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 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 Zeitauflosendes Hochtemperatur-STM .................................................... 6

2 Experimenteller Aufbau
   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 Bedeckungseichung ....................................... 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 1ML_{Si(111)} ...................... 118
     5.3.3 Bedeckungen oberhalb 1.55ML_{Si(111)} .......... 126
     5.3.4 Höhere Bedeckung .................................... 131
     5.3.5 Silizium-Bilanz für Typ-I ......................... 135
6 Kupfer auf Silizium(111)-(7×7)

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)

7.1 Einführung ........................................... 183
7.2 RDE-Wachstum im Temperaturbereich 385-445°C ............ 184
  7.2.1 Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°-Phase .................... 185
  7.2.2 Die $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$R13.9°-Phase .................. 192
  7.2.3 Metastabile Strukturtypen ........................... 196
  7.2.4 Die $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$R19.1°-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 Hochtemperatursflashen ................................ 213
7.6 Fazit und Ausblick ................................... 214

8 Kupfer auf Wolfram(110)

8.1 Einführung ........................................... 217
8.2 Wachstumsprozeß in der Übersicht .......................... 219
### INHALTSVERZEICHNIS

<table>
<thead>
<tr>
<th>Abschnitt</th>
<th>Seitenzahl</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>8.3 Erste Lage</td>
<td>221</td>
</tr>
<tr>
<td>8.4 Zweite Lage</td>
<td>226</td>
</tr>
<tr>
<td>8.5 Dritte und vierte Lage</td>
<td>232</td>
</tr>
<tr>
<td>8.6 Höhere Lagen</td>
<td>237</td>
</tr>
<tr>
<td>8.7 Wachstum oberhalb RT</td>
<td>238</td>
</tr>
<tr>
<td>8.8 Einfluß von Verunreinigungen</td>
<td>240</td>
</tr>
<tr>
<td>8.9 Fazit und Ausblick</td>
<td>241</td>
</tr>
</tbody>
</table>

**Zusammenfassung**  

**Abkürzungen**
Kapitel 1

Einleitung


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


<table>
<thead>
<tr>
<th>Metalle auf Halbleitern</th>
<th>Metalle auf Metallen</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Fe/Si(111)</td>
<td>Cu/W(110)</td>
</tr>
<tr>
<td>Cu/Si(111)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Pt/Si(111)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Raumtemperatur</strong></td>
<td><strong>nicht reaktiv</strong></td>
</tr>
<tr>
<td><strong>eine 100°C</strong></td>
<td><strong>reaktiv</strong></td>
</tr>
</tbody>
</table>


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)’.

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)


### 1.3 Kupfer auf Wolfram(110)


1.4 Warum MBE?

Es gibt eine Anzahl wohlbeherrschter Verfahren zur standardmäßigen Herstellung extrem dünner Schichten. Hierzu zählen die Molekularstrahl episitaxie (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 Atmlagen dick sind, können nämlich die atomaren Rauhigkeiten 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 spezifischer Vorteile in der Grundlagenforschung bevorzugt eingesetzt wird. Bei der MBE entstehen gegenüber der CVD auf der Oberfläche keine Nebenprodukte der chemischen Reaktion aus den Träergasen. 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 Epitaxiemonus, 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 Absoluteschicht möglich. Damit können, was bei der CVD nicht möglich ist, quantitative Aussagen bezüglich stochiometrischer Zusammensetzungen gemacht werden.


1.5 Zeitauflösendes Hochtemperatur-STM


Literatur


[Las34] H. Lassen, Flächengitterinterferenzen mit Elektronenstrahlen an dünnen Silberschichten, Physik. Z. 35, 172, (1934)


Kapitel 2

Experimenteller Aufbau


2.1 Die UHV-Apparatur


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

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.


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 Gummirifen (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

2.2 Das Hochtemperatur-STM


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 Metalls spitze mit einem geschätzten Krümmungsradius von \( r \approx 1000 \text{ Å} \) wird sehr dicht vor die entsprechende Oberfläche gebracht. Bei kleinsten Abständen von \( d \approx 10 \text{ Å} \) 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 Netto-tunnelstromes \( I_T \) kommt. Der Tunnelstrom zeigt eine starke exponentielle Abhängigkeit vom Abstand \( d \) gemäß:

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

\( \phi \) gibt die Austrittsarbeit der Oberfläche an\(^1\). Die exponentielle Abhängigkeit folgt theoretisch bereits aus elementaren quantenmechanischen Rechnungen für das Durchdringen einer rechteckigen Potentialbarriere der Breite \( d \) und der Höhe \( \phi \). 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 \( \sqrt{(d + r)/\kappa} \approx 20 \text{ Å} \) 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 Å 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-

\(^1\)Die lineare Abhängigkeit des logarithmierten Tunnelstromes vom Tunnelabstand \( d \) kann zur Bestimmung der Austrittsarbeit \( \phi \) herangezogen werden.


Das ortsabhängige dargestellte Ausgangssignal der Z-Regelung, die Regelspannung, ergibt schließlich das STM-Bild. Die Darstellung erfolgt in Graustufen, wobei herausstehende Gegendern 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 Gegend en, 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.


Es ist zu beachten, daß ein STM-Bild auf atomarer Skala, d.h. auf einer atomar ebene Terrasse, nicht die Anordnung von Atomen wiedergibt. Der Tunnelstrom wird nämlich maßgeblich durch die lokal variierende elektronische Zustandsdichte in der Probe mitermittelt. 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 vorgennommene 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 \( \varepsilon_F \) 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.*


### 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,
2.2. DAS HOCHTEMPERATUR-STM

- 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.
5. Schutz des Scanners gegenüber Bedämpfung, um die Gefahr elektrischer Kurzschlüsse auszuschließen.
8. Integration eines Glühfilamentes zum Elektronenbeschluß der Tunnelspitze, damit die Regeneration einer bedampften oder evtl. beschädigten Spitze vorgenommen werden kann.

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 Stahlrohr 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

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


Der STM-Meßkopf ist weitestgehend kreissymmetrisch aufgebaut, um thermische Expansionen in bezug auf den direkt im Zentrum stehenden Tube-Scanner gleichzuverteilen 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.

lubbewegung 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 Bedämpfung (5). Die in einem Probenhalter gefaßte Probe ist überhalb des Kopfes auf drei im gleichschenklichen Dreieck angeordneten Auflageböckchen abgelegt. Die Böckchen sind elektrisch isoliert mit dem Hohlzylinder verschraubt und dienen gleichzeitig der elektr-
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 ausgeführt. Um die thermischen Einflüsse noch weiter zu minimieren, sind das Gehäuse und die Auflagelöckchen mit ihren Halterungen aus der ausdehnungsniedrigen Legierung Invar® (Fe64/Ni36) gefertigt (4). Der Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 90°C ist mit 1.7 bis 2.0×10⁻⁶ K⁻¹ etwa 9mal kleiner als der von rostfreiem Stahl und beträgt auch bei hoher Temperatur von 600°C erst 1.75×10⁻⁵ K⁻¹.


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 Bedämpfungsexperiment ändert. Durch die Abschrägung des Gehäuses ist außerdem zum Probenhalter hin genügend Platz, um ein kleines Filament für den Elektronenbeschluß der Tunnelspitze anzubauen (8).


Schwingungsdämpfung

2.2. DAS HOCHTEMPERATUR-STM


Mechanische Annäherung

Die vertikale Regelung des STM kann nur innerhalb des Ausdehnungsbereiches des Piezorohres mit einem typischen Hub von \( \pm 5000 \, \text{Å} \) 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 Å.


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 Grobanähernung nur knapp vor die Probenoberfläche gefahren wird. Dies geschieht manuell über ein Sichtfenster mit Stereomikroskop. Anschließend übernimmt ein Computerprogramm die weitere Feinanäherung, 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 definierter Abstand hält. Wird die Probe noch nicht erreicht, so wird die beschriebene Prozedur sukzessive
wiederholt, in der Regel einige hundertmal.


**Der Scanner**


Der nutzbare Scanbereich wird durch die digitale Ansteuerung des Ablenkwähler in 65 536 ($2^{16} = 16$ bit) diskrete Schritte zerteilt. Um unter dem lateralen physikalischen Auflösungsvermögens des STM zu liegen, wird im größten Teil dieser Arbeit ein Verstärkungsfaktor am Ablenkverstärker gewählt, der einem Einschritt $\approx 0.12$ Å zuordnet. Der maximale Scanbereich wird so auf $\approx 7800 \times 7800$ Å² festgelegt. Er ist ausreichend groß, um bei einem Scanbereich von einigen 100 Å eine software-gestützte Driftkorrektur auch in langen Bildsequenzen vornehmen zu können.

2.2. DAS HOCHTEMPERATUR-STM

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 \( \approx 1 \) min bei \( \approx 1000^\circ\text{C} \) geglättet und ihre Struktur mikroskopisch geprüft. Danach wird die Drahtspitze durch Brennen auf etwa 8 mm verkürzt und in die Kante auf dem Scanner geschoben. Durch einen vor dem Glühen angebrachten leichten Knick läßt sich ausreichend Fraktion 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 verlorengeht 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 Elektronenbeschluß 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 (\( U_{F,H} \)) strahlungsmaßig 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 Potentialverlauf\(^4\) 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.

\(^4\) Wegen Inhomogenitäten der Probe und auch kälterer Randbereiche fällt die Heizspannung in der Regel nicht, wie skizziert, streng linear ab.
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 $\approx 10 \, \Omega$) 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-Netzbrummern, 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 gewünschte Temperatur wird mit einem Infrarot-Pyrometer eingestellt, und die Tunnelspitze wird optisch bis kurz vor die Oberfläche
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 Probenhältern eingefaßt, in die der Heizmechanismus integriert ist. Die Probenhälter werden von einem Manipulatorkopf durch einen lösbaren Verschluß aufgenommen, dabei werden gleichzeitig die elektrischen Kontakte für die Heizung übergeben.

2.3.1 Manipulator

Der Manipulator ist kardanisch 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 Probenhältern 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).


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 Elektronenbeschluß. 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.

flußt 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.


2.3.3 Probenmagazin

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 Verdampfeinheit alle Betriebsarten, d.h. Stromdurchführung, Kühlung, Shutter, Elemente zur Dampfratenbestimmung, integriert sind.

#### 2.4.1 Verdampfer-Flansch


Die Dampfratenbestimmung kann auf zweierlei Weise erfolgen, zum einen durch einen Flußmonitor, zum anderen durch zwei voneinander unabhängige Schwingquarze\(^5\), deren Frequenz mit

\(^5\)In dieser Arbeit erfolgte die Dampfratenbestimmung ausschließlich über die Schwingquarze.

2.4.2 Verdampfer-Inlays für Kupfer, Eisen und Platin

Der Aufbau der Inlays ist abhängig vom zu verdampfenden Element. Aufgrund der relativ hohen Dampfdruckverhältnisse von Kupfer und Eisen \( T_{10^{-4} \text{ Torr}}^{Cu} = 1017 \degree C, T_{10^{-4} \text{ Torr}}^{Fe} = 1180 \degree C \) können ausreichende Dampfraten bereits mit einer einfachen filamentbeheizten Tiegelschmelze erreicht werden. Ein entsprechender Aufbau ist in Bild 2.10, Einsatzbild (a) gezeigt. Auf einen Kera-

miktiegel (Innendurchmesser 5 mm, Wandstärke 1.6 mm, Länge 23 mm) aus Al\(_2\)O\(_3\) 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 Tiegeldraht wird mit vier Kera-

mik-Stützstäben auf dem Inlay-Sockel axial gehalten. Eine Tantal-Abschirmung reduziert den Strahlungsverlust. Bei mittleren Bedeckungsraten von 0.1 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 \( T_{s}^{Cu} = 1083 \degree C, T_{s}^{Fe} = 1535 \degree C \) 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 \( T_{10^{-4} \text{ Torr}}^{Pl} = 1747 \degree C \). Mit einer Tiegelschmelze können keine ausreichend hohen Heizleistungen erbracht werden, darüber hinaus kommt als Tiegelmaterial 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 \( T_{s}^{Pl} = 1769 \degree C \) schmilzt das Platin oberflächlich auf, und es resultieren ausreichend hohe und zeitlich sehr stabile Dampfraten. 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 Zusammensacken 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 \(U_{\text{fil}}\) 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 2-Kanal-Keramikrohr aus
\(\text{Al}_2\text{O}_3\) verklebt werden und ein zweites umfassendes Rohr die axiale Ausrichtung bestimmt.

2.4.3 Abschattungseffekte der Tunnelspitze

Die Kombination von MBE und \textit{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, ab-
abhängig von der geometrischen Form und Schärfe der Spitze, zu einer Abschattung des untersuch-
ten Areales kommen. Wenn eine mesoskopisch stumpfe Spitze während der Messung die Ober-
fläche 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-im-
plementiert aufgerufen werden. Dabei wird der \textit{Tube-Scanner} durch Verringerung des Soll-Tunnel-
stromes innerhalb des Z-Regelbereiches maximal verkürzt.

Auf der anderen Seite führt selbst eine ideal scharfe Spitze aufgrund ihres geometrischen Kegel-
schattens 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 Areals 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 ge-
lassen werden. Es ist in jedem Fall zweckmäßig, \textit{in situ zeitaufgelöste} STM-Messungen mit den
Ergebnissen aus statischen \textit{ex situ} oder \textit{in situ} Bedampfungsexperimenten ohne beeinflussende
Spitze zu vergleichen, um spitzeninduzierte Effekte auf das Wachstum ausschließen zu können.

Literatur

[And94] L. Andersohn, \textit{Zeitaufgelöste STM Untersuchungen zu Adsorption und Wachstum auf Silicium},
Diss., Universität Hannover, Inst. f. Festkörperphysik, Hannover, Fortschrittsberichte VDI, VDI Ver-


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


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 Ansicht 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 Å 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).

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 \((7 \times 7)\)-Struktur erreicht wird, daß aber andererseits im Falle der \((5 \times 5)\)-Rekonstruktion der Energiegewinn nur unwesentlich geringer ist. Die \((5 \times 5)\)-Struktur kann unter gewissen Bedingungen sogar bevorzugt auftreten. Dementsprechend wurde neben der \((7 \times 7)\)- auch die \((5 \times 5)\)-Rekonstruktion experimentell beobachtet [Ton88]. Auch treten bei mittleren Temperaturen des epitaktischen CVD-Wachstums häufig aus kinetischen Gründen \((5 \times 5)\)-Domänen auf [And94]. Die Atomdichte der \((5 \times 5)\)-Rekonstruktion stimmt mit 50 Atomen in der Überstrukturzelle exakt mit der einer \((1 \times 1)\)-Struktur überein, während eine \((7 \times 7)\)-Einheitszelle unter Einbeziehung der Adatome und der obersten Bilage aus 102 Atomen besteht und damit etwa 4% dichter als eine \((1 \times 1)\)-Struktur ist. Zur Bildung ist bei der \((7 \times 7)\)-Struktur daher im Gegensatz zu der von \((5 \times 5)\) 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.](image)


Wegen der Dreizähligkeit der Diamantstruktur in der idealen, unrekonstruierten \((1 \times 1)\)-Doppellage treten hier nicht äquivalente Stufenkanten auf. Abwärtsstufen, deren Kanten senkrecht
zur \([112]\)-Richtung verlaufen, weisen an jedem Kantenatom der unteren Schicht der Doppellage 1 dangling bond auf. Dagegen haben \([\overline{1}12]\)-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 \((7\times7)\)-Rekonstruktion durch Kanten senkrecht zu einer \([\overline{1}12]\)-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 Ωcm. Die präzisionsorientierten Proben weisen eine Fehlneigung <0.04° und dementsprechend Terrassenlängen >4500 Å auf. Oftmals werden sogar Terrassen mit Breiten von mehr als 10 000 Å gefunden. Die normalorientierten Proben weisen im Gegensatz dazu entsprechend ihrer Fehlneigung meist nur Terrassenlängen um 1000 Å auf.


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 \(5 \times 10^{-9}\) 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 K·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 desorbi- renden 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 5×10⁻³ 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. 'Feterminierter' 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 Pro- be 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 ausgearbeitete Probe erforderte.


3.2 Wolfram(110)

3.2.1 Die reine W(110)-Oberfläche

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 präpariert\(^1\). Das Präparationsverfahren aus mechanischer Politur mit Diamantpasten und anschließender Elektropolitur in 1%iger Natronlauge ist in [Alb92] angegeben. Die Probengröße beträgt 5×4×0,2 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 varierenden 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 ausgast. 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 \(\approx 8\) 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 \(\approx 5\)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.


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 \(\pm 10\%\).

\(^1\)Arbeitsgruppe 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 Haftkoefzient 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 Dampprate 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.


3.3.2 Betreiben der Verdampfer

Als Verampfungsmaterial stehen hochreine Drähte unterschiedlicher Dicke zur Verfügung: Kupfer 99.996%, ø 2 mm; Eisen 99.99%, ø 1 mm; Platin 99.99%, ø 0.5 mm. Nach dem Zuschneiden bzw. Wickeln des Drahtes folgt eine Reinigung in Aceton und Isoproplalkohol. Im UHV werden die Verdampfer im Anschluß an das Ausheizen der Apparatur zunächst ohne, bei höheren Leistungen dann mit geringer Wasserkühlung ausgast. Die Prozedur ist beendet, wenn bei voller Damppfungsleistungen 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 Dammpfungsbetrieb so gut wie nicht stattfinden.

Bei den *in situ* zeitauflösten 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* zeitauflösten 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 aufgebrachten 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 aufgebrachte Atom-Oberflächen-dichte pro Frequenzabfall errechnet werden.


Es bieten sich zwei alternative Vorgehensweisen an, die präziser auszumessende Inselformen liefern und bei denen die Vorbereitung des W-Kristalls bereits durch mehrfaches Hochtemperatur-flaschen 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 ≈330°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 Å⁻² entspricht dem homoeptaktischen 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.


Aus dem Verhältnis der ausgezählten Inselfläche zur Gesamtfläche und dem dazugehörenden 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 δ_{W(110)} = 14.12 \times 10^{14} \text{ Atome-cm}^{-2}. Die Struktur der Stranski-Krastanov-Inseln beim Eisen entspricht der eines relaxierten Films mit (110)-Oberfläche [Bet95]. Die Atomdichte in den hierauf sekundär aufgewachsenen Inseln entspricht also der Dichte in der Fe(110)-Oberfläche mit δ_{Fe(110)} = 17.22 \times 10^{14} \text{ Atome-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 δ_{Si(111)} = 7.83 \times 10^{14} \text{ Atome-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 ±5% angenommen werden^2.


Literatur


^2An den 15°-Flanschpositionen und der Probe in Meßposition im STM ergeben sich für die verschiedenen Verdampfer die nebenehrenden mittleren Werte. Die Größe der Werte korreliert ziemlich genau mit dem jeweiligen Atomgewicht.


Kapitel 4
Kristallwachstum


4.1 MBE-Epitaxiometoden – 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.

4.2 Theorie des Kristallwachstums


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 Oberflächenergie des Films, 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 $\Delta$ (Änderung der freien Oberflächenergie) zu:

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

$\sigma_F$ und $\sigma_S$ sind die spezifischen freien Oberflächenergien des Films und des Substrates; $\sigma_I$ 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 vorliegen\(^1\). Häufig ist die Oberflächenbeweglichkeit von Adsorbatatomen zu klein bzw. die Aktivierungsergie zur Umstrukturierung eines bereits gebildeten Aggregates zu hoch, um die tatsächliche Gleichgewichtsconfiguration 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.

\(^1\)Die thermodynamische Grenze wird durch den Gleichgewichtsdampfdruck des Adsorbates charakterisiert.
### 4.2. THEORIE DES KRISTALLWACHSTUMS

<table>
<thead>
<tr>
<th>( \Delta &gt; 0 )</th>
<th>3-dimensionale Kristallite</th>
<th>Volmer-Weber</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>( \Delta \nu \leq 0 ) für jede Monolage ( \nu )</td>
<td>Monolage für Monolage nur für sehr ähnliche Systeme: ( \sigma \nu \approx \sigma_2 ), ( \sigma_1 \approx 0 )</td>
<td>Frank - van der Merwe</td>
</tr>
<tr>
<td>( \Delta \nu \leq 0 ) nur für die ersten, wenigen Monolagen ( \nu )</td>
<td>Kristallite auf wenigen Monolagen</td>
<td>Stranski-Krastanov</td>
</tr>
</tbody>
</table>


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


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.


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

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

\( n_1 \) gibt hierin die Oberflächendichte der Monomere an, \( n_j \) die Oberflächendichte von gebildeten, aus \( j \) Atomen bestehenden Clustern. \( U_j \) sind die Netto-Atome 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 Lösren 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

\[
n_z = \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j
\]

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 stabilsten 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:
\[
\frac{dn_1}{dt} = R - A - \frac{d(n_x w_x)}{dt} \tag{4.1}
\]
\[
\frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j \leq i) \tag{4.2}
\]
\[
\frac{dn_x}{dt} = U_i - U_c - U_m \tag{4.3}
\]

\(d(n_x w_x)/dt\) 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 Isoldichte 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 \(\sigma\) 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 \cite{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 Bindungsentenergien. \(N_0\) 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 beteiligten 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:
\[
\frac{d(n_xw_x)}{dt} = (i + 1)U_i + \sigma_x D n_\perp n_x + RZ
\]

Die Nukleation stabiler Cluster wird im ersten Term durch Auftreten 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 Aktivierungsentfergionen 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; \(\Omega\) ist hierbei das Atomvolumen des Films:

\[
\frac{dZ}{dt} = \Omega^2 \frac{d(n_xw_x)}{dt} \quad \text{(2-dim.)}
\]

\[
\frac{dZ}{dt} = \Omega \frac{d(n_xw_x)}{dt} \left( \frac{\pi n_x}{Z} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{d(n_xw_x)}{d(anZ)} \right)^{-1} \quad \text{(3-dim.)}
\]

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

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

\[
\tau_a = \nu_a^{-1} \exp \left( \frac{E_a}{kT} \right), \quad A = \frac{n_\perp}{\tau_a}
\]

Hierbei ist \(T\) die Substrattemperatur und \(E_a\) die Bindungsenergie eines Monomers auf dem Substrat. \(\nu_a\) ist die charakteristische Oberflächen-Vibrationsfrequenz, in der Größenordnung \(\sim 10^{11} - 10^{13}\) 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 \(\tau_d\), also der Zeit, die ein Atom zum Weitersprung benötigt. Über \(\tau_d\) wiederum wird die Oberflächendiffusionskonstante \(D\) eines Einzelatomes definiert, die die überstrichene Fläche pro Zeiteinheit angibt:

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

Es ist \(E_d\) die Diffusionsbarriere für einen Hüpfprozeß und \(\nu_d\) die effektive Oberflächen-Vibrationsfrequenz, typischerweise etwas größer als \(\nu_a\).
### 4.2. THEORIE DES KRISTALLWACHSTUMS

<table>
<thead>
<tr>
<th>Kondensationsregime</th>
<th>3-dim. Inseln</th>
<th>2-dim. Inseln</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>( \tau_A \to 0 )</td>
<td>( p = \frac{2}{3} i )</td>
<td>( p = i )</td>
</tr>
<tr>
<td>Kond. extrem unvollständig</td>
<td>( E = \frac{2}{3} [E_i + (i + 1)E_a - E_d] )</td>
<td>( E = E_i + (i + 1)E_a - E_d )</td>
</tr>
<tr>
<td>( \tau_A ) endlich</td>
<td>( p = \frac{2}{3} i )</td>
<td>( p = \frac{1}{2} i )</td>
</tr>
<tr>
<td>Kond. anfänglich unvollständig</td>
<td>( E = \frac{2}{3} [E_i + iE_a] )</td>
<td>( E = \frac{1}{2} [E_i + iE_a] )</td>
</tr>
<tr>
<td>( \tau_A \to \infty )</td>
<td>( p = \frac{i}{i + 2.5} )</td>
<td>( p = \frac{i}{i + 2} )</td>
</tr>
<tr>
<td>Kond. vollständig</td>
<td>( E = \frac{E_i + iE_d}{i + 2.5} )</td>
<td>( E = \frac{E_i + iE_d}{i + 2} )</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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:

\[
 n_x \sim \left( \frac{R}{v} \right)^p \exp \left( \frac{E}{kT} \right)
\]  
(4.4)

Es besteht eine potentielle Abhängigkeit von der Auflampfgröße \( R \) 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 desorbiert werden können. Im Falle hoher Substrattemperaturen ist die Verweildauer oder Adsorptionszeit \( \tau_a \) sehr klein, die Kondensation ist extrem unvollständig. Im Falle niedriger Substrattemperaturen ist \( \tau_a \) 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:


- 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 ausgehen 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 \( \sigma_x \) 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 Monomerichte \( n_1 \) 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.


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.
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 Adsorbdat, $a_A$, und Substrat, $a_S$, wird die Gitterfehlanpassung (misfit) angegeben:

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


Oberflächenstabilisierte Phasen werden in der Literatur üblicherweise auch als metastabile Phasen bezeichnet. Die Begriffswahl ist jedoch ungünstig [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 (Tempen) in die bekannten Volumenphasen überführt werden. Der geschilderte Sachverhalt wird besser unter dem Begriff Pseudomorphie zusammengefaßt. ‘Pseudomorphie im allgemeinen’ bedeutet,

Literatur


[Ven73] J. A. Venables, Rate Equation Approaches to Thin Film Nucleation Kinetics, Phil. Mag. 27, 697, (1973)


Kapitel 5

Eisen auf Silizium(111)-(7×7)


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. Gegenüber abzugrenzen sind Gleichgewichtsphasen, die nur bei hohen Temperaturen stabil sind (Fe₃Si, Fe₅Si₃, α-FeSi₂) und solche, die bis auf RT hinab stabil vorkommen (Fe₅Si, ε-FeSi, β-FeSi₂). Diejenigen Volumenphasen, die im Zusammenhang mit der Epitaxie von Silizidfilmen von Bedeutung sind, sollen kurz erläutert werden.

α-FeSi₂

α-FeSi₂ besitzt eine tetragonale Struktur. Die Einheitszelle wird durch einen Quader mit drei-atomiger Basis gebildet. An den Quaderkanten sitzen 8 Fe-Atome und zentral stehen 2 Si-Atome
in Richtung der Quaderlängsachse in einem Abstand von 2,36 Å übereinander. Die intrinsi- 
sche Struktur ist leicht unterstöchiometrisch, da das Fe-Subgitter 13–23% Fehlstellen aufweist 
[Sid59, Bla73]. Die Gitterparameter sind a = b = 2,693 Å und c = 5,136 Å [Sta84]. α-FeSi₂ liegt 
alshochtemperaturphase oberhalb von 937°C vor, kann aber durch Einfragen auch bis auf RT 
hinab metastabil bestehen bleiben. Es ist metallisch mit einem Widerstand von ≈250 µΩcm 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 Tempe- 
ratur im Volumenphasendiagramm [Gal91]. In entsprechender Weise wurden mit MBE dünne 
Schichten von α-FeSi₂ auf Si(111) bei Strukturtemperaturen zwischen 500 und 550°C hergestellt 
[Che93]. Hierbei wurde die Epitaxierelation α-FeSi₂(110) ∥ Si(111) festgestellt. Die (112)-Ober- 
fläche 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-Ebe- 
ne bezüglich der 3-zähligen Si(111)-Doppellage treten drei Rotationsdomänen auf, die in der 
Orientierung α-FeSi₂[110] ∥ Si(110) jeweils um 120° azimutal gedreht sind. Der misfit beträgt 
−4,5% entlang Si[112] bzw. −1% entlang Si[110] [Jed94]. α-FeSi₂(112)-Ebenen haben bezüg- 
lich 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) ∥ 7°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-Ato- 
me an entsprechenden Positionen durch Silizium ersetzt werden. Für Fe₃Si wurde im bisherigen 
FeSi-Volumenphasendiagramm ein weiter Bereich homogener Mischbarkeit vorhergesagt. Neu- 
ere Untersuchungen zeigen jedoch im Widerspruch dazu, daß die Phase stöchiometrisch ist 
[Bal95]. Die Gitterkonstante beträgt a = 5,66 Å, was einem misfit von +4,2% bezüglich der 
Si-Zelle entspricht [Sch94]. Fe₃Si ist schwach metallisch und ferromagnetisch [Alv92, Alv93a].

c-FeSi

c-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 Å [Pau48]. c-FeSi zeigt halbmetallische Eigenschaften [Wat63, Alv92, Alv93a]. Mitt- 
tels RDE [Tha92] und SPE [Rau93] gewachsene Filme auf Si(111) weisen die Epitaxierelation 
c-FeSi(111) ∥ Si(111) auf, mit der azimutalen Orientierung c-FeSi[110] ∥ Si(112). In diesem Fall 
beträgt die experimentell bestimmte Gitterfehlanpassung −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 \((\sqrt{3} \times 
abla \sqrt{3}) R 30^\circ\)-Überstruktur entspricht [Tha92, Rau93].

\(\beta\)-FeSi\(_2\)


Neuere Untersuchungen identifizieren die Phase als einen Typ-p-Halbleiter mit einer Löcherkonzentration zwischen \(7 \times 10^{18}\) und \(10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}\) und Raumtemperaturbeweglichkeiten von über 100 cm\(^2\)/Vs [Leb91, 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 \(\beta\)-FeSi\(_2\) wurden von Birkholz et al. [Bir68, Bir69] durch Herleitung der orthorhombischen Struktur aus einer leichten Verzerrung der CaF\(_2\)-Struktur des damals noch nicht bekannten \(\gamma\)-FeSi\(_2\), s.u., diskutiert. Die Ausbildung der Energielücke wird hierbei aus dem Gitterverspannungsmodell von Adler und Brooks [Adl67] abgeleitet.

Da \(\beta\)-FeSi\(_2\) 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 \(\alpha\)-FeSi\(_2\) und e-FeSi. Durch geeignete Temperschritte kann nachfolgend jedoch \(\beta\)-FeSi\(_2\) hergestellt werden, allerdings nur in polykristalliner Form. Für die Verwendung von \(\beta\)-FeSi\(_2\) im Rahmen der Si-Technologie wird ein qualitativ hochwertiges epitaktisches Wachstum auf einem Si-Substrat angestrebt. Gerade der asymmetrische \emph{misfit} mit Beträgen bis zu 5.5% läßt aber eine Anpassung schwer scheinen. Immerhin konnten bereits \(\beta\)-FeSi\(_2\)- 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 Gitterfehlanpassung geringer ist und die Oberfläche im Gegensatz zum zweiten Fall zumindest irregulär hexagonal ist [Lag91, Lag92, Kon93]. Die Relationen lauten: \(\beta\)-FeSi\(_2\)\(101\) || Si\(111\) mit der 3fach azimutalen Orientierung \(\beta\)-FeSi\(_2\)[010] || Si\(\bar{1}10\) und einem \emph{misfit} von \(-5.3\)% entlang Si\(\langle 11\bar{2}\rangle\) bzw. +1.4% entlang Si\(\langle \bar{1}10\rangle\) [Der92]; \(\beta\)-FeSi\(_2\)\(110\) || Si\(111\) mit der 3fach azimutalen Orientierung \(\beta\)-FeSi\(_2\)[001] || Si\(\bar{1}10\) und einem \emph{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 \(\beta\)-FeSi\(_2\), 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 \( \beta\text{-FeSi}_2(010) \parallel \text{Si}(111) \) mit der 3fach azimuthalen Orientierung \( \beta\text{-FeSi}_2[001] \) bzw. \( [010] \parallel \text{Si}(\bar{1}0) \) und \( \beta\text{-FeSi}_2 (100) \parallel \text{Si}(111) \) mit der 3fach azimuthalen Orientierung \( \beta\text{-FeSi}_2[010] \) bzw. \( [001] \parallel \text{Si}(\bar{1}0) \). STM-Aufnahmen von \( \beta\text{-FeSi}_2 \) 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 \( \gamma\text{-FeSi}_2 \) und CsCl-Fe\(_{1-x}\)Si in variabler Stöchiometrie, siehe Bild 5.1. Beide Phasen existieren nur bei niedrigen Temperaturen bis etwa 550°C.

\( \gamma\text{-FeSi}_2 \)

\( \gamma\text{-FeSi}_2 \) hat kubische CaF\(_2\)-Struktur [Kän92]. Dieses entspricht einem fcc-Gitter aus Metallatomen, wobei im Zentrum der Einheitszelle 8 im Kubus angeordnete Si-Atome auf den Plätzen \( \pm \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \) 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. \( \gamma\text{-FeSi}_2 \) wurde von Christensen [Chr90] und Martinage et al. [Mar90] theoretisch vorhergesagt und für verschiedene Herstellungsverfahren, wie SPE [Che92, Mor92, Vaz92a], MBE-Ko wound 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 \( \gamma\text{-FeSi}_2(111) \parallel \text{Si}(111) \) [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 hexagonalen\(^1\) 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-

\(^1\)Allgemein 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.

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 Fermiiveau [Chr90, Må93], weswegen sie als Volumenstruktur energetisch ungünstig ist. Sowohl $\beta$-FeSi$_2$ [Ond93] als auch $\alpha$-FeSi$_2$ [Rau93] können als Störungen dieser CaF$_2$-Phase verstanden werden. Insbesondere $\beta$-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 Å $\leq a \leq 2.78$ Å 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 $\gamma$-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 $\alpha$-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-Fe$_{1-x}$Si(111) $\| \text{Si}(111)$ 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 rhomboedralen Verspannung geringfügig und liegt etwa bei 1.6 Å [Kän92]. Für CsCl-FeSi kann eine (1$\times$1)- [Ond93, Hin97, Wei97] oder ebenfalls eine (2$\times$2)-Oberflächenrekonstruktion [Kän92] beobachtet werden. Die (1$\times$1)-Rekonstruktion tritt in Zusammenhang mit SPE und der Template-Technik im unteren Temperaturbereich auf und geht oberhalb ~320°C in die (2$\times$2)-Rekonstruktion über. Während die (2$\times$2)-Rekonstruktion, gleichsam wie für $\gamma$-FeSi$_2$ mit einer Anordnung von Si-Adatomen verstanden werden kann, so zeigt sich die (1$\times$1)-rekonstruierte Oberfläche als Fe-terminiert [Hin97]. Im (1$\times$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\textsubscript{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 \( \gamma\)-FeSi\textsubscript{2} und CsCl-Fe\textsubscript{1-x}Si eindeutig unterschieden werden. Der Wert ist für \( \gamma\)-FeSi\textsubscript{2} mit \( \approx 3.1 \) Å etwa doppelt so groß wie für CsCl-Fe\textsubscript{1-x}Si mit \( \approx 1.6 \) Å. 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 CsCl-Fe\textsubscript{1-x}Si und \( \gamma\)-FeSi\textsubscript{2}, aber auch die Volumenphasen \( \alpha\)-FeSi\textsubscript{2} und \( \beta\)-FeSi\textsubscript{2}, sofern die geringfügigen Gitterfehlanpassungen vernachlässigst 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 \( \gamma\)-FeSi\textsubscript{2} in den meisten Fällen mit einer oder mehreren der anderen bekannten Disilizid-Phasen, \( \alpha\)-FeSi\textsubscript{2}, \( \beta\)-FeSi\textsubscript{2}, CsCl-FeSi\textsubscript{2} [Mül94]. \( \gamma\)-FeSi\textsubscript{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\textsubscript{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 \( \geq 7 \) ML\textsubscript{Si(111)} die Volumenphasen Fe\textsubscript{3}Si, \( \epsilon\)-FeSi und \( \beta\)-FeSi\textsubscript{2} auftreten, so findet sich bei niedrigeren Bedeckungen eine Phasenfolge der pseudomorphen Strukturen. Unterhalb von 250°C treten zusätzlich Stöchiometrien Fe\textsubscript{5}Si und Fe\textsubscript{5}Si\textsubscript{1-y} mit hohen Fe-Anteilen auf. Diese zeigen kein LEED-Beugungsmuster. Es ist zu bemerken, daß der Übergang CsCl-Fe\textsubscript{1-x}Si nach \( \gamma\)-FeSi\textsubscript{2} im Diagramm mit großer Wahrscheinlichkeit zu tief angegeben ist. Hier befindet sich nach neueren Untersuchungen der Übergang von (1\times1) nach (2\times2) innerhalb der CsCl-Fe\textsubscript{1-x}Si-Struktur, der abhängig von der Initialbedeckung bei 280 - 350°C angegeben wird [Wal94, Hin97]. Der korrekte Übergang von CsCl-Fe\textsubscript{1-x}Si nach \( \gamma\)-FeSi\textsubscript{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 Å Dicke, was etwa 325 ML\textsubscript{Si(111)} Eisen entspricht, und diskreten An-

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

Bild 5.3: Phasendiagramme des Eisensilizid/Si(111)-Oberflächenystems 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 \( \epsilon \)-FeSi-Kristallite entsteht. Im Bereich zwischen 450 und 500°C treten neben \( \epsilon \)-FeSi auch geringe Mengen Fe\(_3\)Si auf. Zwischen 550 und 600°C ist \( \beta \)-FeSi\(_2\) neben wenig weiterbestehendem \( \epsilon \)-FeSi vorherrschend. Bei 700°C liegt nur noch \( \beta \)-FeSi\(_2\) vor. Zwischen 800 und 1100°C tritt neben \( \beta \)-FeSi\(_2\) auch \( \alpha \)-FeSi\(_2\) auf. Ab 900°C ist \( \alpha \)-FeSi\(_2\) vorherrschend. Eine bedeutende Aussage ist, daß unterhalb 900°C in der sich bildenden Silizidschicht polykrystalline 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 \( \beta \)-FeSi\(_2\)-Phase geht bei dicken Schichten also erst bei derartig hohen Temperaturen in die epitaktische Form über, bei denen sich gleichzeitig metallisches \( \alpha \)-FeSi\(_2\) bildet. Solche Filme sind technologisch nicht verwertbar. Darüber hinaus treten in den epitaktischen Bereichen Fehlordnungen von wenigen Grad zum Si(111)-Substrat auf, so daß einzelne Körner durch Klein-Winkel-Korngrenzen separiert werden. Aufgrund der Gitterfehlanpassung treten regelmäßige Versetzungslinien und Moiré-Muster auf.

Die Qualität von \( \beta \)-FeSi\(_2\)-Filmen läßt sich zu dünneren Schichtdicken hin verbessern. Da zum Erreichen der Epitaxie nämlich niedrigere Temperaturen notwendig sind, wird die Bildung der \( \alpha \)-FeSi\(_2\)-Phase vermieden. So weisen 40 Å dicke Fe-Schichten, was etwa 43 ML\(_{\text{Si(111)}}\) Eisen entspricht, nach dem Anneal bei 530°C ausschließlich die \( \beta \)-FeSi\(_2\)-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 Gitterfehlanpassung 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 Temperschritten. 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 \((1\times1)\)-Rekonstruktion an und STM läßt auf atomarer Skala eine Rauhigkeit von 1 - 2 Å erkennen [Sir93a]. Beim Tempn dünner Filme verringert sich ab 300°C der Fe-Anteil kontinuierlich und die Fe\(_{3-x}\)-Si-Phase bildet eine CsCl-Defektstruktur aus. Schließlich liegt bei 500°C eine Stöchiometrie FeSi\(_2\) vor. Zwischen 300 und 350°C bildet sich die charakteristische \((2\times2)\)-Rekonstruktion und Stufenhöhen von \( \approx 1.6 \) Å an der Oberfläche aus. Durch langandauerndes Tempern nahe am Phasenübergang zu \( \beta \)-FeSi\(_2\), unmittelbar unterhalb 550°C, geht eine Umwandlung in \( \gamma \)-FeSi\(_2\)-Kristallite vorstatten [Mü194].

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 \( \beta \)-FeSi\(_2\) vor allem das Auftreten von \( \alpha \)-FeSi\(_2\)-Inseln [Woh94]. Während \( \beta \)-FeSi\(_2\)-Inseln in die Tiefe des Substrates vorwachsen und einen linsenförmigen Querschnitt aufweisen, so zeigen \( \alpha \)-FeSi\(_2\)-Inseln kein Tiefenwachstum und die Ausbildung einer glatten Grenzfläche zum Substrat.
5.2 Silizidepitaxie unter reaktiver Deposition (RDE)


5.2.1 Keimformen im Temperaturbereich 400-560°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 gleichzeitig 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 Å, 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 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 BL aufweisen.

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-Eisen silizid-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 Standardhöhenniveau 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.

Ein Verständnis des Wachstumsverhaltens kann aus der zeitauflösenden 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 auch 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 Höhen niveaus sind +5 BL (D1) und +10 BL (D2).


(111)-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 Silizidfilms 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 Films vor.


**Silizid-Keiform Typ-I**

Die zweite Keiform 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


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-


Silizid-Keimform Typ-S

Eine bemerkenswerte Erscheinung stellen Keime dar, die auf geätzten und somit unrekonstruier-ten Si-Flächen wachsen. Bild 5.6 (a) zeigt einen solchen Keim, der aufgrund einer Aufdampfra-tenhöhung 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 ⟨112⟩-Symmetrierichtungen der 3-zähligen Si-Bilage überein. Bei erhöhter Temperatur erscheint die Oberfläche 'nebulös', und es läßt sich mit dem STM keine klare Auflösung erzie-len. 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.

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)-Domänen- grenze 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 Domänenfront der ursprünglichen Sternstruktur, die in Erscheinung des nebulös Inselrandes fortbesteht. Die Bildaufnahme erfolgte bei RT.

der zuvor aufgebrachten 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 ähneln, s.u., und somit das Vorliegen einer unrekonstruierten (1×1)- Oberfläche angenommen werden kann. RHEED-Untersuchungen entsprechender Strukturen zei- gen 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 eisentermi-nierter 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 halbeden 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
5.2. **SILIZIDPITAXIE UNTER REAKTIVER DEPOSITION (RDE)**

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 ferneren 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.


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 ~100 Å 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 reversibel.

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 Domäengrenzen 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 Domäengrenzen, 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 Domäengrenzen 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 Domäengrenzen zu Bändern zusammelaufen.

Das Wachstum halbtransformierter Inseln wird augenscheinlich durch erhöhte Substrattemperaturen unterstützt. Wie in Bild 5.6 (c) zu sehen, 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 Domäengrenzen bei 390°C zunehmend eine Umwandlung in Typ-H-Inseln vorstatten. 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 Gitterfehlanpassung, begründet. Es wäre aber auch denkbar, daß die zunehmende Dynamik des Domäengrenzenverlaufs bei höheren Temperaturen und das dadurch mögliche Vorschlieben der Fe-terminierten Unterlage zumindest einen fördernden Einfluß hat.


Die vorliegenden MBE-Experimente zeigen, daß halbtransformierte Inseln, die auf aufgeweiteten Domänengrenzen nuklisiert 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 Substratbereichs 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 Filmeicke von rund 1.5 BL aufweisen.

Unter Einbeziehung der Tatsache, daß bei Annahme einer Filmeicke 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 freier 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-Fe₁₋ₓSi 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-Adatom, 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 dunklen Adatomreihen. Die Bilder wurden während des Annealens bei 440°C im Abstand von 56 sec aufgenommen.
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 Å, der in der Nähe der rechnerischen Hälfte der Dicke einer Si(111)-Bilage bei einem Niveau von −(0.5 × 3.135 Å) ≈ −1.57 Å 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 zusätzlichem, 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 dies 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-
bereich ausprägt. Das Maximum liegt bei etwa $-1\,\text{V}$. 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-Defektsstruktur 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 Tempiren durch Heraufsetzen der Temperatur auf über $550\,\text{°C}$ erreicht und stellt den Ordnungsprozeß der Fe-Atome in alternierenden (111)-Ebenen und somit die Umbildung zu $\gamma$-FeSi$_2$ dar.


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-
5.2. SILIZIDEPITAXIE UNTER REAKTIVER DEPOSITION (RDE)

men erscheint eine ungeordnete, auf kleiner Skala pseudohexagonale Rekonstruktion. Charakteristisch ist insbesondere die Ausbildung von Kettenstrukturen, die bezüglich der \langle112\rangle-Richtung der sternförmigen Domäengrenze eine Verkippung von 10 ± 2° aufweisen.

In CVD-Experimenten mit Fe(CO)$_5$ zeigte sich die Oberfläche in gleicher Weise [Dor99]. Aufgrund der Übereinstimmung kann ausgeschlossen werden, daß die Struktur bei CVD durch Be- standsteile des Träergases (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-FeSi$_2$(110)-Oberfläche zugrunde. Unter Entwicklung eines passenden Adatommodelles wurde demgegenüber von Kohstall und Dorna [Koh97, Dor99] für Typ-S-Inseln ein unterstöchiometrischer \alpha-FeSi$_2$(112)-Film angenommen, der zur Minimierung von Verspannungen in der beobachteten 3-Domäen-Struktur wachsen soll. Daß es sich um ein Silizid mit einem ge- ringeren Fe-Anteil handelt, der unter dem von Typ-H-Inseln liegt, wurde aus den weiter vorne geschilderten Umwandlungsversuchen 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-FeSi$_2$ oder \beta-FeSi$_2$ weniger passend erscheint. Von der Stöchiometrie-seite her ist eher ein stark gestörtes \epsilon-FeSi in Betracht zu ziehen. Weitere Untersuchungen wären in bezug auf eine abschließende Strukturfestlegung wünschenswert. Beispielsweise könnten 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-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.
tungen 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


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

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 Keimgöße, 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 Stuktur erfolgt, dann nur durch die Bildung eines Typ-I-Bereiches (E). In entsprechender Weise bilden Inseln, die an den Domänennrand 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 fernen 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 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 ~320°C auftretenden (1×1)-Rekonstruktion der CsCl-Fe_{1−x}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 kurzezeitige, 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-
ten, stapelfehlerfreien Halbzellen. Die Ausweitung der Insel (C) erfolgt auf eine benachbarte Zellenhälfte mit Stapelfehler. Im weiteren Verlauf kommt es zur Bildung eines unstrukturierten Silizidclusters, der bei kleiner Größe einzelne, zeitlich instabile Adatome hervorbringt. Mit zunehmender Keimgröße etabliert sich schließlich eine stabile (2×2)-Rekonstruktion. Das Auftreten einer initialen Phase mit Typ-S-Keimstruktur, wie sie bei höheren Temperaturen stattfindet, kann bei der vorliegenden niedrigen Temperatur von 290°C nicht klar beobachtet werden. Lediglich Insel (D) lässt in Teilbild (c) ein solches Erscheinungsbild erahnen. Ansonsten sind die wenige Ångström breiten, nebulösen Ränder, die bei allen Inseln auftreten, auf fehlende Adatombedeckung in den instabilen Randpositionen zurückzuführen. Der Ordnungsgrad der (2×2)-Rekonstruktion ist bereits nicht mehr perfekt. Er verbessert sich beim weiteren Wachstum geringfügig durch Umgruppierung einzelner Adatome.

Das Auffüllen von begonnenen Lagen erfolgt, wie bereits zuvor diskutiert, bei niedriger Temperatur langsam. Zum Teil nukleieren neue Lagen, bevor das Wachstum der darunterliegenden abgeschlossen ist, siehe Insel (A). Bild 5.15 zeigt exemplarisch das zeitliche Stufenprofil dieser Typ-H-Insel. Die Schichtdicke der einzelnen Lagen entspricht, wie bei allen übrigen Inseln, der rechnerischen Hälfte einer Si(111)-Bilage. Auf der Inseloberfläche bilden sich wiederholt strukturlose Cluster, die sich nachfolgend auflösen (d,f) oder schließlich als Ausgangspunkt für die Nukleation einer neuen Lage bestehen bleiben (h).

Bild 5.16: Nukleation und Wachstum bei 290°C. Am Ende der Sequenz weisen die Inseln bezüglich des (7×7)-Terrassenniveaus jeweils maximale Höhen von (A) 1.5 BL; (B) 0.5 BL; (C) 1 BL; (D) 0.5 BL; (E) 1.5 BL; (F) 1 BL; (G) 1 BL auf. Die Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 2.06 min nach Depositionsbeginn sind: (a) 2; (b) 3; (c) 4; (d) 5; (e) 7; (f) 9; (g) 12; (h) 17; (i) 23. Vor jedem Zeitintervall wurde die Tunnelspitze für 24 sec von der Oberfläche abgezogen. Zur deutlicheren Darstellung der Rekonstruktionen wurde der Kontrast mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter angehoben.
5.2. SILERZIPITAXIE UNTER REAKTIVER DEPOSITION (RDE)
Wachstum auf terrassiertem Substrat


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

\[\rightarrow\]

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 (I) ist der ursprüngliche Stufenverlauf aus (a) zirkuliert 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 Aufnahmeezeitpunkte 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.
5.2. SILIZIIDEPITAXIE UNTER REAKTIVER DEPOSITION (RDE)
zur Ausbildung einer Trapezform an der zuvor dreieckigen Inselspitze 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 5BL, ist auch ein halbziges 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 Inseelecken 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 Inseldicke einsetzt. Die primäre Stauchung des Gitters zur Erreichung einer kohärenten Anpassung an das Silizium läßt nach, so daß die Inseelecken aufgrund ansteigender Misfitenergie instabil werden. Die ohnehin geringe Benetzungsfähigkeit des Fe-Silizid/Si-Systems nimmt mit größerer Inseldicke 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 Wachstumsmowell, 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 Höheniveau 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 halbzähligen Niveaus sind als graue, die ganzzähligen Niveaus als schwarze Balken dargestellt.

lange Zeit auf einem niedrigen Höheniveau 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 Inelsysteme 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 vonstatt, 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 Silizidbil dung erniedrigt, so daß die Entstehung eines kritischen Clusters unwahrscheinlich ist.


Wie die zeitlichen Auswertungen in diesem Abschnitt gezeigt haben, erfolgt das Höhenwachstum von Typ-H-Keimen allgemein mit der Lagendicke von \( \approx 1.6 \) Å. 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 CsCl-Fe\(_1-x\)Si wachsen. Das Auftreten dieser Phase ist konsistent mit den beschriebenen Oberflächenphasendiagrammen aus Abschnitt 5.1.2. Ideales CaF\(_2\)-\(\gamma\)-FeSi\(_2\) mit \( \approx 3.1 \) Å Lagenabstand liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht vor. Daß bei höheren Temperaturen gazzahlige Höhniveaus energetisch günstiger erscheinen, wird möglicherweise durch Dimerbindungen an den Inselrändern hervorgerufen. Auf diese Weise könnten sich die auf tretenden 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**


Wenn Typ-H-Inseln zusammenwachsen, die zuvor auf der gleichen Substrat terrasse 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 Höhniveau von +1 BL, und es kommt hier in Teilbild (l) zu einer breiten, homogenen Verschmelzung. Bei den Inseln (8/9) differiert das Höhniveau 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 Substrat terrassen 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 halbzahligem Höhenneuwas 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 vonstattten, 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 Niveauanglichung 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).


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


**Statistische Inselhöhenverteilung**


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 +1BL aufweisen, bei ~25%. Dieser Anteil fällt bei 532°C auf ~1% ab. Dafür erhöht sich der Anteil von Inseln mit einem Niveau von +0.5BL stark. Die
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 ~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


Bild 5.23 zeigt eine höhere Bedeckung bei 500°C. Die Topographie spiegelt den ursprünglichen Stufenverlauf des Substrates wider. Die auf Stufenkanten nuklierten 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 Grundrisßfläche früh einsetzenden Höhenwachstums sind diese Inseln aber auch bei zunehmender

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 Lagenaufbau von 5 BL. Die Ursache hierfür ist in der Art und Weise des Materialtransportes 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 Inselflächen vorgenommen. Die Anzahl freigesetzter Si-Atome \( Z_{\text{Graben}} \) ergibt sich aus der Grabenfläche \( F_{\text{Graben}} \) des um die oberste Bilage gezüchteten Substrates. Die Grabenfläche ist so zu verstehen, daß sie auch den durch die Silizidinsel ausgefüllten Bereich miteinschließt.

\[
Z_{\text{Graben}} = 102 \cdot \left( \frac{F_{\text{Graben}}}{F_{(7 \times 7)}} \right) - 3 \cdot \left( \frac{F_{\text{Graben}} - F_{\text{Insel}}}{F_{(7 \times 7)}} \right) \tag{5.1}
\]

Es wird auf die Fläche einer \((7 \times 7)\)-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 \((7 \times 7)\)-Zellenfläche zurückbleiben, siehe Abschnitt 5.2.1. Die hierfür relevante Fläche ergibt sich aus der Gesamtgrabenfläche \( F_{\text{Graben}} \) minus dem von der Insel eingenommenen Grabenanteil, der der Inselgrundrißfläche \( F_{\text{Insel}} \) entspricht.

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

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

Im ersten Term wird zunächst eine Si-Atomdichte zugrundegelegt, die der im Volumen von Silizium entspricht, also 98 Si-Atome pro \((7 \times 7)\)-Zellenfläche und Bilage beträgt. Der Faktor \( \xi \) 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 \( \xi \) somit eine evtl. Abweichung von diesen Strukturen direkt anzeigt. Im zweiten Term wird der Anzahl hinzukommender Adatome in der \((2 \times 2)\)-Rekonstruktion Rechnung getragen. Die Oberflächendichte entspricht hierbei 12.25 Adatomen pro \((7 \times 7)\)-Einheitszellenfläche. Sollen Inseln mit unterschiedlich hohen Inselfanteilen oder bei statistischer Mittelung mehrere Inseln gleichzeitig erfaßt werden, so muß durch Einführung des Indexes \( i \) über die unterschiedlich hohen Inselfanteile 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 \( \xi \).
\[ \xi = \frac{99 \cdot F_{\text{Graben}} - 9.25 \cdot \sum_i (F_{\text{Insel}, i})}{98 \cdot \sum_i (F_{\text{Insel}, i} \cdot h_i)} \]

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.

![Zeitliche Entwicklung des Dichtefaktors \( \xi \) 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 \( \xi = 1.24 \pm 0.05 \).](image)


Weitere Auswertungen statischer Messungen führen zu ähnlich großen Ergebnissen. Bild 5.26 zeigt, wie \( \xi \) 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 $\xi$ für das System Typ-H-/Typ-I-Inseln/Stufenerückzug im gesamten Scan-Ausschnitt von Bild 5.17 bei 465°C. Die statistische Mittelung ergibt einen Wert von $\xi = 1.38 \pm 0.14$.

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


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

In Bild 5.26 ist die wahrscheinliche Temperaturabhängigkeit von $\xi$ 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 Sub stratbereichen zu den statistischen Adatomen eine zusätzliche ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-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°-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 auch 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
an den Stufenkanten der Terrassen (B-F) freigesetzt 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 Schlüpfphase 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 tiefe 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.

5.2.5 Stöchiometrische Zusammensetzung für Typ-H


Es werden die in Bild 5.32 ausschnittsweise gezeigten Messungen ausgewertet. Die Fe-Bedeckung ist durch Absolutzeichung 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 Domäengrenzen 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, 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 $\eta$ für Fe-Atome. Dieser Faktor gibt an, wieviele Fe-Atome im Silizid auf einen hypotetischen Si-Volumengitterplatz kommen und kann somit direkt mit dem entsprechenden Dichtefaktor $\xi$ für die Si-Atome im Silizid verglichen werden.

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

(5.3)

In Bild 5.28 wird der temperaturabhängige Verlauf von $\eta$ durch die Meßpunkte der oberen Kurve
angegeben. Die Fehlerbalken von 10% resultieren aus der 5%igen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Fe-Bedeckung \( \theta_F(M_{\text{Si}(111)}) \) und einer weiteren geschätzten 5%igen Ungenauigkeit bei der Festlegung des exakten Fe-Einfangareals \( F_{\text{Area}} \). In dem untersuchten Temperaturbereich liegen die Werte für \( \eta \) etwa zwischen 0.7 und 0.8. Eine Temperraturabhängigkeit 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 \( \gamma \)-FeSi\(_2\) 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 \( \eta \) nicht automatisch den stöchiometrischen Fe-Anteil im Silizid an. Dieser bestimmt sich vielmehr aus der Quotientenbildung mit dem Si-Dichtefaktor \( \xi \).

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

Mit dem in Bild 5.26 skizzierten Verlauf von \( \xi \) und den gefundenen Werten für \( \eta \) 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 Gitterfehlannahme 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 Gitterfehlannahme 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, 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 Gitterfehlannahme führen, da die Siliziddichte bei 530°C sowohl bezüglich des Si- als auch des Fe-Anteils höher liegt.


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 Gitterfehlannahme 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 Inselsystemen 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.

---

Der lineare thermische Expansionskoeffizient nimmt im Temperaturintervall 300–800°C für Eisen den Wertebereich 11.7–16.6×10$^{-6}$°K$^{-1}$ und für Silizium 2.5–4.3×10$^{-6}$°K$^{-1}$ an [Phy63].
und daß somit eine insgesamt positive Gitterfehlpassung 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.


### 5.2.6 Kritische Keimgröße und Gesamtaktivierungsenergie

Im Rahmen der Nukleationsstheorie 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 \(T=459°C\) 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) \(1.13 \times 10^{-2}\) ML_{Si(111)}-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 \((7 \times 7)\)-Domänen herangezogen werden, auf denen entsprechend der Theorie eine homogene Keimbildung stattfindet. Bereiche inhomogener Keimbildung, wie sie hier an Domäengrenzen, Substratstufen oder auf Fe-terminierten Domänen vorkommen, müssen unberücksichtigt bleiben. In allen Bildern sind die bereits be-
Bild 5.29: Inseldichten bei verschiedenen Aufdampfraten und konstanter Substrattemperatur von 459°C. Die Aufdampfrate 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 4400×4400 Å². Die Aufnahmen entstanden nach der Präparation bei RT.

Damit die quantitative Auswertung der STM-Bilder hinreichend genau wird, müssen nichtlinear verdichtete 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 ± 18 000 Å², (b) 373 000 ± 52 000 Å², (c) 590 000 ± 31 000 Å² und (d) 711 000 ± 44 000 Å². Die Standardabweichung gibt die lokale statistische Variation an, wie sie sich aus der Auswertung unterschiedlicher (7×7)-Domänen unter Berücksichtigung der inhomogenen Randeffekte ergibt. Die mittlere Gesamteindichte unter Einbeziehung auch der inhomogen nuklirten 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 Gesamteindichte 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 doppeltlogarithmischen 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 \( \text{Fe:Si} \approx 1.12:1 \) 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.

Es soll ein Vergleich mit anderen Epitaxieverfahren bzw. Systemen vorgenommen werden. Bei der Kodeposition von Eisen und Silizium bei höheren Temperaturen $>600°C$ 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 $i = 1 + 4$ 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 $i = 5$ 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 Träergase 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 homoeptaktische System Silizium auf Si(111)-(7×7) zu werfen. Dieses System wurde in MBE-Experimenten bereits eingehend untersucht [And94, Vol95, 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. Ebenso gut 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 2.57×10⁻² MLₘₐₜ⁻¹ min⁻¹ gehalten und die Fe-Bedeckung ist in allen Bildern gleich. Entsprechend der Nukleationstheorie ist ein deutscher Abfall der Inseldichte mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Keimungsfläche einer Insel beträgt in (a) 126 000 ± 15 000 Å², (b) 373 000 ± 52 000 Å² und in (c) 1660 000 ± 340 000 Å². Die gehäufte Nukleation an Domänen- grenzen 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 2.57×10⁻² MLₘₐₜ⁻¹ 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 Aufdampf- 
rate von $2.57 \times 10^{-2} \text{ML}_{\text{Si}(111)} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Tempe-
ratur ist in (a) $390^\circ\text{C}$; (b) $459^\circ\text{C}$; (c) $532^\circ\text{C}$. Die 
Bedeckung beträgt jeweils $2.57 \times 10^{-1} \text{ML}_{\text{Si}(111)}$. 
Der Scan-Ausschnitt entspricht in allen Bildern 
einer Fläche von $4400 \times 4400 \text{Å}^2$. 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 Meßda-
ten 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 Si(111)-(7×7) ist für den vorliegenden Fall ‘2-dim.Inseln/Kond. vollständig’ nach Ta-
belle 4.2 vorgegeben. Hierzu müßte allerdings die Bindungsenergie des kritischen Clusters $E_c$ aus 
5 Fe-Atomen auf Si(111)-(7×7) 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-Cluster, 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 \( E = 0.72 \pm 0.18 \text{ eV} \) [Dor99].

Beim Cu/Si-System wird für die Gesamtaktivierungsenergie ein vergleichsweise kleiner Wert von nur etwa \( E = 0.47 \text{ eV} \) 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 abgeschalteten 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 \( E = 1.03 \text{ eV} \) 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 Aufdampfprozesse 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.


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)-Halbwellen 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 Fe₃Si, Fe₃Si₁₋ₓ, wie sie bezüglich des SPE-Oberflächenphasendiagrammes diskutiert werden, kommen in Betracht. Die Bildung kristalliner Silizidkeime wird vermutlich durch mehrere Faktoren begünstigt. 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 amorphe 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.


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)-Halbzone 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.

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).


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

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.
5.2. 

Bild 5.37: Eisendeposition bis zu einer Bedeckung von etwa 1.5 ML_{Si(111)} bei Raumtemperatur. Die Aufnahmeverzögerung 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-Reaktionszenen 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 Bioflussung 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 Bioflussung 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 clusterbedekten Oberfläche entspricht also der des (7×7)-Substrates und die Clusterdichte ist entsprechend 1/626 Å⁻².

Bild 5.38 (a) zeigt eine statische Aufnahme mit deutlicher Auflösung. Hier liegt eine Bedeckung von 0.99 ML_{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-Bedeckung 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 ML_{Si(111)}. Die Symmetrie des Substrates geht hier aber auch weiterhin aus der Anordnung der Cluster hervor. Die Rauhigkeit der Oberfläche beträgt jetzt im Mittel 4 Å, 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], FeSi₂ [Mor92] oder β-FeSi₂ [Cre90] spontan auf der Oberfläche formieren. Im letzten Fall zeigten beispielsweise Photoemissionsexperimente bei sehr geringen Dicken von 1 Å eine lokale chemische Umgebung, die ähnlich der von β-FeSi₂ ist. Erst bei höheren Bedeckungen
Bild 5.38: Eisendeposition bei Raumtemperatur. Die Bedeckungen betrugen (a) 0.99 ML$_{Si(111)}$ und (c) etwa 5 ML$_{Si(111)}$ Eisen. In (c) nahm die Aufdampfphase eine Zeitspanne von 2:14 h ein. Die Anordnung von Eisencluster 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 Rauhigkeit von 4 Å 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-Fe(111) || Si(111) mit der azimuthalen Orientierung bcc-Fe[110] || Si[110] [Der92]. Der misfit beträgt +5.6% bezüglich des doppelten Fe-Gitterparameters von 2.866 Å.
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 erwarten. 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 Fe₃Si₁₋ᵽ-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 Zwischenstemperatur 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:

A Typ-H-Keime, die innerhalb eines sich ausbildenden Ätzareales positioniert sind und so-
mit 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.

B Typ-H-Inseln, die weiterhin vom Niveau der ursprünglichen Substrateoberfläche 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).

C 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 ML\textsubscript{Si(111)} wurde bei 460\degree 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 Temperdauer betrug 1 h. Biasspannung +0.8 V. Der Kontrast wurde mit einem 2D statistisch differenzierenden Filter angehoben. (b) Übersichtsaufnahme mit geätzten Regionen. Die Temperdauer betrug etwa 15 min. Ungefilterte Grauwertdarstellung.

Im Gegensatz zur RDE wird durch die bei RT aufgebrachte Fe-Menge die (7\times7)-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\times1)-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 bevorzugs auch (5×5)-Dekorierungen.


5.3.2 Bedeckung von 1 ML\textsubscript{Si}(111)

Bild 5.40 zeigt eine Primärbedeckung von 1 ML\textsubscript{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.
5.3. **SILIZIDEPITAXIE AUS DER FESTEN PHASE (SPE)**

Bild 5.40: Mosaikartige Oberfläche aus Silizidkeimen. Bildung durch Tempern einer primären Eisenbedeckung von 1ML-Si(111) bei 270°C. (b) zeigt einen Ausschnitt aus (a) in größerem Maßstab. Die Bildaufnahme erfolgte etwa 4h 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 (±0 BL). Hier liegt im wesentlichen ebenfalls eine ungeordnete Adatomstruktur vor.

- Das höchste Niveau (+0,5 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(8×4)-Musterung, 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 unreaktionsfähigen Eisens auf dem (7×7)-Niveau gebunden ist.


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: Temперn einer Eisenbedeckung von 1 ML 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 Temperschritt von 1 min bei 585°C wurde die Probe bereits sukzessive bei 435 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 ML Si(111). Die Bildaufnahme erfolgte im eingefrorenen Zustand bei RT. (a) Antiphasenlinien und übergeordnete c(8×4)-Musterung der (2×2)-Rekonstruktion von implantierter 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 ML Si(111) in Bild 5.45 kann geschlüpfvolgert werden, daß die Anfangskerne 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 verlorenginge. 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, unterterminierende 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.


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 Temperablauf 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 könnte nicht bestimmt werden.


Die Umwandlung von Typ-I zugunsten von Typ-H, welches bei der vorliegenden Bedeckung von 1 ML$_{\text{Si}(111)}$ 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-

Aufgrund der zu hohen Temperaturen ansteigenden Dimension der Strukturen hat eine evtl. vorliegende Substratfehlneigung immer größerer Einfluss auf die Oberflächenverhältnisse. Bild 5.43 (b) zeigt ein gestuftes Substrat mit mittleren Terrassenbreiten von 750 Å, die einer identischen Präparationsabfolge wie bei der hochorientierten Oberfläche aus Teilbild (a) unterzogen wurde. Beeinflusst durch die hohe Stufendichte, hat nach dem letzten Temperschritt 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 +1BL 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](image-url)

Abschließend soll auf die bei niedrigeren Temperaturen vorliegenden Verhältnissen 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)}


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 Höhniveau von +1 BL bezüglich des Typ-I-Silizidfilms 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 aufgewachsenen Typ-I-Inseln vom (7×7)-Niveau aber auch auf anschauliche Weise verständlich. Die Niveau differenz 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 Höhe differenz 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 ML\textsubscript{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


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 2ML_{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 der 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 5.46: 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.
bildet sich eine verarmte Zone, in der die freie Inselbildung unterbleibt.

Die verbliebenen Inseln der Niveauhöhe +0.5 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 BL und +1.5 BL treten grundsätzlich keine Typ-S-Elemente auf. Es wird immer eine vollständige (2×2)-Rekonstruktion ausgebildet.

Bei Zunahme der Primärbedeckung auf 2.11 ML_{Si(111)} steigt die mittlere Inselhöhe an, siehe Bild 5.48 (a). Die verschiedenen Inselniveaus kommen hier mit den Häufigkeiten +0.5 BL: 8%, +1 BL: 74%, +1.5 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 vereinzelten 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 BL, +2.5 BL und auch weiter darüber auf.


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 ML_Si(111). Die Annealtemperatur betrug 452°C. Die in (a) und (b) angeführten Zahlen geben die Höhen der jeweiligen Oberflächen niveaus 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 BL und +1.5 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 ML_Si(111)-Bedeckung in bis zu über +18 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 ML_{Si(111)} ausgegangen und das *in situ* zeitaufgelöst Verhalten mit ansteigender Annaltemperatur untersucht. Zunächst liegt bei RT wieder eine amorphe, mit Fe-Clustern bedekte Oberfläche vor, bei der die Rauhigkeit etwa 8 Å 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 Rauhigkeit von 8 Å weiterbesteht, findet auf atomarer Groβenskala 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 Å 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 Å dicken Fe-Film, was etwa 32 ML_{Si(111)} entspricht, bei 250°C die massive Interdiffusion von Silizium durch den gesamten

Bild 5.49: Höhere Eisenbedeckung von etwa 7 ML_{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

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

Das Fehlen einer (2×2)-Rekonstruktion zeigt dennoch deutlich, daß eine vollständige Durchreaktion mit Silizium, wie sie für 2 ML_{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_{3}Si-Phase oder CsCl-Fe_{1-x}Si mit einer Stöchiometrie nahe 1:1 und unrekonstruierter (1×1)-Oberfläche in Betracht. [Wal94] findet beim Annealen von 3-7 Å dicken Filmen ab 250°C die CsCl-Fe_{1-x}Si-spezifische (1×1)-LEED-Struktur, so daß diese Phase wahrscheinlich in ihrer frühesten Form vorliegt. Die γ-FeSi-Phase, die gemäß des
Phasendiagrammes auch denkbar wäre, kann aufgrund ihrer größeren Stufenhöhe von 2.59 Å ≈0.83 BL ausgeschlossen werden.

Diffusionsstudien bei der vorliegenden Annahmeterminatur von 253°C zeigen, daß ein Teil der Adatoms 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 ML_{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 Annahmeterminatur 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 Oberflächen niveau, weisen diese Kerben Tiefen von bis zu 12 Å in (c), 20 Å in (d), 32 Å in (e) und 38 Å in (f) auf.


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 Rauhigkeit 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 ML_{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.

...
Auf der Silizidoberfläche bilden sich lokal bis zu $500 \times 500 \text{ Å}^2$ 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 Å. 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.


### 5.3.5 Silizium-Bilanz für Typ-I

Wie beschrieben, tritt in SPE-Experimenten mit Fe-Bedeckungen um 1 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-II-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 $Z_{\text{Graben}}$ ergibt sich im wesentlichen aus der Grabenfläche $F_{\text{Graben}}$, die um die oberste Bilage geätztten Substrates. Die Grabenfläche ist auch hier so zu verstehen, daß sie die durch die implantierten Silizidinseln ausgefüllten Bereiche mit einschließt.

$$ Z_{\text{Graben}} = 102 \cdot \left(\frac{F_{\text{Graben}}}{F_{(7\times7)}}\right) - 3 \cdot \left(\frac{F_{\text{Graben}} - F_{\text{Imp}}}{F_{(7\times7)}}\right) + 4 \cdot \left(\frac{F_{\text{Auf}}}{F_{(7\times7)}}\right) + 1 \cdot \left(\frac{F_{\text{Substrat}} - F_{\text{Auf}}}{F_{(7\times7)}}\right) \quad (5.5) $$

Es wird wiederum auf die Fläche einer (7×7)-Einheitszelle $F_{(7\times7)}$ normiert und mit der Anzahl von 102 Si-Atomen in der obersten Bilage einer solchen Zelle multipliziert. Der zweite Verlust- term berücksichtigt den Anteil unverbrauchter Si-Atome, die auch bei den SPE-Experimenten auf dem unrekonstruierten Grabenboden als statistisch verteilt Adatome mit einer mittleren Dichte von 3 Atomen pro (7×7)-Zellenfläche zurückbleiben. Die hierfür relevante Fläche ergibt sich aus der Gesamtgrabenfläche $F_{\text{Graben}}$ minus dem von den implantierten Silizid eingenommenen Teil $F_{\text{Imp}}$. Der dritte Zusatzterm beschreibt die Si-Freisetzung auf der Grundfläche $F_{\text{Auf}}$ 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 Um- wandlung der (7×7)-Rekonstruktion in eine unrekonstruierte Oberfläche mit statistischen Ad- atomen. $F_{\text{Substrat}}$ bezeichnet hierbei die Gesamtfläche der verbliebenen obersten Substratbilage,
von der der Flächenanteil \( F_{\text{Auf}} \) der Silizidauflage zu subtrahieren ist. Der Faktor 1 resultiert aus der Differenz von 102 Atomen in der \((7 \times 7)\)-Bilazenelle 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 \( Z_{\text{Imp}} \) berechnet sich aus den entsprechenden Gesamtflächen \( F_{\text{Imp}} \) und \( F_{\text{Auf}} \). 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 \((1 \times 1)\)-rekonstruierten obersten Substratbilage fußen.

\[
Z_{\text{Imp}} = \xi \cdot 49 \cdot \left( \frac{F_{\text{Imp}} + F_{\text{Auf}}}{F(7 \times 7)} \right) + 12.25 \cdot \left( \frac{F_{\text{Imp}} + F_{\text{Auf}}}{F(7 \times 7)} \right)
\]  
(5.6)

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

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

Die exakte Auswertung von Bild 5.42 (b) liefert Flächenanteile von \( F_{\text{Imp}} = 51.1\% \), \( F_{\text{Auf}} = 13.5\% \), \( F_{\text{Graben}} = 61.7\% \) und \( F_{\text{Substrat}} = 38.3\% \). 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 \((7 \times 7)\) bedeutet dies, daß nur eine sehr geringfügige Anzahl von etwa 4 Si-Atomen pro \((7 \times 7)\)-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-Bedekung keine mehrlagigen Filmstärken ausbildet. 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 \( \theta_{\text{Fe\,krit}} = 1.33 \text{ ML}_{\text{Si}(111)} \), bis zu der die Typ-I-Mosaikstruktur unverändert ausgebildet werden kann. Bei Erreichen von \( \theta_{\text{Fe\,krit}} \) lägen nur noch aufgewachsene und implantierte Silizidflächen sowie getäfelte Areale vor, während das freiliegende \((7 \times 7)\)-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 Ätzbereiche 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 $\theta^{\text{brd}}_{\text{Fe}}$ zu höheren Werten verschoben ist. Der äußerste Grenzfall liegt auf der Grundlage dieser Betrachtung bei $\theta^{\text{brd}}_{\text{Fe}} \text{max} = 1.55 \text{ML}_{\text{Si}(111)}$. Die entsprechende Topographie zeigt keine Ätzbereiche 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 $\theta^{\text{brd}}_{\text{Fe}} \text{max}$ kann die vollständige Fe-Menge nicht mehr allein durch Typ-I-Silizid gebunden werden. Dies erzwängt 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 $F_{\text{Imp}}$, $F_{\text{Auf}}$ 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 $\pm 0.05$.

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 \( Z_{\text{Graben}} \) ergibt sich gemäß:

\[
Z_{\text{Graben}} = 102 \cdot \left( \frac{F_{\text{Imp}}}{F(\gamma \times 7)} \right) + 4 \cdot \left( \frac{F_{\text{Auw}}}{F(\gamma \times 7)} \right) + [4 + 98 \cdot (h - 0.5)] \cdot \left( \frac{F_{\text{Typ-S}}}{F(\gamma \times 7)} \right)
\]  

(5.7)

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

\[
Z_{\text{Insel}} = [(1.753 \cdot 49) + 12.25] \cdot \left( \frac{F_{\text{Imp}} + F_{\text{Auw}}}{F(\gamma \times 7)} \right) + (\xi \cdot 98 \cdot h) \cdot \left( \frac{F_{\text{Typ-S}}}{F(\gamma \times 7)} \right)
\]  

(5.8)

Für den Dichtefaktor \( \xi \) des Typ-S-Silizides folgt nach Gleichsetzung der Ausdrücke 5.7 und 5.8:

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

Die quantitative Auszählung der Flächenanteile liefert Werte von \( F_{\text{Imp}} = 85.4\% \) für das implantierte Typ-I-Silizid, \( F_{\text{Auw}} = 1.6\% \) für das aufgewachsene Typ-I-Silizid und \( F_{\text{Typ-S}} = 13.0\% \) 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 \( \theta_{\text{Fe}} \) durch Subtraktion des partiell im Typ-I-Silizid eingegangen Anteils von der Gesamtbekdekung \( \theta_{\text{Fe}}^{\text{gesamt}} \):

\[
\theta_{\text{Fe}} = \theta_{\text{Fe}}^{\text{gesamt}} - 1.55 \cdot \left( \frac{F_{\text{Imp}} + F_{\text{Auw}}}{F_{\text{Ausschnitt}}} \right)
\]

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

\[
\theta_{\text{Silizid}} (ML) = h \cdot 2 \cdot \left( \frac{F_{\text{Typ-S}}}{F_{\text{Ausschnitt}}} \right)
\]
Die Fe-Dichte im Silizid $\eta$ 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 $7.30 \pm 0.37$, 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 $1.12 \pm 0.06$.


Hinsichtlich der Stöchiometrie kann für das Typ-S-Silizid die Zuordnung zu einer der Volumenphasen $\alpha$-FeSi$_2$, $\beta$-FeSi$_2$, und Fe$_3$Si als unsicher angesehen werden. Für den wahrscheinlichsten Fall einer Schichtdicke von 1.5 BL liegt die Stöchiometrie mit 1.12:1 in der Nähe der von $\epsilon$-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 zu- grunde gelegten Standardabstand von 0.5 BL $\approx 1.57$ Å erheblich größer ist. Dieses Problem läßt sich lösen. Die angenommenen 1.5 BL müssen als ein 2lagiger $\epsilon$-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 $\epsilon$-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 Stöchiometrieveränderung die in bezug auf $\epsilon$-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 $\theta_{\text{Fe}}^{\text{krit}} = 1.55 \, \text{ML}_{\text{Si(111)}}$ auftreten. Nachdem alle Fe-Dichefaktoren 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 ML$_{\text{Si(111)}}$ ausgewählt. Die quantitative Auszählung der verschiedenen Strukturelemente liefert Flächenanteile von $F_{\text{Imp}} = 69.6\%$, $F_{\text{Typ-S}} = 2.6\%$, $F_{\text{Typ-H, } +1 \text{ Niveau}} = 20.0\%$ und $F_{\text{Typ-H, } +1.5 \text{ Niveau}} = 7.8\%$. Bei Annahme konventioneller Tiefenprofile errechnet sich mit den entsprechenden Fe-Dichefak- toren eine Gesamtbedeckung von 2.05 ML$_{\text{Si(111)}}$, die mit der experimentell ermittelten Bedeckung von 2.11 ML$_{\text{Si(111)}}$ sehr gut übereinstimmt. Hinsichtlich des Fe-Anteils können die entstan- denen Inseln also auf der Grundlage der bisherigen Modellvorstellungen verstanden werden. Ein
Vordringen von Fe-Atomen in tiefe Substratlagern jenseits der obersten Bilage kann demnach auch bei Bedeckungen oberhalb $\theta_{Fe, max}^{krit}$ zunächst noch ausgeschlossen werden. Nur die oberste Substratbilage scheint in die Siliziumbildung involviert. Dieses ist nicht unmittelbar einleuchtend, da oberhalb $\theta_{Fe, max}^{krit}$ 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 ungefährten Wert 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 $\theta_{Fe, max}^{krit}$ 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$4 ML$_{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 CsCl-Fe$_{1-x}$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 $\alpha$-FeSi$_2$, $\beta$-FeSi$_2$ und $\epsilon$-FeSi zu diskutieren, wobei die vorliegenden Stöchiometrieeuntersuchungen ein gestörtes $\epsilon$-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 CsCl-Fe$_{1-x}$Si-Struktur. Die in Beugungsexperimenten fundene (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 Defekstrukturen 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 oberflächenempfindlichen 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-FeSi$_2$- und β-FeSi$_2$-Volumenstruktur vor [Jed94, Woh94].


Typ-S ↔ 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.


Literatur


K. Radermacher, R. Carius, S. Mantl, Optical and Electrical Properties of buried Semiconducting \( \beta - \text{FeSi}_2 \), Nucl. Instr. and Meth. B 84, 163, (1994)


Y. Ufuktepe, M. Onellion, Electronic Structure of Fe Overlayers on Si(111), Solid State Commun. 76, 191, (1990)


Kapitel 6

Kupfer auf Silizium(111)-(7×7)


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)


6.2.1 Wachstum im Temperaturbereich 130-300°C

Bild 6.1 (a) zeigt eine großflächige Aufnahme nach der RDE-Präparation auf einer durch Hochtemperaturflaschen ausgiebig gereinigten, stufenfreien Oberfläche. Die Präparationstemperatur betrug 265°C. Silizidinselseysteme sind auf ungestörten (7×7)-Domänen und entlang von Domänenverzweigungen 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, implantiertener Silizidbereich, dessen Oberflächen niveau 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
Inselanteile mit Si-Atomen erfolgt offensichtlich ausschließlich aus diesen implantierten Inselbereichen. Geätzte Substratbereiche werden beim Cu-Silizidsystem generell nicht beobachtet.

Die hier angegebenen Höhenniveaus werden von Anfang an eingenommen, und die Expansion
der Silizidinsel-Systeme 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 Symmetrie-
richtungen des Si-Substrates übereinstimmen. Hierbei erfolgt der Abschluß in der Regel durch die Zellenränder der (7×7)-Rekonstruktion. Die vorstehenden Inselseite 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 Aufwei-
tungen der Domänengrenzen werden gelegentlich geringfügig größere Inseln und eine leichte Abnahme der Nukleationsdichte entlang dieser Grenzen beobachtet.

rin, daß – solange keine sekundäre Implantatbildung auf dem tieferen Niveau einsetzt, was nur sehr selten beobachtet wird – ein Überwachsen von tieferen Silizidflächen durch das höhere Ni-
veau ausgeschlossen ist und hier hinsichtlich der vertikalen Verteilung eindeutigere Verhältnisse vorliegen.

Ein Verständnis der dynamischen Prozesse kann aus den bei 265°C aufgenommenen, zeitaufgelö-
sten 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 implantier-
ten Silizidbereiches einher. Der freigesetzte Si-Überschuß häuﬁg sich in den Randbereichen an und leitet sekundär die Silizidbildung des vorstehenden Inselanteils ein. Eine Momentauf-
annahme 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 gleicherma-
ßen. 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 Aus-
bildung irregulärer, von der hexagonalen Symmetrie abweichender Inselränder. Insbesondere die implantierten Silizidanteile weisen jetzt zum (7×7)-Niveau hin einen ausgefransten Frontver-
lauf 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). Eingeklebte
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)-Domäengrenze 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.


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 Tunnel spitze zurückzuführen.


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 zirkular 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
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:


- 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 [Büschel97] zeigen nach dem Abtrag vorstehender Lagen in überwachsenen Regionen auf dem Niveau der (7x7)-Oberfläche eine Si-typische, ungeordnete Ätzstruktur.

Bei den späteren quantitativen Auswertungen wird demzufolge für die (5x5)-Phase, unabhängig vom Entstehungsablauf, eine einheitliche Filmdicke von nur 0,5 Bl Blöcken 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 ML_{Si(111)}·min^{-1} selbst auf hochorientierten Oberflächen Nukleation ausschließlich an Stufenkanten erfolgt. Bild 6.6 zeigt ein entsprechendes Experiment.
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 vorstatten, daß einzel-
ne Reihen der (5\times5)-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\times5)-Rekonstruktion augenblicklich perfekt ausgebildet. Nach der Auffüllung des Bildausschnittes beginnt in Teilbild (e) das höherliegende Niveau der (5\times5)-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\times7)-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.
6.2. SILIZIDEPITAXIE UNTER REAKTIVER DEPOSITION (RDE)

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 Hauptausrücksichtung 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 mikroskopisch überwunden. Ein einzelner Punktdéfekt 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 Bewegung 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 Eingang 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-(110)-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 hexagonal Zellen mit abgedunkelten Rändern aus (b). Negative Biasspan-
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 $200\,^{\circ}\mathrm{C}$, einheitlich die reguläre (5×5)-Rekonstruktion.

Das reguläre Erscheinen der (5×5)-Rekonstruktion wurde in der Literatur zuvor nur durch Tunnel 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 6.9:** 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 regulären (5×5)-Rekonstruktionen sind nur für höhere Spannungsbeträge sichtbar. Die Präparation erfolgte bei $195\,^{\circ}\mathrm{C}$.

**Bild 6.10:** Höhenniveau implantierter Silizidflächen in Abhängigkeit der Biasspannung. Die Werte beziehen sich auf das Niveau der (7×7)-Substrateinfluss und ergeben sich aus der Mittelung über größere Areale der (7×7)- und (5×5)-Rekonstruktion. Die gestrichelte Linie markiert die Niveauposition um die rechnerische Hälfte einer Si(111)-Bil- lage mit 3.135 Å Dicke. Messungen wurden sowohl bei RT (●) als auch bei $460\,^{\circ}\mathrm{C}$ (□) durchgeführt.
sich bei inverser Photoemission etwa 2,3 eV über dem Fermineiveau 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 sta-
nistische Streuung für einen festen Spannungswert resultiert nicht aus Meßgenauigkeiten,
vielmehr besteht eine Abhängigkeit durch die wechselnden Verhältnisse an der Tunnel-
spitze. 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 Å und fällt mit der Absenkung um die rechnerische Hälfte einer Si(111)-Bilge zu-
ammen. Mit der Festlegung des Fußpunktes auf der zweitobersten Bilage erscheint es folglic
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)-Reihe auf kleiner Skala ver-
kümmt, 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° gegen einander verkippt sind. Für
deibe 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 nied-
rigere Präparationstemperatur 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-Mes-
sungen 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 zwi-
schen 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 ‘Dis-
ersionen’ 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 konstan-
ter 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 er-
kennen. Die dunklen Spots sind, korrespondierend mit der regulären (5×5)-Rekonstruktion, in
einem hexagonalen Gitter angeordnet. Sie fallen mit einer Hälfte der 3fach koordinierten Zellen-
randplätze zusammen und belegen die dreizählige Symmetrie der Struktur. Das eingezeichnete
Gitter in Bild 6.12 (a) verdeutlicht, daß die exakten Positionen geringfügig fluktuiieren und
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.


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

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.


### 6.2.4 Silizium-Bilanz

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

$$Z_{\text{frei}} = 102 \cdot \left( \frac{F_{\text{imp}}}{F(7\times7)} \right) + 4 \cdot \left( \frac{F_{\text{Auf}}}{F(7\times7)} \right)$$

(6.1)
Es wird auf die Fläche einer \((7 \times 7)\)-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 \((7 \times 7)\)-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.

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

(6.2)

Es wird wieder eine Si-Atomdichte zugrundegelegt, die der im Volumen von Silizium entspricht, also 49 Si-Atome pro \((7 \times 7)\)-Zellenfläche und halber Bilage beträgt. Der Faktor \(\xi\) 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 \(\xi\) 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 implantiertter 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.

Um statistisch abgesicherte Aussagen für \( V \) und \( \xi \) machen zu können, müssen somit größere Oberflächenareale mit einer Vielzahl von Inselsystemen ausgewertet werden. Bild 6.14 zeigt entsprechende Ergebnisse für verschiedene Präparationstemperaturen. \( V \) liegt deutlich über 1, was bedeutet, daß die Inselfläche der aufgewachsenen Inseldanteile größer als die der implantierten ist. Ein entsprechendes Ergebnis wird auch von [Kos95] angegeben. Für den Dichtefaktor \( \xi \) 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 \( \xi \) 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 \( \eta \) 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 \( \eta \) 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 \( \eta \) 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.
Aus der Quotientenbildung mit dem Si-Dichtefaktor $\xi$ resultiert schließlich der stöchiometrische Cu-Anteil:

$$\text{stöchiometrischer Cu-Anteil} = \frac{\eta}{\xi}$$  \hspace{1cm} (6.3)

Bild 6.15 (b) zeigt den entsprechenden temperaturabhängigen Verlauf. Dieser wird aufgrund der nur geringfügig von 1 abweichenden Werte für $\xi$ bereits durch den Cu-Dichtefaktor $\eta$ 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 Cu$_2$Si nach [Zeg92] wäre durchaus denkbar, wenn von einer Cu-Verarmung und Si-Anreicherung an den Zellengrenzen

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 ML_{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 Temperaturerichtung zurückzuführen ist.

### 6.2.6 Kritische Keimgröße und Gesamtaktivierungssenergie

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 Gesamtaktivierungssenergie $E$ 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 gehaltener 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 auswahlnsweise 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 $i = 5$.](image)
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 \( \times 10^{-2} \) ML\(_{\text{Si}(111)} \) min\(^{-1} \). Die Bedeckung beträgt jeweils 2.53 \( \times 10^{-1} \) 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 Basisspannung beträgt in (a) +1.5 V; (b, c) +2 V.

Bild 6.17: Inseldichten bei verschiedenen Aufdampfraten und konstanter Substrattemperatur von 195°C. Die Aufdampfrate ist in (a) 58.32; (b) 19.27; (c) 6.67 \( \times 10^{-2} \) ML\(_{\text{Si}(111)} \) min\(^{-1} \). Die Bedeckung beträgt jeweils 2.53 \( \times 10^{-1} \) 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 Basisspannung beträgt in (a) +1.5 V; (b, c) +2 V.

Für die Auswertung werden nur ungestörte (7\( \times \)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\( \times \)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 ± 7 900 Å², (b) 136 000 ± 11 000 Å² und (c) 328 000 ± 58 000 Å². Die Standardabweichung gibt die lokale statistische Variation an, wie sie aus der Auswertung unterschiedlicher (7×7)-Domänen hervorgeht.

Bild 6.16 zeigt die maximale Inselichte 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 Cu:Si ≈ 1,3 : 1 annimmt, siehe Abschnitt 6.2.5, verbraucht ein Silizidkeim im Moment der Entstehung gleichzeitig etwa 4-5 Si-Atome.

Gesamtkompressionsenergie

Um die Gesamtkompressionsenergie 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 19,40×10⁻² MLₜₜ Si(111)-min⁻¹ gehalten und die Cu-Bedeckung ist in allen Bildern gleich. Entsprechend der Nukleationstheorie ist ein deutlicher Abfall der Inselfichte mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Keimungsfläche einer Insel beträgt in (a) 24 000 ± 2 400 Å², (b) 136 000 ± 11 000 Å² und in (c) 1120 000 ± 920 000 Å².

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

Bild 6.18: Inselfichten bei verschiedenen Substrattemperaturen und konstanter Aufdampfrate von 19,40×10⁻² MLₜₜ Si(111)-min⁻¹. Die Temperatur ist in (a) 130°C; (b) 195°C; (c) 245°C. Die Bedeckung beträgt jeweils 2,53×10⁻¹ MLₜₜ Si(111). Der Scan-Ausschnitt entspricht in allen Bildern einer Fläche von 723×723 Å². Die Aufnahmen entstanden nach der Präparation bei RT. Die Biasspannung beträgt in (a) +1 V; (b, c) +2 V.
werden. Es konnten aufgrund der geringen Nukleationsdichte im wesentlichen nur einzelne Inseln beurteilt werden, die auf Substraterrassen 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 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 Ei oder eine erniedrigte Diffusionsbarriere Ed 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 Ed 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 ML_{Si(111)} an. Die Aufnahmenzeitpunkte 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.

Bild 6.21: Charakteristisch veränderte (7×7)-Halbzellen nach einer Kupferdeposition von angenähert 0.14 ML_{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 Halbzone 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 betroffenen Halbzentren bilden sich in einer unterschiedlich schnell ablauenden 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 Adatomte zu einem einheitlichen, geringfügig heller erscheinenden Komplex. In (C) erfolgt eine Anhebung der Helligkeit der gesamten Halbzone, 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.


Bild 6.22: Kupferdeposition bei Raumtemperatur. Die Kupferbedeckung steigt näherungsweise von 0.5 auf 1.0 ML_{55(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-
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 Halbzellaussparungen und schließlich die Bildung irregulär geformter Cluster. Oberhalb einer Bedeckung von etwa 1 ML_{Si(111)} Kupfer zeigt sich mit STM allgemein ein vollständiger Clusterüberzug der Oberfläche [Tos89, Sim97]. Bei 3 ML_{Si(111)} Kupfer liegen weiterhin irregulär geformte Cluster mit typischen lateralen Dimensionen von 100 Å 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 ±0.5 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 Zeillstruktur der (7×7)-Rekonstruktion in der anfänglichen Depositionsphase nicht angegriffen wird. Aus STM-Sicht erscheint somit eine Interdiffusion oder gar Siliziumbildung nicht

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 Cu_{3}Si-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 azimuthale Verdrehung von 30° zum Substrat aufweisen [Rin83, Dau85, Tal85, Boc95]. Zeitraffergestartete STM-Aufnahmen [Tom96] zeigen den Beginn der Ausbildung glatter Terrassen bei etwa 5 ML_{Si(111)} und anschließend ein ‘Lage für Lage’-Wachstum lokaler Terrassenstrukturen mit hexagonalen Umrisen. 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-Inselfen 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
1.5 ML$_{S(111)}$ Kupfer auf 355°C erzeugt wurde. Die Silizidniveaus sind noch stark fragmentiert.
In Teilbild (a) ist zu erkennen, daß der Ordnungsgrad der (5x5)-Rekonstruktion, verglichen mit RDE-Experimenten bei dieser Temperatur, noch keine hohe Perfektion aufweist. Es treten verzerrte Zellformen und wechselnde azimuthale Orientierungen kleiner (5x5)-Areale auf. Die Restrukturierung des in der initialen Temperphase ausgebildeten Filmes geht demnach bei 355°C noch sehr langsam vonstatten. 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 ML_{Si}(111). Es wird eine ansteigende Temperaturenrampe von 390 bis 430°C durchfahren. Aufnahmezeitpunkte in Vielfachen von 3:18 min und Temperaturwerte sind: (a) 0, 390°C; (b) 6, 408°C; (c) 8, 421°C; (d) 16, 430°C.


Die Umstrukturierung des Filmes beinhaltet eine Verbesserung der Periodizität des Oberflächengitters. Es liegen schließlich nur wohlgeordnete, annähernd perfekt azimutal 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 ML_{Si(111)} min⁻¹ zur
Ausbildung isolierter Inselsysteme auf den Substratterrassen. 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 Wachstums-
raten beobachtet werden. Die nukleationstheoretische Untersuchung ergibt eine niedrige Ge-
samtaaktivierungsentenergie 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-Wachstums-
modus 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-Depositionsraten 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 azimuthalen Verdrehungen ganzer (5×5)-Domänen. Durch Heraufsetzen der Wach-
tumstemperatur auf Werte über 250-300°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 Aktivierungsentnergie für die Restrukturierung
signifikant erst oberhalb von 380°C ab. Eine Abhängigkeit von der azimuthalen Verdrehung und
damit ursächlich von der Temperatur besteht für die Zellgröße bzw. Periodenlänge und die
Stöchiometrie. Innerhalb des Winkelbereiches 0-30° steigt die Periodenlänge von 5.4 auf 6.8
an. Mit der Abnahme der durchschnittlichen Zellgröße aufgrund nachlassender Verdrehung ver-
schiebt sich im Temperaturintervall 195-265°C die oberflächenmittelte 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 Stöchiometrierverschiebungen aufgrund möglicher Verarmungsprozesse von Cu-Atomen an den Zellgrenzen könnten auch Untersuchungen mittels Rastertunnelspektrskopie oder anderer lokaler Nachweismethoden zur Unterscheidung der Atomspezies informationsreich sein.


Literatur


[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)


Kapitel 7

Platin auf Silizium(111)-(7×7)


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, Na97], um eine kleine Auswahl an Veröffentlichungen zu nennen. Hierbei werden die Volumenphasen Pt$_2$Si 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°- und ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°-Phase mit LEED identifiziert [Oka80, Yan86, Mor88], die Bedeckungsabhängigkeit 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 ausbilden Oberflächenstrukturen -($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19.1°, ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°, ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°, 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
(1x1) \[ (\sqrt[3]{3})R30^\circ \] \[ (\sqrt[3]{3})R13.9^\circ \] \[ (5x5)R0^\circ \] \[ (\sqrt[3]{7})R19.1^\circ \] Orientierung bez. (7x7)

- \( (\sqrt[3]{3})R13.9^\circ \), \( (\sqrt[3]{3})R13.9^\circ \), quasi-(3.2х3.2), \( (5x5)R0^\circ \) – im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig beschrieben werden. Die Bestimmung der Zellgrößen sowie der azimuthalen Verdrehungen erfolgte einerseits durch Vergleich mit der (7x7)-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, vergliche 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-(3.2х3.2)-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)-(1x1)-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 \( 7.3 \times 10^{-3} \text{ML}_{\text{Si}(111)} \text{min}^{-1} \). 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 \( 1.7 \times 10^{-3} \text{ML}_{\text{Si}(111)} \text{min}^{-1} \) 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 ML_{Si(111)} Platin. Auf den stapelfehlerfreien Zellenhälften liegen Reaktionszentren vor, die sich durch die Abdunkelung von 1, 2, 3 oder auch 4 Atomen auszeichnen. Das Erscheinungsbild dieser Zustände ist im untersuchten Spannungsintervall von +3 bis −3 V recht konstant. Auf den stapelfehlerbehärteten 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 acentrisch.

![Bild 7.2: Veränderungen an der (7×7)-Struktur nach einer Platindeposition von 0.031 ML_{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).](image)

### 7.2.1 Die (\(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°\)-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
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°-Rekonstruktion zuzuordnen sind. Diese zeigt ein komplexes Verhalten, siehe weiter unten. Die Existenz der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-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°-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°- und (7×7)-Anteil sowie Ringstrukturen in größerem Maßstab in Abhängigkeit der Biasspannung. Der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Bereich erscheint im gesamten Spannungsintervall von 2 bis −2 V gegenüber der (7×7)-Oberfläche abgesenkt. Für einen Spannungswert von 2 V ist die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-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°-Rekonstruktion anzusehen. Die Zustandsdichte der Ringstrukturen erscheint gegenüber den Si-Adatomen bei +0,5 V geringfügig abgesenkt, bei 1 V äquivalent und ab einschließlich +1,5 V zunehmend angehoben. Wie bereits zuvor angemerkt, ist die Ringform zwischen 1 und +2 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°-Rekonstruktion korreliert für niedrigere Temperaturen um 395°C in etwa mit der Bedeckung. In Bild 7.3 (a) liegt er bei ~30% und bei der doppelt so hohen Bedeckung in (b) bei ~68%. Fortgeführtes Anneal 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 (\(\sqrt{3}×\sqrt{3}\))R30°-Fläche mit vereinzeltem Adatombesatz 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) betrugen die Zeitabstände 66 sec.

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

Am oberen Ende des untersuchten Temperaturintervalls bei 445°C zeigt sich ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. Unmittelbar nach dem Depositionsende liegen die (\(\sqrt{3}×\sqrt{3}\))R30°-Oberflächenanteile für entsprechende Bedeckungen in der Nähe derjenigen Werte, die für 395°C ermittelt wurden. Fortgeführtes Annealing bewirkt jedoch eine Ausweitung der (\(\sqrt{3}×\sqrt{3}\))R30°-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 (\(\sqrt{3}×\sqrt{3}\))R30°-Ausweitung ist eine Zunahme der Adatome auf den (\(\sqrt{3}×\sqrt{3}\))R30°-Flächen.
Bild 7.5: \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°-Fläche mit erhöhter Adatombedeckung, prépariert durch Deposition von 0,172 ML\(_{Si(111)}\) Platin bei 445°C und 70 min Weiterannealung. Der Si(7×7)-Restanteil beträgt, bezogen auf die Gesamtüberfläche, weniger als 1%. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Biaisspannung 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 fortlaufenden 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 vereinzelten Adatomen bzw. Adatomketten auf den bei 395°C gewachsenen, nicht expandierenden \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°-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-Oberflächen dichte 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°-Rekonstruktion scheint also generell zu bestehen.

Es zeigt sich, daß die eigentliche Sättigungsbedeckung der \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°-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 ML\(_{Si(111)}\) 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°-Oberfläche, was bedeutet, daß Pt-freie \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°-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°-Zellen gebunden werden.

Bild 7.6 zeigt die Sättigungsstopographie bei 395°C nach Deposition von 0,257 ML\(_{Si(111)}\) Platin. Erwartungsgemäß ist die vollständige Aufzehrung der (7×7)-Rekonstruktion festzustellen, und es liegt eine geschlossene \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°-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 \( (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30\text{°}} \)-Inseln auf der Terrasse und an Stufenkanten angewachsene \( (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30\text{°}} \)-Streifen nach der Platindeposition von 0,257 ML_{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 \(-1.5 \text{ V}\). Die Bildaufnahme erfolgte während des Annealens.

R^{30\text{°}}-Struktur aufweisen, wie die Grobaufnahmen 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 Si(111)-Substrat identischen Schichtstärke kann hieraus gefolgert werden, daß die \( (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30\text{°}} \)-Struktur und damit die Pt-Verteilung nur als einlagige Schicht auf der zweitersten Bilage des Si(111)-Substrates vorliegt und daß das Aufwachsen der \( (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30\text{°}} \)-Inseln und -Streifen eine Rückbildung des unterliegenden Si-Substrates bedeutet. In die-

Bild 7.7: \( (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R^{30\text{°}} \)-Fläche ohne Adatombedeckung sowie weiterbestehende Ringstrukturen nach der Deposition von 0,257 ML_{Si(111)} Platin bei 395°C. Die Bildaufnahme erfolgte bei fortgeführtem Annealen. Biasspannungen und Aufnahmepunktzeiten nach Depositionsende sind: (a) \(+1 \text{ V}, 61 \text{ min}\); (b) \(+1.5 \text{ V}, 62 \text{ min}\); (c) \(-1 \text{ V}, 76 \text{ min}\). 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 (√3×√3)R30°-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 Perfekttheit der (√3×√3)R30°-Struktur kann somit die Zahl von exakt 6 Si-Atomen pro intakter (√3×√3)R30°-Zelle angenommen werden. Mit dem bereits ermittelten Wert für Platin ergibt sich im Sättigungsfall für die (√3×√3)R30°-Struktur der obersten Bilage eine Stöchiometrie Pt:Si von 1:6.


Die (√3×√3)R30°-Oberfläche weist eine starke Frakturierung in kleine Domänen auf, die sich durch Antiphasegrenzen voneinander abtrennen (Antiphasennetzwerk). In LEED-Messungen [Ok80] zeigen sich Verbreiterungen bei Reflexen gebrochener Ordnung, was bereits zuvor als Folge geringen Domänenengröße unterhalb der Kohärenzlänge interpretiert wurde. Das Erscheinungsbild der Antiphasegrenzen 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 (√3×√3)R30°-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 Antiphasegrenzen schließlich in der Helligkeit hervor. Jeweils zwei gegenüberstehende (√3×√3)R30°-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
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 kontraststarkeres Bild der Oberfläche, das dem bei +2 V ähnelt.

(\(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\))R30°-Antphasennetzwerk, siehe Bild 7.14 (a, b), und Adatome auf der (\(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\))R30°-Rekonstruktion liegen nach dem Abkühlen auf RT statisch vor. Beim Annealing erfolgt zunächst eine Mobilisierung des Antphasennetzwerkes, später ab 350°C allmählich auch der Adatome. Bild 7.9 veranschaulicht die Mobilität des Antphasennetzwerkes 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 Antiphasen-
sennetzwerk in den $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 30^\circ$-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 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 30^\circ$-Domänen vorliegen, führen Adatome zu einem lokalen pinning der $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 30^\circ$-Rekonstruktion. Neben einer geringfügig höheren Temperatur stellt der Stabilisierungsverlust bei Adatommangel möglicherweise einen Grund dafür dar, daß bei $395^\circ$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 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 30^\circ$-Rekonstruktion weiterhin andeutet. Bei Temperaturen von 445 und $530^\circ$C ist auf adatomfreien $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 30^\circ$-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 $(7 \times 7)$-Halbzelle weisen Ringstrukturen bis $445^\circ$C weder auf $(7 \times 7)$- noch auf $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-$30^\circ$-Flächen Mobilität auf. Bei fortgesetztem Anneal kann gelegentlich die Neueinstellung von Ringstrukturen beobachtet werden. Insbesondere auf gesättigten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-$30^\circ$-Oberflächen kommt es aber zu einer Verlusterate durch sukcessive Auflösungen. Für $395^\circ$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 Längsskala erkennen. Die Zerfallsrate korreliert auf den gesättigten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-$30^\circ$-Flächen stark mit der Annealtemperatur. Während bei $320^\circ$C auch nach 8 h noch ein dichter Besatz vorliegt, so führt das Weiterannealen bei $445^\circ$C bereits nach etwa 1 h zu einem vollständigen Verlust aller Ringstrukturen. Auf der anderen Seite können Ringstrukturen auch bei $530^\circ$C unbegrenzt existieren, solange unzerstörte $(7 \times 7)$-Domänen vorliegen. Der Fortbestand der Struktur ist demnach von der Verfügbarkeit überschüssiger Si-Atome abhängig. Für $530^\circ$C ergibt sich innerhalb von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-$30^\circ$-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 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$-$13.9^\circ$-Phase

Jenseits der Sättigungsbedeckung von etwa 0.26 MLs(111) Platin für die $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 30^\circ$-Phase entstehen auf der Oberfläche Keime mit neutrartiger Struktur. Diese weisen eine in der Literatur bisher nicht beschriebene $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$-$13.9^\circ$-Rekonstruktion auf, die in Bild 7.10 für verschiedene Biasspannungen gezeigt ist. Die $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$-$13.9^\circ$-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 Verkippung 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)-Bilage miteinschließt.
und nicht auf die hexagonale Symmetrie der obersten Si(111)-Monolage beschränkt ist.

In den Übersichtsaufnahmen der bei 445°C préparierten 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°-Höchenniveau 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: Höchenniveaus 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 ML_{Si(111)} und in (b) 0.507 ML_{Si(111)}. (c) zeigt eine \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\)-Insel aus (a) in größerem Maßstab. Die markierten Stufen fallen mit den [11\bar{2}]-Rändern stapelfehlerfreier (7×7)-Halbwellen zusammen und erscheinen glatt. Die übrigen [01\bar{1}]- und [0\bar{1}1]-Stufen bilden ein Punktmuster aus. Alle Bilder wurden während des Annealings 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 benetzender Wachstums zunächst längliche Inselnformen ausgebildet. Mit zunehmender Pt-Bedeckung in Teilbild (b) erfolgt das Wachstum schließlich ungerichtet 2-dimensionaal. Es liegen jetzt gerundete bis kreisartige Umrisformationen 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 ML_{Si(111)} eine Pt-Oberflächendichte von etwa 1.18 ML_{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 angenommen 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 ML_{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°-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\(\text{Si}(111)\) Platin bei 395°C.

Bild 7.14: Detailbilder von \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})\)R13.9°-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\(\text{Si}(111)\) Platin bei 395°C.
ner Anzahl von rund 24 Si-Atomen pro \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R13.9°-Einschützelle entspricht.

Bild 7.13 zeigt eine Oberfläche nach der Deposition bei 395°C. Auch hier treten \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\) R13.9°-Flächen um \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-Inseln herum und an Stufenkanten auf. Es wird deutlich, daß der weiterhin vorliegende, hohe Besatz durch Ringstrukturen die Ausbreitung der \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R13.9°-Flächen nicht behindert hat. Im Gegensatz zur \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-Phase wird während des Wachstums jedoch gleichzeitig die Auflösung der Ringstrukturen erzwungen. Wie der Vergleich der beiden Teildbilder zeigt, hat fortgeführtes Annealen einen erkennbaren Effekt auf die Oberflächenmorphologie. Es ergeben sich Vergrößerungen mehrerer \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-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 Annealvorganges gedeckt, wie die geringfügige Spot-Abnahme auf den \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-Flächen in (b) vermuten läßt. Es ist auffällig, daß die Ausweitung in allen Fällen nur auf angrenzenden \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R13.9°-Flächen erfolgt, was evtl. mit der Bereitstellung von Pt-Atomen zusammenhängt. Bild 7.14 zeigt Detailaufnahmen zum gleichen Experiment nach dem Abkühlen auf RT. \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R13.9°-Flächen weisen an der Grenze zur \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-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 \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R13.9°-Rekonstruktion bei RT demjenigen aus Bild 7.10 bei 445°C.

### 7.2.3 Metastabile Strukturtypen


- Typ (A) weist eine \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-Struktur und ein Höhenniveau von +1 BL zur \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\) R30°-Oberfläche der Terrasse auf. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Reste der zuvor beschriebenen \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-Inseln, die aufgrund eines Defekt-\textit{pinning} fortbestehen. Be- rücksichtigen, than das seltene Auftreten dieses Inseltyps und die Größe der ursprünglichen \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R30°-Inseln in Bild 7.12 (a), so kann davon ausgegangen werden, daß diese In- seln 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°-Inseln in der Nähe einer nächsthöheren Terrasse sollte die Isolierung beim Stufenrückzug darstel- len. Letztere wird durch das fortschreitende Einwachsen der \((\sqrt{3}\times\sqrt{3})\)R13.9°-Lage in Bereiche des höheren Niveaus hervorgerufen.

- Rundliche bis abgestumpft dreieckige Inseln, Typ (B1 - B4), weisen eine quasi-(3.2\(\times\)3.2)-Rekonstruktion auf. Das oberflächengemittelte Höhenniveau gegenüber der atatomfrei-
Bild 7.15: Nukleation metastabiler Keime auf den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R13.9^\circ$-Flächen. Es wurde eine Platinbedeckung von 1 ML$_{Si(111)}$ bei 445°C deponiert. Buchstaben (A-F) bezeichnen charakteristische Keimformen, siehe Text. Nach dem Depositionsende findet bei fortgeführtem Annealing 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-

Aus Bild 7.16 (a) geht hervor, daß die Inselränder mit der (\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13,9°-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°-Struktur weisen quasi-(3,2\times3,2)-Inseln, je nachdem auf welcher (\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13,9°-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 Höhniveau gegen über der adatomfreien \((\sqrt{3}×\sqrt{3})\) R30°-Oberfläche schwankt im Spannungsinterval 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 wohlgerechte, 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 \((3×3)\)-Struktur des Siliziums erinnern. Dunkel erscheinende, runde Zentren stehen an den Positionen von corner holes. Hierum gruppieren sich zwei Sorten unterschiedlich groß und hellscheinender, dreieckiger Subzellen, die den stapelfehlerfreien und stapelohrbehafteten 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) ähneln von Umrißform und Niveahöhe her den zuvor beschriebenen quasi-(3.2×3.2)-Inseln. Es liegt jedoch eine wohlgerechte \((\sqrt{13}×\sqrt{13})\) R13.9°-Rekonstruktion vor, die hinsichtlich Periode und azimuthaler Orientierung, nicht aber der Zellstruktur mit der \((\sqrt{13}×\sqrt{13})\) 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 Randdomänen mit gestreckter Zellform auf. Möglicherweise ähneln 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 \((\sqrt{3}×\sqrt{3})\) 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)-Symmetrieeinrichtungen 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 strukturlös, 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 \((\sqrt{13}×\sqrt{13})\) 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 \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})^{30°}\)-Fläche in Auflösung begriffene quasi-(3.2×3.2)-Insel. (b) Insel C mit wohlgearbeiteter \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})^{13.9°}\)-Rekonstruktion aber gegenüber der dreizähligen Stern-Struktur der Unterlage andersartiger Einheitszelle. (c) Sich neu entwickelnde Insel F1 mit \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})^{19.1°}\)-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 angeendet.

bauprozessen auf der Oberfläche. In Teilbild (b) erfolgt ein Vorrücken der \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})^{13.9°}\)-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 sich der Grauwert geringfügig dunkler erscheinende \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})^{30°}\)-Rekonstruktion nach, deren Flächenanteil auf der Oberfläche kontinuierlich ansteigt, während die \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})^{13.9°}\)-Flächen sich immer weiter reduzieren. Mit dem Abbau der \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})^{13.9°}\)-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 \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})^{13.9°}\)-Flächen und mit Ausnahme weniger Stranski-Krastanov-Inseln auch keine der auf ihnen primär gebildeten Inseln mehr vor.

Als Schlussergebnung aus dem Umwandlungsprozeß kann festgehalten werden, daß die im Nichtequivalentgewicht entstandene \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})^{13.9°}\)-Phase sowie die mit ihr verknüpften Strukturtypen (B, C, D, E) bei 445°C nur metastabil existieren. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, daß die genannten Strukturen bei höherer Wachstumstemperatur von 530°C von
7.2. RDE-WACHSTUM IM TEMPERATURBEREICH 385 - 445°C

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 3,3 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 \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°\)-Phase

Das bei der Auflösung der \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9°\)-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 \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°\)-Rekonstruktion gebunden. Die Existenz dieser \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°\)-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 grüberem Maßstab. Die \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°\)-Keime treten häufig, wie auch im Falle von (F1), an Positionen vormaliger quasi-(3.2x3.2)-Inseln auf, wobei sie bezüglich des zugeordneten \((3\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°\)-Terrassen niveaus von aufwachsendem oder implantiertem Typ sind. Inselränder weisen unabhängig von der angrenzenden Struktur irreguläre Verläufe, oftmals aber auch kleinere und größere gerichtete Stufen in \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1°\)-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 $180^\circ$-Rotation der Einheitszelle bei aneinandergrenzenden Domänen mit gleicher Netz-Orientierung. (c) Zustandsdichteerteilung mit dreizähligem Maximum innerhalb der hellen Zellenhälfte. Biasspannungen und Scan-Temperaturen sind: (a) +1.5 V, 395°C; (b) +1 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 azimutalen Verkippung 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°-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 hochaufloßende Aufnahme der Zellstruktur. Die erhöhte Zustandsdichteverteilung innerhalb der hellen Halbbzelle weist ein dreizähliges Maximum auf. Hinsichtlich der Netzsymmetrie tritt dabei eine geringfügige azimuthale Verdrehung dieser Dreiecks-Konfiguration auf. Die \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-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 adatomfreien \( \sqrt{3} \times \sqrt{3} \) R30°-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 führen somit auf der nächsttieferen Substratebilage. Im Zentrum größerer Terrassen können gelegentlich auch \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-Inseln auftreten, die gegenüber den aufwachsenden Flächen nochmals um 1 BL höheres Oberflächenniveau aufweisen. Beispiele hierfür sind in Bild 7.18 (a) die beiden hell erscheinenden, größeren Inseln in der oberen Bildhälftte 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°-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°-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°-Struktur nur um eine 2-dimensional bestehende Oberflächenphase handelt.

Oberhalb der \( \sqrt{3} \times \sqrt{3} \) R30°-Sättigungsbedeckung von 0.26 ML_{Si(111)} Platin ergibt sich für Topographien mit ausschließlich \( \sqrt{3} \times \sqrt{3} \) R30°- und \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-Termination ein strenger linearer Zusammenhang zwischen dem \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-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°-Sättigungsbedeckung errechnet sich eine Pt-Oberflächenichte von etwa 1.42 ML_{Si(111)} in der \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-Struktur. Daraus resultiert eine Anzahl von recht genau 10 Pt-Atomen in der \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-Einheitszelle.

Hinsichtlich der Nukleation der \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-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°-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°-Phase sowie der übrigen metastabilen Keimformen vorweggenommen, und die \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-Phase entsteht während der Deposition evtl. gar nicht oder zumindest stark verzögert. Um 395°C treten \( \sqrt{7} \times \sqrt{7} \) R19.1°-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°-Flächen, siehe Bilder 7.19 (a) und 7.20, kann eine Bildung auch unmittelbar auf der
(\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-Rekonstruktion erfolgen, siehe Bild 7.18 (a). Bei noch niedrigeren Temperaturen um 320°C nukleieren (\(\sqrt[7]{7} \times \sqrt[7]{7}\))R19.1°-Keime schließlich zeitgleich mit (\(\sqrt[13]{13} \times \sqrt[13]{13}\))R13.9°-Keimen auf der zuvor gebildeten, mit Ringstrukturen durchsetzten (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-Fläche.

### 7.2.5 Wachstumsprozeß in der Übersicht


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°-Phase. Daneben erfolgt eine frühzeitige Nukleation von 1BL hohen (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-Inseln auf den vorreagierten Domänen grenzen (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°-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°-Inseln und der an Stufenkanten angewachsenen (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-Streifen zeichnet sich durch das Fehlen von Ringstrukturen aus und setzt sich somit deutlich von der Spot-besetzten Grundstruktur auf den normalen (7×7)-Flächen ab.

Als zweite Phase entsteht das (\(\sqrt[13]{13} \times \sqrt[13]{13}\))R13.9°-Silizid frühzeitig in Teilbild (d), so daß sich das Wachstum mit der Ausbildung des (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-Streifens an der Stufenkante überschneidet. Die Nukleation findet am Fuß der größeren (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-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 (\(\sqrt[13]{13} \times \sqrt[13]{13}\))R13.9°-Phase setzt sich stets durch ihre einheitlich dunklere Oberfläche gegenüber der umliegenden Spot-besetzten (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-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 (\(\sqrt[13]{13} \times \sqrt[13]{13}\))R13.9°-Fläche festgestellt werden. Neben der normalen Extension erfolgt auch ein Einwachsen der (\(\sqrt[13]{13} \times \sqrt[13]{13}\)) R13.9°-Lage in das höhere (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-Niveau von Inseln und Stufenkante. Die (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\)) R30°-Inseln sind in (j) schließlich vollständig aufgezehrt, der an der Stufenkante angewachsene (\(\sqrt{3} \times \sqrt{3}\))R30°-Streifen bereits in (i) komplett abgetragen. In diesem Zusammenhang ist fest-
zustellen, daß die fortgesetzte Erosion der Spot-besetzten \((\sqrt[3]{3} \times \sqrt[3]{3})\) R30°-Lage gegenüber der Spot-freien Struktur deutlich behindert ist. Durch kontinuierliches Wachstum des \((\sqrt[13]{3} \times \sqrt[13]{3})\) R13,9°-Silizides innerhalb der Terrasse wird das \((\sqrt[3]{3} \times \sqrt[3]{3})\) 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 \((\sqrt[3]{3} \times \sqrt[3]{3})\) R30°-Phase auf der Oberfläche.


Die \((\sqrt[7]{7} \times \sqrt[7]{7})\) R19,1°-Inseln bilden typischerweise primär höhere Anfangskeime aus, von denen sekundär das Wachstum der flacheren \((\sqrt[7]{7} \times \sqrt[7]{7})\) R19,1°-Lage ausgeht. Teilbild (i) für Insel (K) und Teilbild (j) für Insel (L) zeigen Momентаufnahmen, in denen beide Inselanteile nebeneinander vorliegen. Im Anschluß wird der primäre Anteil mehr oder weniger schnell aufgelöst. Das rasche Flächenwachstum der \((\sqrt[7]{7} \times \sqrt[7]{7})\) R19,1°-Phase führt zu Koaleszenzen benachbarter \((\sqrt[7]{7} \times \sqrt[7]{7})\) R19,1°-Inseln, wobei heller erscheinende Koaleszenzlinien innerhalb des geschlossenen Filmes ausgebildet werden, siehe Inseln (K, L) in Teilbild (l). Diese als Rotations- und Antiphasegrenzen 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 \((\sqrt[7]{7} \times \sqrt[7]{7})\) R19,1°-Lage aufgrund eines geringfügig helleren Grauwertes ab.

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°; (F, G, H, I, J) Straski-Krastanov-Inseln; (K, L, M, N, O) (\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1°; (P, Q, R, S, T, U, V, W, X) quasi-(3.2 \times 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 \times 3.2)-Insel vor, die von den schnell wachsenden (\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1°-Flächen vollständig eingefaßt wurde. In (b) weist eine entsprechende Insel im Zentrum einen höheren Inselanteil mit (5 \times 5)R0°-Rekonstruktion auf. (c) läßt eine Straski-Krastanov-Insel in der Umgebung von (\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13.9°- und (\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1°-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 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R13.9°$-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 vereinzelte Keime mit $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-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 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Bänder aus. Ringstrukturen treten auf, sind aber nur auf die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Flächen verteilt.

Bild 7.23 zeigt eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$-Domäne aus Bild 7.22 in größerem Maßstab und in Abhängigkeit der Biasspannung. Das Erscheinungsbild deckt sich prinziell 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 $(7 \times 7)$-Domängrenzen bei einer Wachstumstemperatur von $530^\circ$C. Die Platinvdeckung beträgt etwa 0.025 ML$_{Si(111)}$. Die Bildaufnahme erfolgte während des Annealens mit einer Biasspannung von $+1\,\text{V}$.

Bild 7.23: Bei $530^\circ$C gewachsene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$-Domäne, aufgenommen mit verschiedenen Biasspannungen bei fortgeführtem Anneal:
(a) $+0.5\,\text{V}$; (b) $+1\,\text{V}$; (c) $+2\,\text{V}$; (d) $-0.5\,\text{V}$; (e) $-1\,\text{V}$; (f) $-2\,\text{V}$.
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).
Temperaturen. Allerdings wird deutlich, daß neben den Adatomen jetzt auch die Ringstrukturen eine hohe Mobilität aufweisen, die auf die \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\) -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 \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\)-Domänen.

Vergleicht man Bild 7.22 mit den bei 395°C entstandenen Adatom-aren Bildern 7.3 (a, b), so ergibt sich hinsichtlich der Bedeckung von etwa 0.025 ML_{Si(111)} Platin ein 3.7mal größerer Oberflächenanteil von 35.5% für die \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\)-Phase und damit eine entsprechende Abnahme der Pt-Oberflächendichte. Pt-Atome liegen näherungsweise nur noch in jeder vierten intakten \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\)-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 weitere anhaltende Ausdehnung der \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\)-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 Annealadauer abhängt.

Bild 7.24 zeigt die Oberflächenverhältnisse bei weitergeführter Pt-Deposition. Eine Bedeckung von 0.086 ML_{Si(111)} Platin, die der in Bild 7.3 (a) entspricht, führt bereits zu einem vollständigen Überzug der Oberfläche durch die \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\)-Struktur. Diese weist weiterhin einen hohen Adatombesatz auf (a). Die Verdoppelung der Pt-Bedeckung führt zu einer deutlichen Reduzierung der Adatome (b), die Verdünnung 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 \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\)-Antphasengrenzen 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 ML_{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 Standardhöhenh niveau zwischen +0.4 und +0.5 BL gegenüber der \((\sqrt[3]{3}\times\sqrt[3]{3})R30^\circ\)-Fläche der jeweiligen Terrasse ausbildet, vergleiche Bild 7.11. Bild 7.25 zeigt eine entsprechende Topographie, die durch Deposition von 0.503 ML_{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 MLs\((111)\) 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 Bedekungsbereich 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 MLs\((111)\) Platin (a) ähneln die Verhältnisse zunächst noch denen bei höheren Temperaturen. Neben andersartigen Spots treten die bekannten Ringstrukturen mit überwiegender Lokalisation auf stapelfehlerbehäfteten (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 MLs\((111)\) 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 ML_{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 ML_{Si(111)} Platin für die (\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30°-Phase hätte die Oberfläche jedoch den vollständigen Verlust der (7\times7)-Rekonstruktion aufweisen müssen. Somit wird deutlich, daß die (\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°-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 ML_{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})R30°-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{ Å} 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\times7)-Oberflächenstruktur führen. Höhere Bedeckungen lassen dann eine lokal silizidähnliche Phase entstehen, wobei sich eine (\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30°-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$_2$Si-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})R30°-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 Platinintermination vor. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Biasspannung von −1.5 V bei 386°C.](image)
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 ML Si(111), und es wurden 10 Flash-Zyklen mit einer Endtemperatur von 1250°C und einer jeweiligen Haltezeit von 7.5 sec durchgeführt.

gefolgt von Hochtemperaturannealing beschrieben.

Die charakteristische Struktur der Pt-terminierten Domänen erinnert an die bei der 530°C-Epitaxie entstehende Si-reiche Anfangsform der (\(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\))R30°-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 (\(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\))R30°-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, 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 (c).

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 (\(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\))R30°- und nachfolgend (\(\sqrt{13}\times\sqrt{13}\))R13.9°-Phase, ohne daß langreichweite Umstrukturierungsprozesse des Si-Substrates ablaufen und die Rauhigkeit der Oberfläche aufgrund Inselwachstums zunimmt.

Neben den von LEED-Experimenten her bekannten Phasen (\(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\))R30° und (\(\sqrt{7}\times\sqrt{7}\))R19.1° konnten mit STM weitere Strukturen (\(\sqrt{13}\times\sqrt{13}\))R13.9°, (\(\sqrt{13}\times\sqrt{13}\))R13.9°, quasi-(3.2×3.2), (5×5)R0° und Stranski-Krasstanov-Inseln aufgedeckt werden. Mit eingeschränkter Gültigkeit für die Stranski-Krasstanov-Inseln liegen die neuen Phasen nur im unteren Temperaturbereich bis

In jüngerer Zeit wird versucht, die Materialparameter von Infrarot-Detektoren auf Pt-Si-Basis durch Zulegieren 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 zeitauflösende STM-Messungen an einem solchen ternären Pt-Ir-Si-Mischsystem zum Verständnis des Wachstumsverhaltens beitragen.

Literatur


Kapitel 8

Kupfer auf Wolfram(110)


8.1 Einführung


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 Θ = 0 bis auf 6.01 ML, was mit der Nukleation der 8. Einzelleage in der am höchsten bedeckten Region zusammenfällt.


Es muß angemerkt werden, daß der gescannete 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 Nuklationsprozeß und das Wachstum im Submonolagenbereich mit größerer zeitlicher Auflösung bei Raumtemperatur (RT). Die Bedeckung reicht bis auf Θ = 0.35 ML hinauf. In Teilbild (a) sind fünf einzelne Cu-Inseln auf einer breiten Substratterrassse nukleiert. Die Anzahl der Inseln steigt nachfolgend nicht weiter an, d.h., die Nuklationsphase ist in diesem Stadium bei einer Bedeckung von 0.01 ML bereits abgeschlossen. Die anfängliche Wachstumsrate, die zu der vorliegenden Nuklationsdichte von ≈1/500 000 Å⁻² führt, beträgt ≈0.0004 ML·sec⁻¹, was 5.65×10¹¹ Atomen·cm⁻²·sec⁻¹ entspricht, wenn der Film als pseudomorph bezüglich des W-Substrates angenommen wird, s.u. Bei 0.35 ML beträgt der Inselfachmesser etwa 800 Å (l), was mit Ergebnissen von [Xu91] korrespondiert, die einen Durchmesser von über 100 Å bei 0.5 ML angeben.


![Bild 8.3: Nuklation fraktaler Inseln der 1. Lage bei RT. Die Gesamtbedeckung beträgt am Ende der Sequenz Θ= 0.35 ML. Die Aufnahmenzeitpunkte in Vielfachen von ≈124 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.](image-url)


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 zusammentreffender 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 Aufnahmeanzeinheiten 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 Wachs-
tumsbeginn der 2. Lage. Im Bildausschnitt liegen drei atomare Stufen des W-Substrates vor.


8.3. ERSTE LAGE

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 kommensurablen 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-

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 Austrittsarbeiten vermuten lassen [Bau96].

8.4 Zweite Lage


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 $\Theta = 1.71 \text{ ML}$, 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 Wolframatome sind jeweils als helle, graue und dunkle Kugeln dargestellt. In den nicht abbrechenden Epilagen $M$ und $B$ wurden die Atomradien der jeweils dicht gepackten Schichten um einen Faktor 0.7 herunterskaliiert, um die Überstruktur zu verdeutlichen.

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 Films in [\(\bar{1}10\)]_\(bc\)-Richtung, die sich indirekt auch durch das bevorzugte Wachstum entlang der senkrecht stehenden [001]_\(bc\)-Richtung offenbart, führt zu einer Überperiode in der [\(\bar{1}10\)]_\(bc\)-Richtung. Dieser Relaxationsprozeß wurde zuvor bereits in der Gestalt von LEED-Satellitenreflexen entlang der [\(\bar{1}10\)]_\(bc\)-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 [\(\bar{1}10\)]_\(bc\)-Richtung (+1.84%) verglichen mit der stark verspannten [001]_\(bc\)-Richtung (+19.24%) stattfindet. Der angegebene misfit bezieht sich hierbei auf eine vollständig relaxierte Cu(111)-Einheitszelle in Nishiyama-Wassermann-\(\alpha\)-Orientierung, siehe Bilder 8.1 und 8.11 (c). Der Grund hierfür scheint in einer für die pseudomorph angeordneten Cu-Atome leichten Verschiebbarkeit in [\(\bar{1}10\)]_\(bc\)-Richtung zu liegen. Als Ursache für diese Verschiebbarkeit kommen wiederum flache, in [\(\bar{1}10\)]_\(bc\)-Richtung ausgezogene Potentialenken 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 \(O_2\)-Adsorption auf Cu-Submonolagen auf W(110) einen ähnlichen Verrückungseffekt. Die \(O_2\)-Moleküle erzeugen hier entlang der [\(\bar{1}10\)]_\(bc\)-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), Bücher 1. Beide Male wird eine Relaxation des Filmes zugrunde gelegt, die zu einer Überstruktur in [\(\bar{1}0\)\(\bar{1}\)\(\bar{1}\)]\(\bar{1}\)Richtung führt. Bei Annahme einer geschlossenen Epilage resultieren zwei charakteristische, aber unterschiedliche Periodenlängen der Überstruktur. Das Moss & Blott-Modell, genannt ‘\(\bar{1}10\)\(\bar{1}\)\(\bar{1}\) 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 [\(\bar{1}10\)\(\bar{1}\)\(\bar{1}\)]-Richtung unter Berücksichtigung eines Hartkugeldurchmessers von 2.556 Å relaxieren, Dieses führt zu einem Moiré-Muster mit nominal 19.41 Cu-Atomeinheiten in einer Periode der Epilage und einer Periodenlänge von 38.97 Å. Das Bauer et al.-Modell mit seinen zwei möglichen Domänенorientierungen, genannt ‘\(\bar{1}11\)\(\bar{1}\)\(\bar{1}\) close packed Cu’-Modell in Bild 8.6 (c), leitet sich von einer pseudomorph verzerrten Cu-Lage durch eine Relaxation harter Kugeln entlang der [\(\bar{1}11\)\(\bar{1}\)\(\bar{1}\)]-Richtung ab, so daß Cu- und W-Atome in dieser Richtung in parallelen Reihen liegen. Dieses Modell beinhaltet 14.83 Cu-Atomeinheiten in der Periode der Epilage, was äquivalent mit einer Periodenlänge von 30.96 Å ist.


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 [\(\bar{1}10\)\(\bar{1}\)\(\bar{1}\)]-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-


8.4. ZWEITE LAGE


welche aufgrund kleinerer Adsorptionsenergie energetisch weniger günstig und daher instabil erscheinen, nicht mehr länger besetzt werden. Gemäß den Darstellungen in Bild 8.6 (c), (d) und (e) 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,


8.5 Dritte und vierte Lage

In bezug auf den lokalen Ordnungsprozeß des Cu-Filmes kann ein Temperatureffekt am deutlichsten an der Ausbildung der 3. Lage - Musters beobachtet werden. Die Sequenz in Bild 8.9 zeigt die Entwicklung der 3. Lage bei RT. Obwohl die Wachstumsrate mit \( \approx 4.5 \times 10^{-4} \text{ ML·sec}^{-1} \) 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 \( \approx 7.6 \times 10^{-3} \text{ ML·sec}^{-1} \).
8.5. Dritte und vierte Lage

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.


Eine Komplettierung der 3. Lage ohne simultan wachsende 4. Lage erscheint energetisch ungünstig aufgrund der einsetzenden Relaxierung in die Cu-Volumenstruktur. Das Ergebnis dieses
zweiten Relaxationsprozesses kann in Bild 8.11 (a) und (b) gesehen werden: Geschlossene Flächen der 3. und auch 4. Lage zeigen ein 1-dimensionales Korrugations-Netzwerk aus parallelen Linien, die in [110]_{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 ± 0.5 Å, was in etwa konsistent mit den Daten von Xu et al. ist, aus denen sich ein Wert von 13.6 Å ergibt [Xu91].

Für die 4. Lage wird in STM-Bildern die Korrugationsamplitude der Struktur von Minimum zu Maximum auf 0.25 ± 0.03 Å bestimmt. Dieser Wert ist angenähert doppelt so hoch wie der durch Helium-Beugung bestimmte Wert von 0.11 Å 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 [01̅1]_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 [Li90] –, die mit steigender Bedeckung an Intensität zunehmen, während die ursprünglichen [11̅0]_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)-Einzehenszelle in Nishiyama-Wassermann-x-Orientierung an, was konsistent mit den vorliegenden STM-Daten ist. Das Ausbleiben von LEED-Doppelstreuung entlang der [11̅0]_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)-Oberflächeneinzehenszelle beträgt die Gitterfehlanpassung entlang der [11̅0]_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 ≈408 Å in STM-Bildern beobachtet werden kann, erscheint es wahrscheinlich, daß die Cu-Zelle weiterhin geringfügig in [11̅0]_bcc-Richtung gestreckt ist und sich hier akurat 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 Å führen würde. Dies korrespondiert gut mit dem experimentellen Wert von 13.3 ± 0.5 Å aus den vorliegenden STM-Daten, während die Messungen mittels Helium-Beugung [Xu91] einen geringfügig größeren Wert von 13.6 Å gegeben. 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 Å für die W-Einzehenszelle in [001]_bcc-Richtung korrespondiert dies mit einer Gitterkonstanten von 2.571 ± 0.006 Å für die [01̅1]_fcc-Richtung der Cu-Zelle und einer Periode von 13.70 ± 0.18 Å für das Korrugations-Netzwerk. Dieser Wert deutet an, daß die Cu-Zelle auch in [01̅1]_fcc-Richtung geringfügig vergrößert ist, und zwar um +0.58%, bezogen auf die ideale [01̅1]_fcc-Zellenkonstante des Volumens von 2.556 Å. Erstaunlicherweise liegt die Abjustierung 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 Korrugations-Netzwerk der 3. und 4. Lage: (a) Topographie einer Gesamtbdeckung 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 Wolframatomse sind jeweils durch helle und dunkle Kugeln dargestellt. Die Atomradien der jeweils dicht gepackten Schichten sind um einen Faktor 0.7 herunterskaliiert, 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 \([\bar{1}10]_\text{Cu}\)-Richtung gestreckt ist und hierdurch eine nahezu flächenferne Verzerrung der Cu(111)-Einheitszelle erreicht worden wäre.
8.6 Höhere Lagen


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 Differenzdikke einer Cu- zu einer W-Lage und kann relativer 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 \(\text{O}_{0.67}/\text{Cu}_1/\text{W}(110)\), getempert auf rund 530°C) entstanden. In Übereinstimmung mit dem STM-Ergebnis wurde ein \(\text{Cu}(111)\)-Ebenenabstand ermittelt, der mit einer 4\% Kontraktion des realen Cu-Gitters korrespondiert. In bezug auf die zuvor diskutierte, gestreckte Cu-Oberflächen-einheitszelle erscheint ein solcher Befund plausibel, da ein vergrößerter Atomabstand innerhalb einer Lage ein stärkeres Verzahnen in der vertikalen Richtung ermöglicht.

\section*{8.7 Wachstum oberhalb RT}


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 \(\Delta\) (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
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...

8.8 Einfluß von Verunreinigungen

Wie bereits bei der Probenpräparation in Abschnitt 3.2.2 angekündigt, reagieren reine Metallsysteme im Gegensatz zu den vorher behandelten Silizidsystemen sehr empfindlich auf Verunreinigungen. Eine unsaubere Präparation der Startfläche, Verunreinigungen aus einer nicht vollständig ausgegasten 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.


Bild 8.13: Kontaminationsbedingtes, Stranski-Krastanov-ähnliches Wachstumsverhalten bei RT.
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.


Literatur


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.


Für das Fe/- und Cu/Si(111)-System wurden die Keimbildungen im Rahmen der Nuklations-theorie 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 \( E = 0.81 \text{ eV} \) und für quasi-(5×5) \( E = 0.47 \text{ eV} \).

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°-Phase, die komplexe spannungs-, temperatur- und bedeckungsabhängige Eigenschaften aufweist. Die mittlere Pt-Dichte kann zwischen \( \frac{1}{4} \) und 1 Atom pro Oberflächeneinheitszelle variieren. In Korrelation hierzu liegt ein wechselnder Adatombesatz vor. Oberhalb der Sättigungsbedeckung von 0.26 ML_{Si(111)} Platin tritt eine \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})\)R13,9°-Phase mit der Pt-Dichte von 15 Atomen pro Oberflächeneinheitszelle auf. Weitere Bedeckungsunzahme mündet in der Bildung von quasi-(3.2×3.2)-, (5×5)R0°-, \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})\)R13,9°- und Stranski-Krastanov-Inseln auf den \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})\)R13,9°-Arealen. Alle zuletzt genannten Strukturen liegen nur unterhalb \(~400°C\) stabil vor, können aber bis \(~480°C\) metastabil auftreten. Umwandlungsprozesse führen zur Bildung einer \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})\)R19,1°-Phase mit der Pt-Dichte von 10 Atomen pro Oberflächeneinheitszelle. Wegen fehlenden vertikalen Wachstums müssen mindestens die großflächig bestehenden Strukturen \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°, \((\sqrt{13} \times \sqrt{13})\)R13,9°, \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})\)R19,1° als 2-dimensionale Oberflächenphasen angesehen werden. Wachstum bei 530°C führt zur alleinigen Bildung der \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°- und anschließend \((\sqrt{7} \times \sqrt{7})\)R19,1°-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 Hochtemperaturflaschen nur eingeschränkt möglich. Auf der Oberfläche verbleibendes Restmetall sammelt sich innerhalb Pt-terminierter Domänen mit \((\sqrt{3} \times \sqrt{3})\)R30°-ähnlicher Struktur.

Abkürzungen

\(a, b, c\) Gitterkonstanten
AES Auger Electron Spectroscopy
bcc body-centered cubic
BL Bilage
CVD Chemical Vapor Deposition
d Abstand Spitze zur Oberfläche
\(\Delta\) 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
\(\eta\) 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
\(\nu\) Oberflächen-Vibrationsfrequenz
\( p \) Exponent der Inseldichte
\( r \) Krümmungsradius der Spitze
\( R \) Aufdampfrate
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
SLEEM Spin Polarized Low Energy Electron Microscopy
STM Scanning Tunneling Microscopy, Scanning Tunneling Microscope
STS Scanning Tunneling Spectroscopy
\( T \) Temperatur
\( \tau_a \) Mittlere Adsorptionszeit von Monomeren
\( \theta, \Theta \) Bedeckung; strukturunabhängige, augenscheinliche Bedeckung in ML
\( \theta_{Fe, \text{max}} \) Eisen-Bedeckung bei vollständig geschlossener Typ-I-Oberfläche
TEM Transmission Electron Microscopy
\( U_B \) Biasspannung, Tunnelspannung
\( U_{Fü} \) 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 Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy
\( V \) Verhältnis von aufgewachsener zu implantierter quasi-(5×5)-Fläche
\( \xi \) Dichtefaktor für Silizium
XPD X-ray Photoelectron Diffraction
\( Z \) Anzahl Silizium-Atome