Atome in $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung unter Berücksichtigung eines Hartkugeldurchmessers von 2.556 Å relaxieren. Dieses führt zu einem Moiré-Muster mit nominal 19.41 Cu-Atomreihen in einer Periode der Epilage und einer Periodenlänge von 38.97 Å. Das Bauer et al.-Modell mit seinen zwei möglichen Domänenorientierungen, genannt ' $[\bar{1}11]_{bcc}$ -close packed Cu'-Modell in Bild 8.6 (c), leitet sich von einer pseudomorph verzerrten Cu-Lage durch eine Relaxation harter Kugeln entlang der $[\bar{1}11]_{bcc}$ -Richtung ab, so daß Cu- und W-Atome in dieser Richtung in parallelen Reihen liegen. Dieses Modell beinhaltet 14.83 Cu-Atomreihen in der Periode der Epilage, was äquivalent mit einer Periodenlänge von 30.96 Å ist.

Die sich aus den beiden Modellen ergebenden theoretischen LEED-Reflexe sind in Bild 8.7 gezeigt. Es wurden Streuprozesse durch das W-Substrat bzw. den Cu-Film und Doppelstreuprozesse erster Ordnung an den beiden unterschiedlichen Oberflächengittern des Cu/W(110)-Systems, die sich aus der Addition von Gittervektoren der ersten Brillouin-Zone ergeben, berücksichtigt. Die Symmetrie im Bauer et al.-Modell ergibt sich, wenn auch die zweite mögliche Domänenorientierung zum Beugungsbild beiträgt. Ohne exakte Ausmessung der Reflexpositionen lassen sich die experimentell auftretenden Satellitenreflexe vom geometrischen Erscheinungsbild her zunächst durch beide Modelle erklären. Das Fehlen von Reflexen im experimentellen LEED-Bild kann, solange keine dynamischen Rechnungen vorliegen, in beiden Fällen durch auslöschende Superposition von Doppelstreureflexen höherer Ordnung und Vielfachstreureflexen begründet werden.

Trotzdem erscheinen beide Modelle unzulänglich, auch bei Nichtbeachtung der Graben-Struktur. Sie können jeweils nur bestimmte experimentelle Details der verschiedenen Beugungsexperimente erklären, während sie bei anderen wiederum versagen. Eine exakte geometrische Analyse eigener LEED-Messungen, siehe Bild 8.8 (a), die exakt mit den veröffentlichten Daten von Moss & Blott [Mos69] übereinstimmen, unterstützt beispielsweise eindeutig das Moss & Blott-Modell. Für den Vergleich der experimentellen Reflexpositionen der Satelliten mit den theoretischen Positionen in der $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung soll der relative Abstand der äußeren Satelliten zu den ursprünglichen W-Reflexen herangezogen werden. Für das Moss & Blott-Modell befindet sich ein Wert von 1.115 in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 1.117 ± 0.007 , wohingegen für das Bauer et al.-Modell ein Wert von 1.145 weniger gut paßt, siehe Bild 8.8 (b). Eine zweite Tatsache, die ebenfalls das Moss & Blott-Modell unterstützt, ist, daß die Atomver-

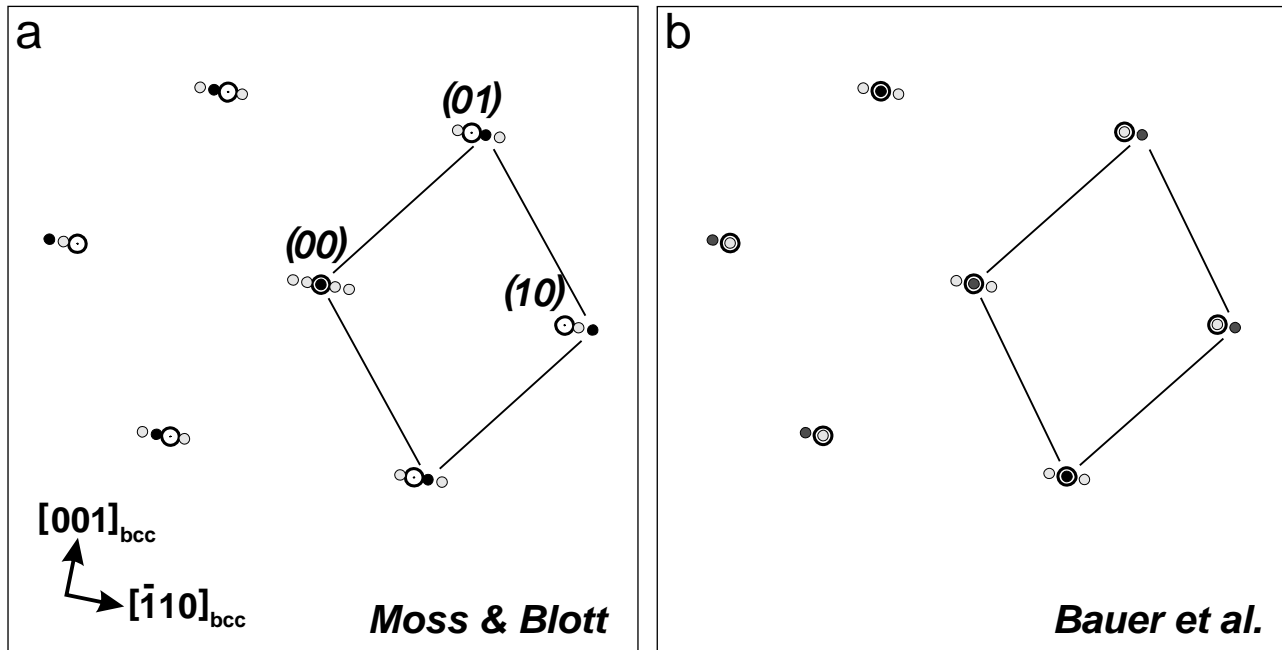


Bild 8.7: Theoretische LEED-Beugungsreflexe eines 2lagigen Kupferfilmes auf Wolfram(110) für das (a) Moss & Blott- und (b) Bauer et al.-Modell. Große Kreise representieren Wolfram(110)-Reflexe. Kleine schwarze, hellgraue und dunkelgraue Kreise entstehen jeweils durch Beugung am Kupferfilm, Doppelstreuung erster Ordnung am Kupfer/Wolfram(110)-System und durch Überlagerung der beiden letztgenannten Streuprozesse. Die reziproke Kupferzelle ist jeweils durch Linien angedeutet.

schiebungen beim Bauer et al.-Modell nicht in der axialen Richtung der diskutierten Potentialsenken erfolgen. Andererseits führen die Meßdaten aus Helium-Beugungsexperimenten von Xu et al. [Xu91] zu einer Favorisierung des Bauer et al.-Modells, da ein Wert von $32.1 \pm 0.5 \text{ \AA}$ für die Periodenlänge der Überstruktur der 2. Lage gefunden wird. Bei dicht- oder nahezu dichtgepackten epitaktischen Filmen ist Helium-Beugung für die atomare Periodizität kaum sensitiv und zeigt nur den spekulären Reflex. Daher müssen die beobachteten Beugungsreflexe einer Periodizität entspringen, die durch Domänengrenzen oder eine gewellte Epilage hervorgerufen wird. Wenn man das Beugungsmuster sinnvollerweise einer gewellten Epilage zuschreibt, so kann die gefundene Periodenlänge nur durch das Bauer et al.-Modell erklärt werden, das eine ähnliche Länge von 30.96 \AA zeigt.

Eine Graben-Struktur, wie sie in den STM-Bildern zu sehen ist, kann auf der Basis der beiden beschriebenen Modelle konstruiert werden, siehe Bild 8.6 (c), \textcircled{M} und \textcircled{B} . In beiden Fällen ergibt sich eine Überstrukturperiode von 31.33 \AA , die durch das W(110)-Gitter definiert ist und in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten steht. Die vorliegenden STM-Daten zeigen für die Periodenlänge der Graben-Struktur einen gemittelten Wert von $\approx 31.8 \text{ \AA}$. Soll mit der 1. Cu-Lage begonnen werden, so muß berücksichtigt werden, daß sich diese simultan mit der Bedeckung durch die 2. ML reorganisiert. Sie bildet die gleiche verzerrte Struktur – in der Literatur als verzerrte *fcc*-(111)-Lage oder ungefähre (15×1) -Struktur bezeichnet –, wie eindeutig durch LEED [Bau82] und RHEED [Lil90] gesichert ist. Demnach wird die 1. Cu-Lage auf dem W-Substrat in der Weise konstruiert, daß Plätze innerhalb der hypothetischen Moiré-Struktur,

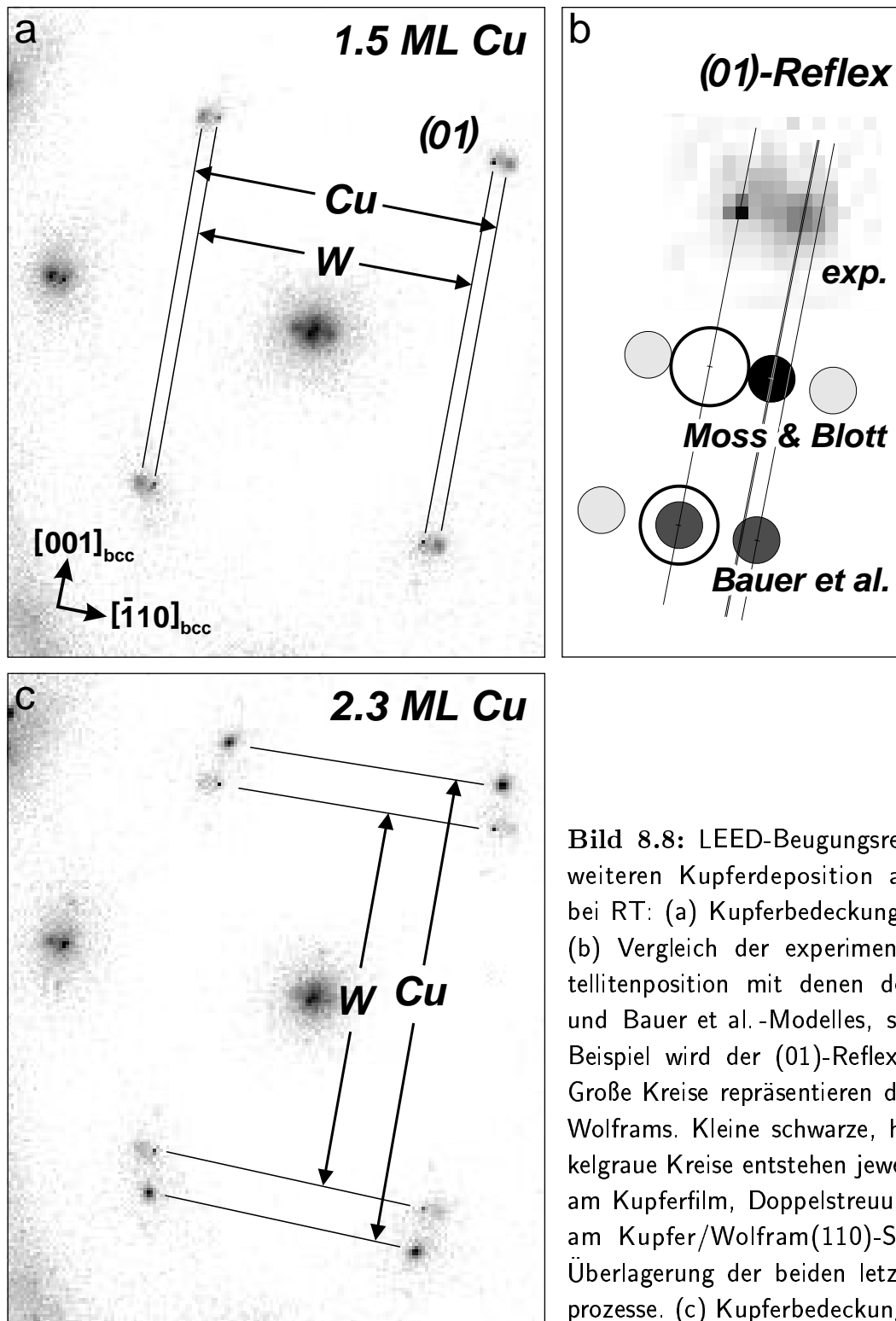


Bild 8.8: LEED-Beugungsreflexe während der weiteren Kupferdeposition auf Wolfram(110) bei RT: (a) Kupferbedeckung von $\Theta \approx 1.5$ ML. (b) Vergleich der experimentellen $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Satellitenposition mit denen des Moss & Blott- und Bauer et al.-Modelles, siehe Bild 8.7. Als Beispiel wird der (01)-Reflex aus (a) gewählt. Große Kreise repräsentieren den (01)-Reflex des Wolframs. Kleine schwarze, hellgraue und dunkelgraue Kreise entstehen jeweils durch Beugung am Kupferfilm, Doppelstreuung erster Ordnung am Kupfer/Wolfram(110)-System und durch Überlagerung der beiden letztgenannten Streuprozesse. (c) Kupferbedeckung von $\Theta \approx 2.3$ ML.

welche aufgrund kleinerer Adsorptionsenergie energetisch weniger günstig und daher instabil erscheinen, nicht mehr länger besetzt werden. Gemäß den Darstellungen in Bild 8.6 (c), \textcircled{M} und \textcircled{B} kommen hierfür diejenigen Positionen in Betracht, in denen die Cu-Atome mehr und mehr über den W-Atomen liegen. Wenn für das Moss & Blott-Modell pro Periodenlänge im Mittel 4.41 Reihen entlang der $[001]_{bcc}$ -Richtung freigelassen werden, wobei 15 Reihen zurückbleiben,

und für das Bauer et al.-Modell 0.83 einer Reihe, wobei 14 Reihen zurückbleiben, so bildet sich die neue Periode, sobald die Überstrukturfragmente eng, aber kommensurabel zum darunterliegenden W(110)-Substrat zusammengeschoben werden. Im gleichen Moment entsteht zwischen zwei solchen Domänen ein enger Graben als das typische Detail der 2. Lage. Die Tatsache, daß die Domänenbreite nicht streng konstant ist, sondern gegenteilig geringfügig variiert, siehe Bild 8.6 (b), kann durch statistische Fluktuationen bei der Besetzung der energetisch ungünstigen Randpositionen begründet werden. Die eigentliche 2. Lage, wie sie in den STM-Bildern zu sehen ist, wird auf der Oberfläche der beschriebenen Topographie konstruiert, was zu einer reduzierten Anzahl von 13 Atomreihen pro Periode im Moss & Blott-Modell bzw. 12 Atomreihen im Bauer et al.-Modell führt und eine größere Grabenbreite entstehen läßt. Die Doppellage beinhaltet im modifizierten Moss & Blott-Modell 28.24×10^{14} Atome·cm⁻², entsprechend einer pseudomorphen Bedeckung von 2 ML, und im modifizierten Bauer et al.-Modell 26.22×10^{14} Atome·cm⁻², entsprechend einer pseudomorphen Bedeckung von 1.857 ML. Mit der Reorganisation der 1. Lage steigt im modifizierten Moss & Blott-Modell die Dichte der Cu-Atome in dieser 1. Lage geringfügig an, was wiederum bedeutet, daß Material in einem sekundären Prozeß aus der 2. Lage aufgenommen wird. Im modifizierten Bauer et al.-Modell findet demgegenüber keine Änderung der durchschnittlichen Atomdichte in der 1. Lage statt.

In Hinblick auf eine mögliche Präferenz eines der neuen Modelle ist anzumerken, daß das modifizierte Moss & Blott-Modell in Übereinstimmung mit allen oben angeführten experimentellen Ergebnissen steht, während das modifizierte Bauer et al.-Modell weiterhin den experimentellen LEED-Daten widerspricht. Dementsprechend ist auf der Basis aller gegenwärtig vorliegenden Daten das modifizierte Moss & Blott-Modell als das korrekte anzusehen. Für eine weitere Bestätigung erscheint die experimentelle Bestimmung der Atomdichte der Cu-Doppellage, wie von Bauer et al. ausgeführt [Bau74], wenig aussagekräftig. In beiden modifizierten Modellen liegen die Werte nahe beieinander, und der durch Auger-Messungen experimentell bestimmte Wert von 2.11 ML pseudomorpher Bedeckung [Bau74] paßt zu beiden Modellen, insbesondere, wenn die geringe Perfektion des Filmes mit zahlreichen zurückbleibenden Leerstellen und einem zusätzlichen Betrag von in 3. Lage-Clustern gespeicherten Atomen in Betracht gezogen wird.

8.5 Dritte und vierte Lage

In bezug auf den lokalen Ordnungsprozeß des Cu-Filmes kann ein Temperatureffekt am deutlichsten an der Ausbildung des 3. Lage-Musters beobachtet werden. Die Sequenz in Bild 8.9 zeigt die Entwicklung der 3. Lage bei RT. Obwohl die Wachstumsrate mit $\approx 4.5 \times 10^{-4}$ ML·sec⁻¹ um einen Faktor 0.2 niedriger gewählt wurde im Vergleich zu der 80°C-Messung aus Bild 8.2, was die Effektivität von Ordnungsprozessen deutlich hätte vergrößern sollen, zeigt die Bedeckung gegenteilig keine klare Ausbildung von 3. Lagen-Ketten, sondern vielmehr eine ungeordnete Positionierung von Kettenfragmenten und einzelnen Clustern. Eine wenig geordnete 2. und 1. Lage sind als Ursache hierfür zu erwarten. Bei erheblich höheren Temperaturen von beispielsweise 300°C, siehe Bild 8.12 (b), zeigt die 3. Lage demgegenüber eine sehr hoch geordnete, nahezu perfekte Gleichgewichts-Kettenstruktur, s.u., trotz einer angehobenen Depositionsrate von $\approx 7.6 \times 10^{-3}$ ML·sec⁻¹.

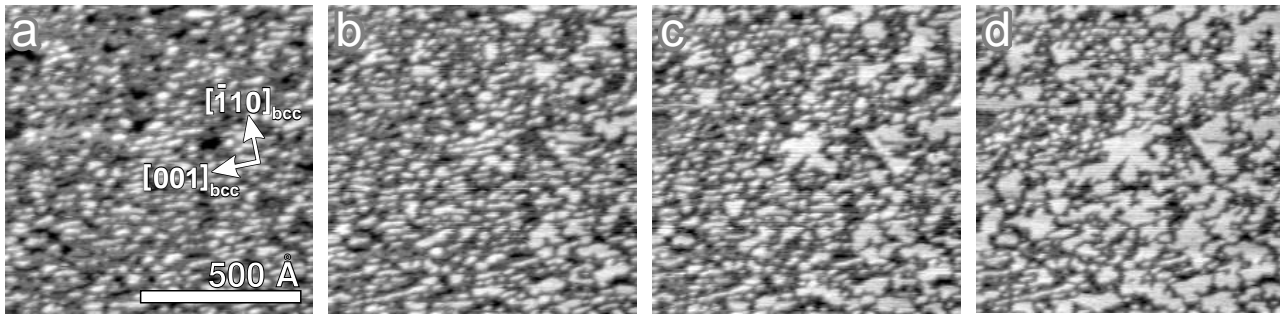


Bild 8.9: Entwicklung der 3. Lage-Kettenstruktur bei RT. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 2:00 min, ausgehend vom ersten Bild, sind: (a) 0; (b) 8; (c) 11; (d) 19. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 37 sec von der Oberfläche abgezogen.

Statische Messungen in Bild 8.10 bestätigen zweifelsfrei, daß die 3. und 4. Lage zusammen simultan wachsen, wie sich in der zeitaufgelösten Sequenz von Bild 8.2 bereits andeutete. Die Nukleation der 4. Lage erfolgt nicht nur an Stufenkanten, sondern auch im Zentrum größerer Terrassen. Aus Auger-Experimenten leiteten Bauer et al. [Bau74], trotz Widerspruches zu Messungen der Austrittsarbeit die Vorstellung ab, daß die 4. Lage erst nach dem vollständigen Schluß der 3. Lage nukleiert. Dieses kann aufgrund der vorliegenden STM-Messungen als nicht zutreffend angesehen werden.

Die lokale Terrassenbreite hat einen erheblichen Effekt auf die Bedeckungsverteilung zwischen 3. und 4. Lage: Bei gleicher Gesamtbedeckung ist der Anteil der gefüllten 4. Lage auf schmalen Terrassen größer und die Bedeckung der 3. Lage ist konsequenterweise reduziert. Als Grund für dieses Verhalten kommt augenscheinlich die erhöhte Nukleationsdichte der 4. Lage entlang einer Stufenkante, verglichen mit der freien Terrasse, in Betracht. Gleichzeitig spielt diesbezüglich auch ein energetischer Vorteil bei der Ausbildung einer Doppellage zusammen mit der Fähigkeit des Diffusionsaustausches von Cu-Atomen zwischen den beiden Lagen eine entscheidende Rolle. Die 3. Lage-Ketten außer acht lassend, tendieren demnach die 3. und 4. Lage dazu, als Doppellage zu wachsen, was im Falle schmaler Substratstufen besonders betont wird. Ein Beispiel ist in Bild 8.10 angeführt: In Teilbild (a) zeigt die Oberfläche eine gemittelte Terrassenbreite von 277 \AA und weist eine Gesamtbedeckung von $\Theta = 3.04 \text{ ML}$ auf. Die Bedeckung der 4. Lage beträgt $\Theta_{4. \text{ Lage}} = 0.372 \text{ ML}$. In Teilbild (b), wo eine 4mal größere Terrassenbreite vorliegt, ist die Bedeckung der 4. Lage mit $\Theta_{4. \text{ Lage}} = 0.326 \text{ ML}$ signifikant niedriger, obwohl die Gesamtbedeckung mit $\Theta = 3.22 \text{ ML}$ eindeutig höher ausfällt. Nichtsdestoweniger ist die Bildung der 4. Lage entlang einer Stufenkante an ein Nukleationsereignis gebunden. Selbst bei vorliegenden schmalen Terrassen ist das Auftreten jeglicher 4. Lage -Flächen verzögert, wenn ein solches Ereignis ausbleibt, wie im Falle unterbliebener Stufenkantenbenetzung in Bild 8.2.

Ein weiteres Faktum, das sich aus Bild 8.10 (a) ergibt, ist, daß die Gesamtbedeckung einzelner Terrassen stark variiert, $\Theta = 2.65 - 3.97 \text{ ML}$. Dies zeigt deutlich, daß eine Schwoebel-Barriere zwischen den verschiedenen Niveaus der 3. und 4. Lage fehlt und ein ausgeprägter Diffusionsaustausch zwischen den Terrassensystemen mit zunehmender Bedeckung einsetzt.

Eine Komplettierung der 3. Lage ohne simultan wachsende 4. Lage erscheint energetisch ungünstig aufgrund der einsetzenden Relaxierung in die Cu-Volumenstruktur. Das Ergebnis dieses

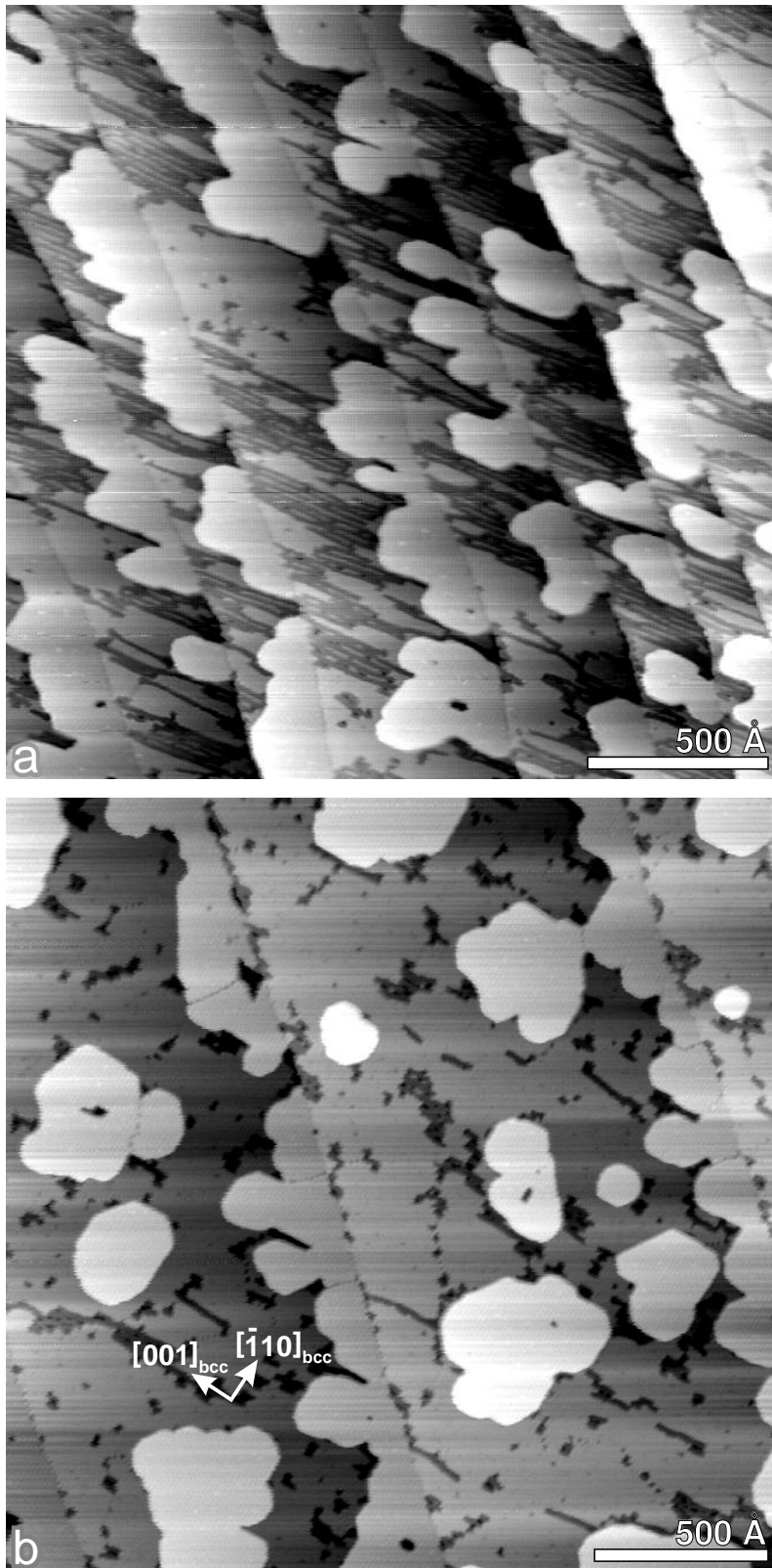


Bild 8.10: Einfluß der Stufendichte auf das Wachstumsverhalten der 3. und 4. Lage, siehe Text. Die Präparation erfolgte bei $\approx 150^\circ\text{C}$. (a) Mittlere Terrassenbreite 277 Å: Gesamtbedeckung $\Theta = 3.04$ ML, $\Theta_{4.\text{Lage}} = 0.372$ ML, Bildaufnahme 80 min nach dem Wachstum. (b) Mittlere Terrassenbreite 1120 Å: Gesamtbedeckung $\Theta = 3.22$ ML, $\Theta_{4.\text{Lage}} = 0.326$ ML, Bildaufnahme 175 min nach dem Wachstum.

zweiten Relaxationsprozesses kann in Bild 8.11 (a) und (b) gesehen werden: Geschlossene Flächen der 3. als auch 4. Lage zeigen ein 1-dimensionales Korrugations-Netzwerk aus parallelen Linien, die in $[\bar{1}10]_{\text{bcc}}$ -Richtung orientiert sind und somit um 90° rotiert zu den Gräben der 2. La-

ge stehen. Einkerbungen erscheinen dort, wo die Linien mit der Kante einer entsprechenden Lage zusammentreffen. Der Abstand zwischen benachbarten Linien beträgt $13.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$, was in etwa konsistent mit den Daten von Xu et al. ist, aus denen sich ein Wert von 13.6 \AA ergibt [Xu91]. Für die 4. Lage wird in STM-Bildern die Korrugationsamplitude der Struktur von Minimum zu Maximum auf $0.25 \pm 0.03 \text{ \AA}$ bestimmt. Dieser Wert ist angenähert doppelt so hoch wie der durch Helium-Beugung bestimmte Wert von 0.11 \AA von Xu et al. [Xu91].

Das periodische Muster kann durch eine Wellung des Cu-Filmes erklärt werden, die bei vollständiger oder nahezu vollständiger Relaxierung aufgrund der Inkommensurabilität zur W-Unterlage entsteht (Moiré-Modulation). Bei einer solchen sog. *rigid-lattice approximation* definieren nach [Bau86] nur die Geometrien der beiden superponierten Gitter die energiegünstigste Konfiguration. In dem vorliegenden Fall sind die Cu(111)-Ebenen in *Nishiyama-Wassermann-x*-Konfiguration auf dem W(110)-Substrat angeordnet [Bau82, Bau86], was bedeutet, daß die $[0\bar{1}1]_{fcc}$ - und $[001]_{bcc}$ -Richtungen aufeinanderfallen. LEED-Daten von Bauer et al. [Bau74] und eigene Messungen, siehe Bild 8.8 (c), zeigen in diesem Bedeckungsbereich Satelliten entlang der $[001]_{bcc}$ -Richtung – durch RHEED wird entsprechend eine ungefähre (1×8) -Struktur bestimmt [Lil90] –, die mit steigender Bedeckung an Intensität zunehmen, während die ursprünglichen $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Satelliten sich nach und nach abschwächen und schließlich verschwinden. Wenn die Entstehung des Beugungsmusters durch Doppelstreuung am W(110)-Substrat und dem 3 bis 4 Lagen dicken Cu-Film interpretiert wird, so zeigt das Muster eine vollständig oder nahezu vollständig relaxierte Cu(111)-Einheitszelle in *Nishiyama-Wassermann-x*-Orientierung an, was konsistent mit den vorliegenden STM-Daten ist. Das Ausbleiben von LEED-Doppelstreuung entlang der $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung bei Zunahme der Bedeckung auf über 4 Lagen verdeutlicht, daß die ersten beiden Lagen ebenfalls in Cu(111)-Ebenen reorganisieren [Bau82].

Bei Annahme einer vollständig relaxierten *fcc*-Cu(111)-Oberflächeneinheitszelle beträgt die Gitterfehlpassung entlang der $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Achse in bezug auf die *bcc*-W(110)-Zelle nur -1.084% , was bedeutet, daß die Cu-Zelle in dieser Richtung geringfügig kleiner ist. Da für großflächige Areale der 4. Lage keine korrespondierende Korrugationsperiode von $\approx 408 \text{ \AA}$ in STM-Bildern beobachtet werden kann, erscheint es wahrscheinlich, daß die Cu-Zelle weiterhin geringfügig in $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung gestreckt ist und sich hier akkurat an das W-Substrat anpaßt. Ein entsprechendes Modell zeigt Bild 8.11 (c). In $[001]_{bcc}$ -Richtung beträgt die Fehlanpassung der idealen Cu-Zelle -19.24% , was zu einer Korrugationsperiode von 13.29 \AA führen würde. Dies korrespondiert gut mit dem experimentellen Wert von $13.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$ aus den vorliegenden STM-Daten, während die Messungen mittels Helium-Beugung [Xu91] einen geringfügig größeren Wert von 13.6 \AA ergeben. Die Abstandsmessung zwischen zwei äußeren Satelliten und zwischen den W(110)-Reflexen des LEED-Beugungsmusters, siehe Bild 8.8 (c), führt zu einem Verhältnis von 1.231 ± 0.003 . In Bezugnahme auf einen Wert von 3.165 \AA für die W-Einheitszelle in $[001]_{bcc}$ -Richtung korrespondiert dies mit einer Gitterkonstanten von $2.571 \pm 0.006 \text{ \AA}$ für die $[0\bar{1}1]_{fcc}$ -Richtung der Cu-Zelle und einer Periode von $13.70 \pm 0.18 \text{ \AA}$ für das Korrugations-Netzwerk. Dieser Wert deutet an, daß die Cu-Zelle auch in $[0\bar{1}1]_{fcc}$ -Richtung geringfügig vergrößert ist, und zwar um $+0.58\%$, bezogen auf die ideale $[0\bar{1}1]_{fcc}$ -Zellenkonstante des Volumens von 2.556 \AA . Erstaunlicherweise liegt die Adjustierung eines $(5:4)$ -Koinzidenzgitters entlang der $[001]_{bcc}$ -Richtung, was nur durch eine geringfügige Stauchung der Cu-Zelle in dieser Richtung um -0.95% zu erreichen wäre, mit

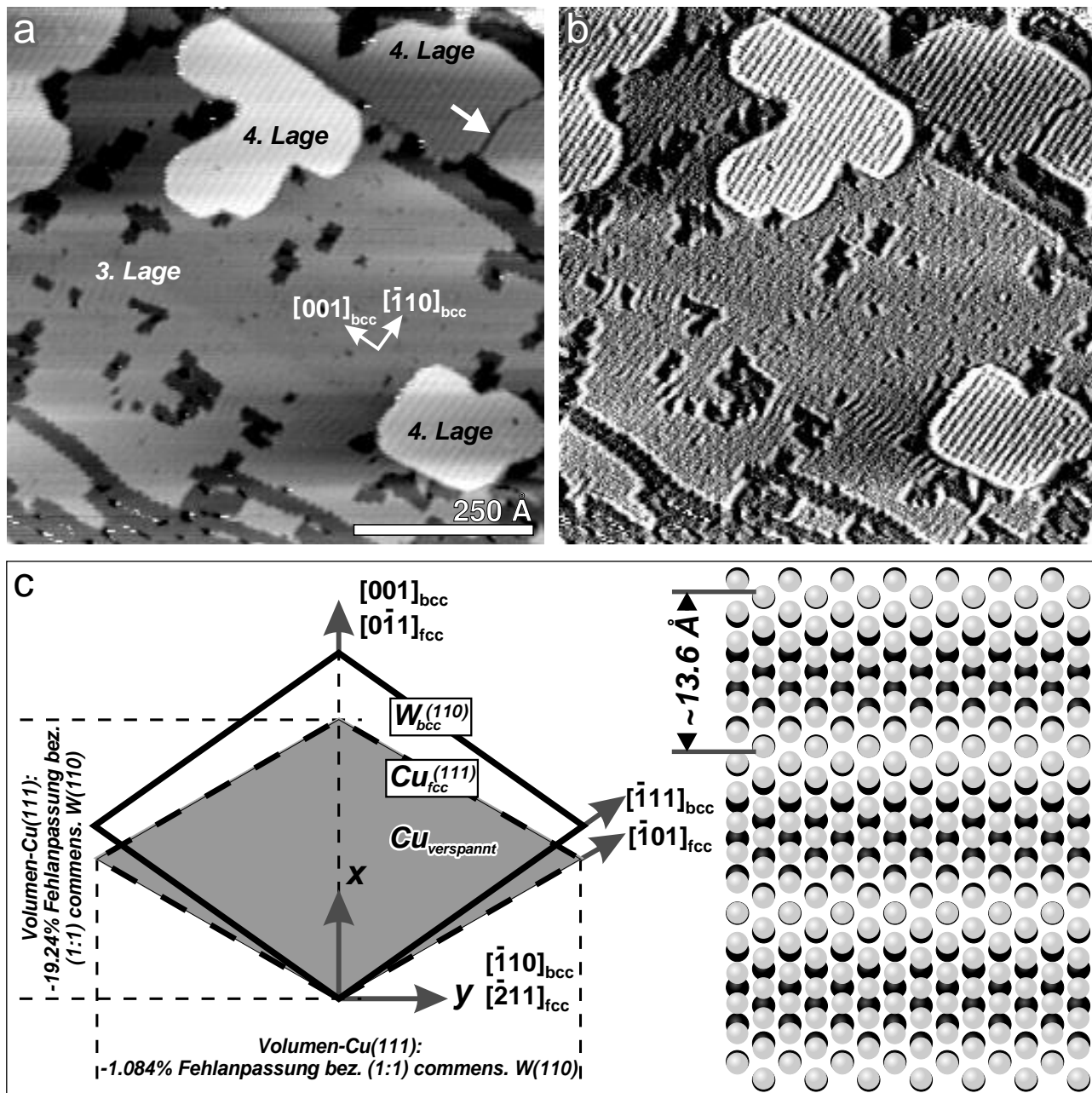


Bild 8.11: 1D Korrigations-Netzwerk der 3. und 4. Lage: (a) Topographie einer Gesamtbedeckung von $\Theta=3.02$ ML, präpariert innerhalb 1 min bei $\approx 150^\circ\text{C}$, aufgenommen 80 min nach dem Wachstum. (b) Kontrastverstärktes Bild nach der Bearbeitung mit einem zeilenweise statistisch differenzierenden Filter. (c) Strukturmodell einer weiterhin geringfügig verspannten Kupfer(111)-Lage, orientiert in Nishiyama-Wassermann-x-Konfiguration, siehe Text. Kupfer- und Wolframatome sind jeweils durch helle und dunkle Kugeln dargestellt. Die Atomradien der jeweils dicht gepackten Schichten sind um einen Faktor 0.7 herunterskaliert, um die Überstruktur zu verdeutlichen.

großer Wahrscheinlichkeit also nicht vor. Eine solche Stauchung wäre um so mehr zu erwarten gewesen, als die Cu-Zelle bereits in $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Richtung gestreckt ist und hierdurch eine nahezu flächentreue Verzerrung der Cu(111)-Einheitszelle erreicht worden wäre.

Der Ordnungsgrad des periodischen Korrugations-Netzwerkes erscheint in der 3. und 4. Lage unterschiedlich. Während die Struktur in der 4. Lage überall perfekt ausgerichtet ist, treten in der 3. Lage lokal azimutale Verzerrungen auf. Mit dem Wachstum der 4. Lage erfolgt demnach eine nochmals geringfügige, sekundäre Reorganisation der Atome tieferer Lagen. Fehlstellen in der 4. Lage können nur gelegentlich in Form einer behinderten Koaleszenz einzelner Domänen festgestellt werden. Ein entsprechendes Beispiel ist in Bild 8.11 (a) mit einem Pfeil markiert. Als Ursachen hierfür kommen zwei Effekte in Betracht, auf der einen Seite eine Phasenversetzung der Korrugationen, auf der anderen Seite eine Zwillingbildung der dichtest gepackten Cu-Schichten. Zwei Stapelsequenzen, ABC oder ACB, resultieren aus den zwei möglichen Adsorptionsplätzen auf der 1. *fcc*-(111)-Lage.

Selbst in nahezu ungestörten Bereichen der 3. Lage ist das Korrugations-Netzwerk schwächer betont als in der 4. Lage. Dies ist erstaunlich, da das Muster eigentlich mit ansteigender Schichtstärke des Filmes abfallen sollte, indem die Wellung der Lagen mehr und mehr verwischt. Ein elektronischer Effekt, der ebenfalls Einfluß auf die STM-Datenaufnahme hat, könnte hierfür verantwortlich sein. Jenseits der 4. Lage zeigt die Korrugation tatsächlich eine abfallende Amplitude. Für die 5. Lage wird ein Bruchteil von $\approx 4/5$, bezogen auf den Wert der 4. Lage, gefunden.

8.6 Höhere Lagen

Das Wachstumsverhalten jenseits der 4. Lage korrespondiert mit dem homoepitaktischen ‘Kupfer auf Kupfer’-Wachstum. Nichtsdestoweniger verringert das heteromorphe W-Substrat, das sich in Form von Leerstellen in der 4. Lage bemerkbar macht, die Qualität des epitaktischen Wachstums höherer Lagen. Zwei Effekte fallen grundlegend ins Auge:

- Ein einzelner 4. Lage-Defekt ruft Leerstellen in höheren Lagen hervor, indem diese um den Defekt herumwachsen. Ein Beispiel stellt der Punktdefekt in der Mitte des rechten oberen Viertels von Bild 8.2 (m) dar, der sich erst mit der 8. Lage schließt.
- Eine Gruppe 4. Lage-Fehlstellen führt zu Einschnitten der Bedeckung bis auf die 4. Lage hinunter, indem das weitere Lagenwachstum an einer nahezu geraden Verbindungslinie zwischen diesen Defekten stoppt. Dieser Effekt wird mit dem Begriff *pinned step edges* umschrieben. Als Beispiel ist die sternförmige Leerstelle unterhalb der linken oberen Ecke von Bild 8.2 (o) anzuführen.

In STM-Aufnahmen zeichnet sich entlang ursprünglicher Substratstufen ein geringer vertikaler Versatz zwischen n Lagen hohen Cu-Flächen und hieran benetzten $n + 1$ Lagen hohen, aber jeweils eine W-Terrasse tiefer fußenden Flächen. Der vertikale Versatz entspricht der Differenzdicke einer Cu- zu einer W-Lage und kann relativ zur W-Stufenhöhe recht genau bestimmt werden, woraus sich schließlich die Cu-Lagenstärke präzise abschätzen läßt. Aus den vorliegenden STM-Daten ergibt sich beispielhaft für die 5. Lage eine vertikale Kontraktion von $4.5 \pm 1.6\%$ in bezug auf eine ideale Cu(111)-Volumenlage. Lin et al. [Lin88] untersuchten viellagige Cu(111)-Inseln,

die im Zusammenhang mit Trennungsprozessen koadsorbiertes O- und Cu-Lagen (beispielsweise $O_{0.67}/Cu_1/W(110)$, getempert auf rund 530°C) entstanden. In Übereinstimmung mit dem STM-Ergebnis wurde ein Cu(111)-Ebenenabstand ermittelt, der mit einer 4% Kontraktion des realen Cu-Gitters korrespondiert. In bezug auf die zuvor diskutierte, gestreckte Cu-Oberflächeneinheitszelle erscheint ein solcher Befund plausibel, da ein vergrößerter Atomabstand innerhalb einer Lage ein stärkeres Verzahnen in der vertikalen Richtung ermöglicht.

8.7 Wachstum oberhalb RT

Es ist aus der Arbeit von Bauer et al. [Bau74] bekannt, daß während der Deposition bei erhöhter Substrattemperatur Kupfer nur für die ersten beiden ML in einem ‘Lage für Lage’-Modus auf W(110) wächst. Dies wurde aus LEED-Messungen geschlossen, bei denen die von der Cu-Doppellage hervorgerufenen $[\bar{1}10]_{bcc}$ -Satelliten bis zu hohen Gesamtbedeckungen fortbestehen. STM-Messungen belegen diesen Sachverhalt, siehe Bild 8.12 (b). Bei 300°C und selbst hohen Cu-Bedeckungen von $\Theta \approx 10$ ML ist der größte Teil der Oberfläche mit einer homogenen Doppellage Kupfer bedeckt, die mit einer nahezu perfekten Kettenstruktur ohne geschlossene 3. Lage-Flächen dekoriert ist. Diese Schicht soll im weiteren als ‘unvollständige Tripellage’ bezeichnet werden. Auffällige Defekte dieser unvollständigen Tripellage sind lediglich Leerstellen innerhalb der 2. Lage und die Verbreiterung einiger 3. Lage-Ketten, die jedoch nicht die Tendenz zum Zusammenwachsen aufweisen, wie es noch in der 80°C -Messung von Bild 8.2 auszumachen ist.

In bezug auf die unvollständige Tripellage überschüssig vorhandenes Kupfer sichtet sich an diskreten Orten zu 3-dimensionalen *fcc*-Kristalliten auf, siehe Einsatzbild 8.12 (a), und zeigt so einen *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus an. Hierbei bilden sich selbst in Regionen stärkerer Substratfehlneigung atomar glatte (111)-Oberflächen auf den Kristalliten aus. Die Deposition dickerer Cu-Schichten bei RT und anschließendes Annealen bei höherer Temperatur führt zu einer sehr ähnlichen Topographie, bei der sich Cu-Kristallite überwiegend mit (111)-Oberflächen ausbilden [Bau74]. Flashen bei etwa 790°C läßt schließlich nur die fest gebundene Doppellage zurück [Mos69]. Die vorliegenden STM-Messungen ergeben bezüglich des Experimentes aus Bild 8.12 Durchmesser von über 6000 \AA für die *Stranski-Krastanov*-Inseln. Die Dicke der keilförmigen Inseln übersteigt 50 Cu(111)-Lagen in den höchsten Inselbereichen. Die Oberfläche solch hoher Cu-Kristallite zeigt in den STM-Bildern ein Linienmuster, das offensichtlich von den vergrabenen Stufenkanten des gestuften W(110)-Substrates hervorgerufen wird, siehe Bild 8.12 (a). Bei dieser Höhe ist ein Korrugations-Netzwerk selbst bei verstärktem Grauwertkontrast nicht mehr auszumachen.

Gemäß der Klassifikation aus Abschnitt 4.2.1 kann die Verspannungsenergie bzw. Interface-Energie ab einschließlich der 3. Lage als so groß angenommen werden, daß trotz der hohen Oberflächenenergie des W-Substrates ein positiver Wert für die Systemgröße Δ (Änderung der freien Oberflächenenergie) resultiert. Die gesteigerte thermische Beweglichkeit der Cu-Atome ermöglicht die Einnahme der energetisch vorteilhafteren Gleichgewichtskonfiguration, bei der einzelne relaxierte 3D-Cu-Kristallite vorliegen. Bei tieferen Temperaturen, unterhalb von etwa

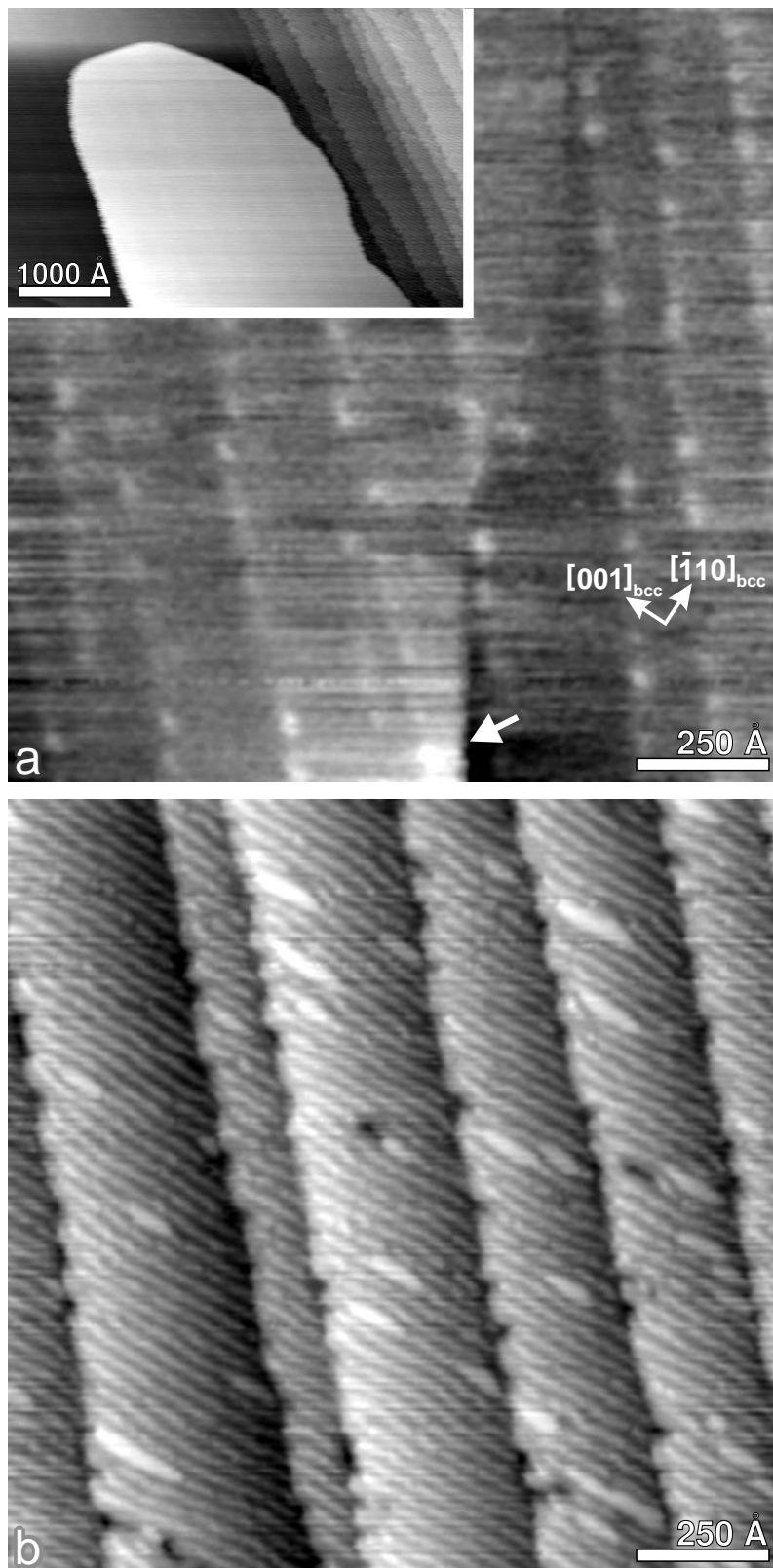


Bild 8.12: Höhere Gesamtbedeckung von $\Theta \approx 10$ ML, präpariert innerhalb von 22 min bei 300°C . (a Einsatz) Stranski-Krastanov-Insel, umgeben von einer niedrig bedeckten Region. (a) Oberfläche einer keilförmigen Stranski-Krastanov-Insel von >40 ML Dicke mit Schraubenversetzung. Der Pfeil markiert die halbe Höhe einer Kupfer(111)-Stufe von 2.087 \AA . Bildaufnahme 85 min nach dem Wachstum, Grauwertskala von schwarz nach weiß entspricht 1.13 \AA . (b) Niedrig bedeckte Region, bestehend aus einer gut geordneten, unvollständigen Tripellage. Bildaufnahme 110 min nach dem Wachstum.

230°C nach [Bau96], liegt eine 3. Lage metastabil vor. Das Wachstum erfolgt hier im *pseudo Frank-van der Merwe*-Modus Lage für Lage.

Das zeitaufgelöste Wachstum der unvollständigen Tripellage bei Temperaturen oberhalb von

430°C wurde bereits mit SPLEEM (*Spin Polarized LEEM*) und LEEM (*Low Energy Electron Microscopy*) auf der Skala von μm erfaßt [Pop93, Bau96, Luo96]. Die 1. Lage wächst nur noch von den Substratstufen aus. Die 2. Lage nukleiert sukzessive an einzelnen Stufenkanten. Zwischen den verschiedenen Terrassensystemen besteht diesbezüglich ein hoher zeitlicher Versatz, was eine Folge der enormen Mobilität der Cu-Atome, auch hinsichtlich der Überquerung von Stufenkanten, ist. Von einem einzigen Nukleationszentrum aus erfolgt jeweils die vollständige Auffüllung einer Terrasse in einem *step-flow*-Modus.

8.8 Einfluß von Verunreinigungen

Wie bereits bei der Probenpräparation in Abschnitt 3.2.2 angeklungen, reagieren reine Metallsysteme im Gegensatz zu den zuvor behandelten Silizidsystemen sehr empfindlich auf Verunreinigungen. Eine unsaubere Präparation der Startfläche, Verunreinigungen aus einer nicht vollständig ausgegasteten Verdampferzelle oder schlechte Hintergrunddrücke oberhalb des 10^{-10} mbar-Bereiches, die aufgrund hoher Haftkoeffizienten zu einer raschen Besiedlung der Oberfläche führen, haben extremen Einfluß auf das Wachstumsverhalten und können einen gegenüber Idealbedingungen abweichenden Wachstumsmodus hervorrufen.

Um einen Eindruck zu vermitteln, sind in den Bildern 8.13 und 8.14 beispielhaft Sequenzen gezeigt, die das Wachstum unter nicht reinen Bedingungen verdeutlichen. Als Ursache der Kontamination ist in beiden Fällen ein nicht vollständig ausgegaster Cu-Verdampfer zu nennen. Einflüsse auf den dynamischen Wachstumsprozeß des Cu/W(110)-Systems wurden auch in RHEED-Experimenten nachgewiesen [Lil88, Lil90]. Der Dämpfungsgrad von RHEED-Oszillationen korreliert in diesem Fall mit dem residualen Gasdruck.

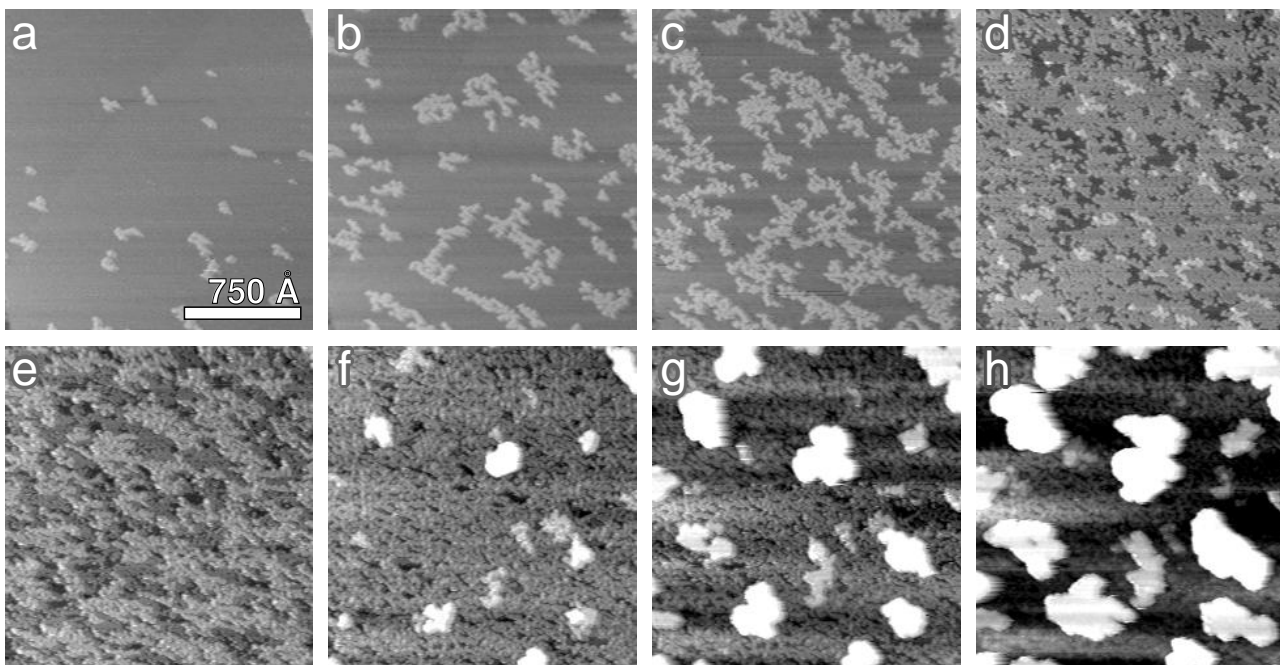


Bild 8.13: Kontaminationsbedingtes, Stranski-Krastanov-ähnliches Wachstumsverhalten bei RT.

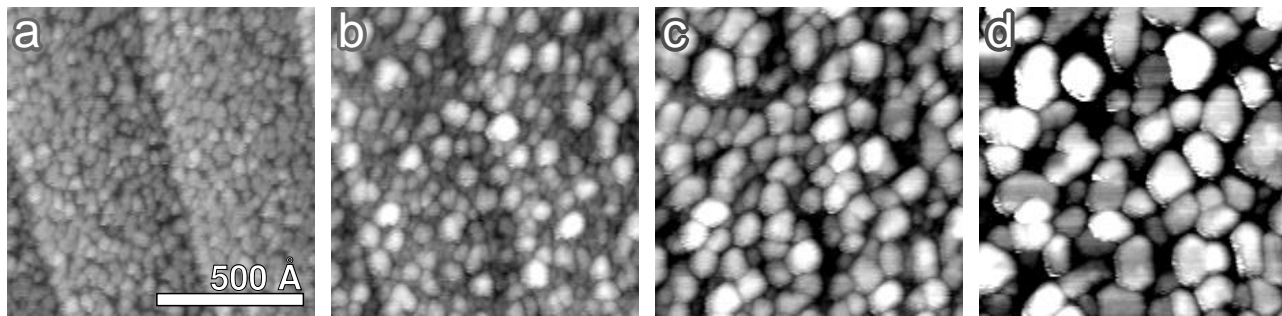


Bild 8.14: Kontaminationsbedingte Ausbildung isolierter 3D-Inselsysteme in hoher Dichte bei RT.

In Bild 8.13 kommt es während der 1. Lage zu Nachnukleationen (a-c), so daß die Keimdichte insgesamt erhöht ist. Der Verschluß der 1. Lage ist behindert und die 2. Lage beginnt vorzeitig zu wachsen (d). Auf dieser schwammartig zergliederten Doppellage entstehen schließlich Inseln der 4. Lage (f), die aufgrund gehemmter lateraler Ausbreitung augenblicklich höhere Lagen aufstocken können. Eine vollständige Überdeckung der Doppellage unterbleibt. Es resultiert ein erzwungener, *Stranski-Krastanov*-ähnlicher Wachstumsmodus. In Bild 8.14 liegen ausschließlich punktförmige Inselkeime in hoher Dichte vor, und es kommt in der 1. Lage überhaupt nicht mehr zur Ausbildung fraktaler Inseln (a). Das Koaleszenzvermögen ist zunächst gänzlich unterdrückt. Ausgehend von den Inselzentren, setzt ein Höhenwachstum ein (b). Schließlich bilden sich dicht gedrängte, 3D-Inselsysteme aus (c, d). Sekundäre Verschmelzungsprozesse sind in dieser Phase zu beobachten.

8.9 Fazit und Ausblick

Es hat sich gezeigt, daß STM-Messungen neue Erkenntnisse über das System Cu/W(110) liefern, obwohl dieses bereits durch eine Vielzahl oberflächensensitiver Techniken charakterisiert wurde. Bei genauer Untersuchung liefert insbesondere die zeitauflösende Erfassung des Wachstumsprozesses neue Informationen bezüglich Nukleation, Relaxation und temperaturabhängigen Ordnungsprozessen der dünnen Schicht.

Durch stufenweisen Abbau der Verspannung erstreckt sich der Relaxationsprozeß von Kupfer auf W(110) über vier Lagen, wobei sich drei unterschiedliche Strukturen ausbilden, die der 1., 2. und 3. Lage zuzuordnen sind. Ein detaillierter Einblick in den Wachstumsmechanismus der pseudomorphen 1. Lage wurde erzielt und zeigt, daß die fraktale Morphologie auf einer streßinduzierten Bildung kleiner Cu-Cluster basiert. Die Wechselwirkung des W-Substrates mit den Cu-Atomen ist groß genug, um eine pseudomorphe Anordnung zu erzwingen. Andererseits ist sie wiederum nicht groß genug, um die Verspannungsenergie großer kompakter Flächen unbedeutend werden zu lassen. Im Falle der 2. Lage schien die grundlegende Struktur in der Vergangenheit recht gut verstanden. Zwei Atommodelle wurden vorgeschlagen, das erste durch Moss & Blott, das zweite durch Bauer et al. Auch hier zeigen STM-Bilder bisher unbekannt Einzelheiten. Das zutage tretende Graben-Netzwerk erlaubt eine Neuinterpretation der vorgeschlagenen Modelle, und unter Einbeziehung von LEED ist die Favorisierung eines modifizierten

Moss & Blott-Modells möglich. Es wäre wünschenswert, in Zukunft atomare Auflösung auf der 2. Lage zu erzielen. Zwar stellen solche STM-Aufnahmen eine Herausforderung dar, letztlich könnten sie aber den definitiven Beweis für die Richtigkeit des bevorzugten Modells erbringen. Aufschlußreich könnte darüber hinaus auch die Verfolgung einer detaillierten LEED-Analyse sein. Ins Auge zu fassen sind dynamische LEED-Rechnungen, die unter Berücksichtigung von Vielfachstreuprozessen Aussagen über Reflexintensitäten liefern. Weiterhin wünschenswert sind Berechnungen der Adsorptionsenergie, die, aufbauend auf den Ergebnissen für charakteristische Adatomcluster [Gol86], auf ganze Domänen übertragen werden. Die 3. und 4. Lage bildet eine nahezu vollständig relaxierte Cu(111)-Struktur aus, die eindeutig durch das mit STM sichtbare Korrugations-Netzwerk identifiziert werden kann. In Kombination mit LEED ist es möglich, eine geringfügige restliche Verspannung der Volumeneinheit zelle in horizontaler und vertikaler Richtung zu bestimmen.

Für höhere Gesamtbedeckungen bei heraufgesetzter Temperatur zeigen STM-Messungen direkt die Existenz von *Stranski-Krastanov*-Kristalliten, die mit einer niedrig bedeckten Umgebung in Form einer unvollständigen Tripelage koexistieren. Die früheren indirekt aus Auger und LEED abgeleiteten Annahmen über den Wachstumsmodus werden demnach bestätigt.

Literatur

- [Bau74] E. Bauer, H. Poppa, G. Todd, F. Bonczek, *Adsorption and Condensation of Cu on W Single-Crystal Surfaces*, J. Appl. Phys. **45**, 5164, (1974)
- [Bau82] E. Bauer, *Epitaxy of Metals on Metals*, Appl. Surf. Sci. **11/12**, 479, (1982)
- [Bau86] E. Bauer, J. H. van der Merwe, *Structure and Growth of Crystalline Superlattices: From Monolayer to Superlattice*, Phys. Rev. B **33**, 3657, (1986)
- [Bau94] E. Bauer, *Epitaxial Growth Studies by Low Energy Electron Microscopy*, Scanning Microsc. **8**, 765, (1994)
- [Bau96] E. Bauer, T. Duden, H. Pinkvos, H. Poppa, K. Wurm, *LEEM Studies of the Microstructure and Magnetic Domain Structure of Ultrathin Films*, J. Magn. and Magn. Mat. **156**, 1, (1996)
- [Bet95] H. Bethge, D. Heuer, C. Jensen, K. Reshöft, U. Köhler, *Misfit-related Effects in the Epitaxial Growth of Iron on W(110)*, Surf. Sci. **331-333**, 878, (1995)
- [Gol86] H. Gollisch, *Adsorption of Cu, Ag and Au on W(110): A Theoretical Study based on a Non-Additive Effective Binding Potential*, Surf. Sci. **175**, 249, (1986)
- [Hou92] J. E. Houston, P. J. Feibelman, D. G. O'Neill, D. R. Hamann, *Surface and Interface Properties for the Cu/W(110) System and their Effect on Oxygen Adsorption*, Phys. Rev. B **45**, 1811, (1992)
- [Jen96] C. Jensen, K. Reshöft, U. Köhler, *Direct Observation of Strain Relaxation in Iron Layers on W(110) by Time-resolved STM*, Appl. Phys. A **62**, 217, (1996)

- [Jun95] T. Jung, R. Schlittler, J. K. Gimzewski, F. J. Himpsel, *One-dimensional Metal Structures at Decorated Steps*, Appl. Phys. A **61**, 467, (1995)
- [Kal98] M. Kalff, G. Comsa, T. Michely, *How Sensitive is Epitaxial Growth to Adsorbates?*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1255, (1998)
- [Köh92] 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**, 832, (1992)
- [Lil88] G. Lilienkamp, C. Koziol, E. Bauer, *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Eds. P. K. Larsen and P. J. Dobson, Plenum, New York, (1988)
- [Lil90] G. Lilienkamp, C. Koziol, E. Bauer, *The Interrelation between Electronic and Crystalline Structure of Ultrathin Metal Films: Cu on W(110)*, Surf. Sci. **226**, 358, (1990)
- [Lin88] J. C. Lin, N. Shamir, R. Gomer, *Interaction of Oxygen and Copper on a W(110) Surface – I. Segregation*, Surf. Sci. **206**, 61, (1988)
- [Luo96] E. Z. Luo, Q. Cai, W. F. Chung, B. G. Orr, M. S. Altman, *Competing Desorption Pathways during Epitaxial Growth: LEEM Investigation of Cu/W(110) Heteroepitaxy*, Phys. Rev. B **54**, 14673, (1996)
- [Mer91] J. H. van der Merwe, *Strain Relaxation in Epitaxial Overlayers*, J. Electron. Mater. **20**, 793 (1991)
- [Mo94] Y. W. Mo, F. J. Himpsel, *Spectroscopic Signature of Cu on W(110) from Scanning Tunneling Microscopy and Inverse Photoemission*, Phys. Rev. B **50**, 7868, (1994)
- [Mos69] A. R. L. Moss, B. H. Blott, *The Epitaxial Growth of Copper on the (110) Surface of Tungsten Single Crystal studied by LEED, Auger Electron, and Work Function Techniques*, Surf. Sci. **17**, 240, (1969)
- [Mun89] M. Mundschau, E. Bauer, W. Świąch, *Initial Epitaxial Growth of Cu on Mo(011) by Low-Energy Electron Microscopy and Photoemission Electron Microscopy*, J. Appl. Phys. **65**, 581, (1989)
- [Nov77] A. D. Novaco, J. P. McTague, *Orientational Epitaxy – the Orientational Ordering of Incommensurate Structures*, Phys. Rev. Lett. **38**, 1286, (1977)
- [Pau87] M. Paunov, E. Bauer, *An Adsorption-Desorption Study of Cu on Mo(110)*, Appl. Phys. A **44**, 201, (1987)
- [Pop93] H. Poppa, H. Pinkvos, K. Wurm, E. Bauer, *Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy (SPLEEM) of Single and Combined Layers of Co, Cu and Pd on W(110)*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **313**, 219, (1993)
- [Pöt91] G. O. Pötschke, R. J. Behm, *Interface Structure and Misfit Dislocations in Thin Cu Films on Ru(0001)*, Phys. Rev. B **44**, 1442, (1991)
- [Roe89] L. D. Roelofs, R. J. Bellon, *Multi-Adatom Interaction Effects in a Lattice Gas Model for Cu and Au Adsorption on W(110)*, Surf. Sci. **223**, 585, (1989)
- [Tay66] N. J. Taylor, *A LEED Study of the Epitaxial Growth of Copper on the (110) Surface of Tungsten*, Surf. Sci. **4**, 161, (1966)
- [Wit81] T. A. Witten, L. M. Sanders, *Diffusion-limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon*, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400, (1981)

- [Wit83] T. A. Witten, L. M. Sanders, *Diffusion-limited Aggregation*, Phys. Rev. B **27**, 5686, (1983)
- [Xu91] H. Xu, Y. Yang, T. Engel, *Quantification of Defects in Epitaxial Metal Film Growth: A Helium Diffraction Investigation of the Cu/W(110) System*, Surf. Sci. **255**, 73, (1991)

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein *in situ*- und MBE-fähiges Hochtemperatur-STM sowie integrierte MBE-Verdampferzellen für die Metallspezies Fe, Cu und Pt aufgebaut. Nukleation und Wachstum von Fe-, Cu- und Pt-Siliziden auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche sowie von Cu auf W(110) wurden bei der MBE-Abscheidung mit *in situ zeitaufgelösten* STM-Messungen untersucht.

Das Fe/Si(111)-System bildet im untersuchten Temperaturintervall 235 - 560°C drei morphologisch unterschiedliche Keimformen, Typ-H, Typ-I und Typ-S, aus. Typ-H weist eine (2×2)-Rekonstruktion mit variierenden, wenig geordneten Adatomintensitäten, 3-dimensionales Wachstum mit $\sim 1.57 \text{ \AA}$ Lagenstärke und einen stöchiometrischen Fe-Anteil zwischen 0.62 und 0.55 auf. Es kann eine Zuordnung zur pseudomorphen CsCl-Fe_{1-x}Si-Phase vorgenommen werden. Typ-I zeigt eine (2×2)-Rekonstruktion mit übergeordnetem Intensitätsmuster, das die (2×2) zu einer c(8×4)-Überstruktur erweitert. Der stöchiometrische Fe-Anteil beträgt 0.88. Wegen fehlenden vertikalen Wachstums kann Typ-I als eine 2-dimensionale Oberflächenphase angesehen werden. Typ-S weist eine gestörte pseudohexagonale Periodizität mit statistischen, mobilen Adatomen und einen stöchiometrischen Fe-Anteil von 1.12 auf. Eventuell handelt es sich um die gestörte Form einer Volumenphase. Die einzelnen Silizidstrukturen zeigen unterschiedliche thermische Stabilität. Während Typ-H über einen weiten Temperaturbereich von ~ 200 bis jenseits 700°C auftritt, so kommt Typ-I vornehmlich zwischen ~ 200 bis $\sim 650^\circ\text{C}$ und Typ-S zwischen ~ 400 bis $\sim 700^\circ\text{C}$ vor. Phasentransformationen laufen in den Richtungen Typ-I \rightarrow Typ-S und Typ-S \leftrightarrow Typ-H ab. Das Fe/Si(111)-System zeichnet sich durch eine geringe Benetzungsfähigkeit aus. Im RDE-Modus entstehen bei zunehmender Bedeckung hohe Typ-H-Inseln, umgeben von freiliegenden Substratflächen. Bei der SPE kommt es bei höheren Substrattemperaturen zum Aufreißen der anfänglich noch geschlossenen Silizidfilme. Fe-Depositionen bei niedrigen Substrattemperaturen von 170°C und RT zeigen ein amorphes Clusterwachstum.

Für das Cu/Si(111)-System entstehen oberhalb $\sim 120^\circ\text{C}$ Keime mit quasi-(5×5)-Rekonstruktion. Diese weisen ein benetzendes Wachstum auf und sind einer 2-dimensionalen Oberflächenphase zuzuordnen. Die quasi-(5×5)-Struktur zeigt ein temperaturabhängiges Ordnungsphänomen. Während für niedrige Temperaturen zunächst beliebige azimuthale Verdrehungen auftreten, so existieren oberhalb 250 - 300°C bei der RDE und 380 - 430°C bei der SPE schließlich nur perfekt orientierte Domänen hoher kristalliner Ordnung. Parallel hierzu erfolgt eine Verschiebung der oberflächengemittelten Stöchiometrie Cu:Si von 1.3:1 auf 1:1. Abhängig von der azimuthalen Verdrehung kann des Weiteren eine Variation der Periodenlänge zwischen 5.4 bis 6.8 beobachtet werden. Jenseits einer geschlossenen quasi-(5×5)-Lage entstehen 3-dimensionale

Kristallite mit andersartiger Struktur. Insgesamt liegt ein *Stranski-Krastanov*-Wachstumsmodus vor. Bei der RT-Deposition erfolgt zunächst eine (7×7) -erhaltende Cu-Termination, darüber setzt ein Wachstum amorpher Cluster ein.

Für das Fe/- und Cu/Si(111)-System wurden die Keimbildungen im Rahmen der Nukleationstheorie nach Venables untersucht. Sowohl für das Fe-Typ-S- als auch Cu-quasi- (5×5) -Silizid ergibt sich eine kritische Keimgröße $i = 5$. Die Gesamtaktivierungsenergie beträgt für Typ-S $E = 0.81$ eV und für quasi- (5×5) $E = 0.47$ eV.

Beim Pt/Si(111)-System kommt es unter RDE-Bedingungen im Temperaturbereich 385 - 445°C zur sukzessiven Ausbildung unterschiedlicher Silizidstrukturen. Zunächst entsteht eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase, die komplexe spannungs-, temperatur- und bedeckungsabhängige Eigenschaften aufweist. Die mittlere Pt-Dichte kann zwischen $\frac{1}{4}$ und 1 Atom pro Oberflächeneinheit zelle variieren. In Korrelation hierzu liegt ein wechselnder Adatombesatz vor. Oberhalb der Sättigungsbedeckung von 0.26 $\text{ML}_{\text{Si}(111)}$ Platin tritt eine $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Phase mit der Pt-Dichte von 15 Atomen pro Oberflächeneinheit zelle auf. Weitere Bedeckungszunahme mündet in der Bildung von quasi- (3.2×3.2) -, $(5 \times 5)R0^\circ$ -, $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})^*R13.9^\circ$ - und *Stranski-Krastanov*-Inseln auf den $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Arealen. Alle zuletzt genannten Strukturen liegen nur unterhalb $\sim 400^\circ\text{C}$ stabil vor, können aber bis $\sim 480^\circ\text{C}$ metastabil auftreten. Umwandlungsprozesse führen zur Bildung einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase mit der Pt-Dichte von 10 Atomen pro Oberflächeneinheit zelle. Wegen fehlenden vertikalen Wachstums müssen zumindest die großflächig bestehenden Strukturen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ als 2-dimensionale Oberflächenphasen angesehen werden. Wachstum bei 530°C führt zur alleinigen Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und anschließend $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Phase; letztere weist dimensionsgroße Inseltopographien auf. Bei der RT-Deposition entstehen amorphe Cluster. Im Gegensatz zu Eisen und Kupfer ist das Reinigen eines Pt-bedeckten Si(111)-Substrates durch Hochtemperaturflashen nur eingeschränkt möglich. Auf der Oberfläche verbleibendes Restmetall sammelt sich innerhalb Pt-terminierter Domänen mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -ähnlicher Struktur.

Das Cu/W(110)-System wurde im Temperaturbereich RT - 300°C mit STM und zur Bestimmung lateraler Dimensionen zusätzlich mit SPALEED untersucht. Eine Abfolge von drei verschiedenen Strukturlagen ist notwendig, bevor der Cu-Film seine intrinsischen, *fcc*-bestimmten Eigenschaften ausbildet. Die 1. Cu-Lage wächst pseudomorph in einer fraktalen Geometrie. Verspannungseffekte spielen bezüglich dieses Wachstumsverhaltens eine vorrangige Rolle. Mit der 2. Cu-Lage entsteht eine verzerrte Struktur, die von einem periodischen Graben-Netzwerk in kleine Domänen unterteilt wird. Ein Strukturmodell wird diskutiert. Abhängig von den Depositionsbedingungen wird das Graben-Netzwerk von einer komplexen Kettenstruktur aus kleinen 3. Lage-Clustern überdeckt. Mit der Vervollständigung der 3. Cu-Lage erscheint ein periodisches Korrugations-Netzwerk, das einer *fcc*-Cu(111)-Lage mit geringfügig expandierter Oberflächeneinheit zelle zugeordnet werden kann. Jenseits der 4. Cu-Lage etabliert sich ein Cu/Cu(111)-Wachstum mit nur geringfügiger Beeinflussung durch die zugrunde liegende Übergangsschicht. Adsorptionen bei hohen Substrattemperaturen von 300°C bilden eine unvollständige Tripelage mit nahezu perfekter Kettenstruktur aus, womit sich eine relaxierte 3. Cu-Lage als metastabil erweist. Überschüssiges Cu wächst in Form keilförmiger, 3-dimensionaler *Stranski-Krastanov*-Inseln mit atomar glatten (111)-Oberflächen selbst auf fehlgeeigneten Substratbereichen.

Abkürzungen

a, b, c	Gitterkonstanten
AES	Auger Electron Spectroscopy
bcc	body-centered cubic
BL	Bilage
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	Abstand Spitze zur Oberfläche
Δ	Änderung der freien Oberflächenenergie
DAS	Dimer-Adatom-Stacking fault
DOS	Density Of States
E	Gesamtaktivierungsenergie
E_d	Diffusionsbarriere für Monomere
E_i	Bindungsenergie des kritischen Keimes
η	Dichtefaktor für Eisen oder Kupfer
F	Fläche
fcc	face-centered cubic
GMR	Giant Magneto Resistance
h	Inselhöhe oder Filmdicke in BL
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
i	kritische Keimgröße
I_T	Tunnelstrom
IBS	Ion Beam Synthesis
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
LP-VPE	Low Pressure VaPor Epitaxy
MBE	Molecular Beam Epitaxy
ML	Monolage
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
n_x	maximale Inseldichte
ν	Oberflächen-Vibrationsfrequenz

p	Exponent der Inseldichte
r	Krümmungsradius der Spitze
R	Aufdampftrate
RDE	Reactive Deposition Epitaxy
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
RT	Room Temperature
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPALEED	Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction
SPE	Solid Phase Epitaxy
SPLEEM	Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy, Scanning Tunneling Microscope
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
T	Temperatur
τ_a	Mittlere Adsorptionszeit von Monomeren
θ, Θ	Bedeckung; strukturunabhängige, augenscheinliche Bedeckung in ML
$\theta_{Fe}^{krit, max}$	Eisen-Bedeckung bei vollständig geschlossener Typ-I-Oberfläche
TEM	Transmission Electron Microscopy
U_B	Biasspannung, Tunnelspannung
U_{Fil}	Heizspannung für Wolfram-Filamente
U_{Heiz}	Heizspannung für die Silizium-Probe
U_{HV}	Hochspannung zur Elektronenstrahlerzeugung
U_x, U_y	Ablenkspannungen in X- und Y-Richtung – parallel zur Oberfläche
U_z	Regelspannung in Z-Richtung – senkrecht zur Oberfläche
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
V	Verhältnis von aufgewachsener zu implantierter quasi-(5×5)-Fläche
ξ	Dichtefaktor für Silizium
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction
Z	Anzahl Silizium-Atome

