

**Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen**  
**an reaktiven Übergangsmetallschichten auf**  
**MoO<sub>3</sub>- und Si-Substraten**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Marc Probst

aus Fürth

**Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen**  
**an reaktiven Übergangsmetallschichten auf**  
**MoO<sub>3</sub>- und Si-Substraten**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Marc Probst

aus Fürth

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der  
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Horst Kisch

Erstberichterstatter: Prof. Dr. Hans-Peter Steinrück

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. Hermann Froitzheim

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis Dezember 2002 am Institut für Physikalische Chemie II der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Hans-Peter Steinrück durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Steinrück danke ich für die gute Betreuung und sein Engagement. Aus den zahlreichen Diskussionen entwickelten sich immer wieder Anregungen und Lösungsansätze, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Weiterhin möchte ich mich bei den Herrn Dr. Dieter Borgmann und Dr. Florian Maier für die Erörterungen der Meßergebnisse bedanken. Ihr hilfreicher Einsatz in den letzten Monaten soll hier nochmal hervorgehoben werden.

Für die tatkräftige Unterstützung während der Meßzeiten möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. Reinhard Deneke bedanken. Ebenso danke ich noch Christian Ammon, Martin Kinne und Caroline Whelan für deren Mitarbeit bei den Messungen am Synchrotron in Berlin.

Herrn Wallner und allen Mitarbeitern der Werkstatt möchte ich für deren Einsatz bei der Planung und Realisierung einer neuen Präparationskammer sowie eines Probenhalters danken. Manches 'Unmögliche' wurde dann doch möglich gemacht. In diesem Zusammenhang möchte ich auch dem Glasbläser Herr Suda danken.

Für die Diskussionen im Rahmen des SFB möchte ich mich bei den Herrn Dr. Michel Bockstedte und Michael Straß, sowie bei Frau Ute Hörmann bedanken.

Dem Elektroniker Herrn Hans-Peter Bäumler möchte ich für die stets kompetente Hilfestellung und die prompt Erledigung von Reparaturaufgaben danken.

Zu guter letzt möchte ich mich bei allen Kollegen bedanken, die dazu beigetragen haben, daß die Zeit am Institut interessant und auch amüsant war, so daß ich auf eine schöne Zeit zurückblicken kann.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Meßapparaturen</b>	<b>3</b>
2.1 Beschreibung der Labor-ESCA-Apparatur	3
2.2 Durchgeführte Modifikationen	5
2.2.1 Beschreibung der modifizierten ESCA-Apparatur	5
2.2.2 Konstruktion der Präparationskammer	6
2.2.3 Konstruktion des Probenhalters	9
2.2.4 Temperatureichung des neuen Probenhalters	11
2.2.5 Ausbau des QMS zu einem TPD-Spektrometer	13
2.3 UHV-System für winkelabhängige Messungen bei BESSY I	18
2.4 UHV-System für hochaufgelöste Messungen bei BESSY II	19
<b>3 Physikalische Grundlagen</b>	<b>23</b>
3.1 Photoelektronenspektroskopie	23
3.2 Quantitative Auswertung von XP-Spektren	27
3.3 Transmissionsverhalten des Analysators	31
3.4 Anpassen der Meßdaten	32
3.5 Beugung niederenergetischer Elektronen	34
3.6 Epitaktische Schichten - Polykristalline Schichten	36
<b>4 Einführung in das Katalysatorsystem Co/MoO<sub>3</sub></b>	<b>39</b>
4.1 Eigenschaften von MoO <sub>3</sub>	39
4.2 Technische Verwendung von Co/MoO <sub>3</sub> -Katalysatoren	40
<b>5 Untersuchungen zu Cobalt auf Molybdän(VI)-oxid</b>	<b>43</b>
5.1 Herstellung und Charakterisierung der Molybdän(VI)-oxid Oberfläche	43

5.2 Voruntersuchung möglicher Spezies und zur Quantifizierung	45
5.3 Aufdampfen von Cobalt bei 90 K und Erwärmen auf 900 K	51
5.3.1 Diskussion der Meßdaten	51
5.3.2 Zuordnung der Spezies und Intensitätsverlauf	53
5.3.3 Intensitätsvergleich von Co(II), Mo(IV) und Mo(VI)	60
5.4 Aufdampfen von Cobalt bei 300 K und Erwärmen auf 800 K	62
5.4.1 Diskussion der Meßdaten	62
5.4.2 Intensitätsverlauf der einzelnen Komponenten	65
5.4.3 Intensitätsvergleich von Co(II), Mo(IV) und Mo(IV)	68
5.5 Aufdampfen von Cobalt bei 600 K und Erwärmen auf 800 K	70
5.5.1 Diskussion der Meßdaten	70
5.5.2 Intensitätsverlauf der einzelnen Komponenten	72
5.5.3 Intensitätsvergleich von Co(II), Mo(IV) und Mo(IV)	75
5.6 Aufdampfen von Cobalt bei 800 K	77
5.6.1 Diskussion der Meßdaten	77
5.6.2 Intensitätsverlauf der einzelnen Komponenten	78
5.7 Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Resultate	82
<b>6 Beschreibung der Systeme Fe auf Si(111) und Ir auf Si(100)</b>	<b>87</b>
6.1 Eigenschaften von Silizium	87
6.1.1 Die (7x7)-Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche	88
6.1.2 Die (2x1)-Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche	89
6.2 Präparation einer sauberen rekonstruierten Si-Oberfläche	90
6.3 Übergangsmetall-Silizid	90
6.3.1 Eisensilizid	92
6.3.2 Iridiumsilizid	95
<b>7 Eisen auf Si(111)</b>	<b>99</b>
7.1 Präparation der Oberflächenphasen	99
7.2 Reaktion von Fe mit Si bei Temperaturvariation	103
7.2.1 Messungen zur Silizidbildung	103
7.2.2 Interpretation der Spektren bei der Silizidbildung	106
7.2.3 Winkelintegrierende XPS-Messungen von Silizid-Oberflächenphasen	113
7.2.4 Interpretation der winkelintegrierten Messungen	114

---

7.3 Oberflächenbandstruktur von FeSi und FeSi <sub>2</sub>	116
7.3.1 Ermittlung der Brillouinzonengrenzen	116
7.3.2 Winkelabhängige Messungen	118
7.3.3 Interpretation der winkelabhängigen Messungen	124
7.3.4 Vergleich der dispergierenden Bänder mit DFT-Rechnungen	127
<b>8 Iridium auf Si(100)</b>	<b>133</b>
8.1 Diskussion der LEED-Messungen	133
8.2 Messungen bei BESSY II	134
8.3 Interpretation der Messungen	140
8.4 Strukturmodell	146
<b>9 Zusammenfassung</b>	<b>149</b>
<b>Anhang A: Linienanpassungen der Mo- und Co-Region</b>	<b>153</b>
<b>Anhang B: Konstruktionspläne der Präparationskammer</b>	<b>163</b>
<b>Anhang C: Konstruktionspläne des Probenhalters</b>	<b>169</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>177</b>

# 1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit sind photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Materialien durchgeführt worden, die sowohl für die Katalyse als auch im Bereich der Halbleiterforschung interessante Eigenschaften besitzen. In diesem Zusammenhang konnte an zwei Forschungsvorhaben mitgewirkt werden. Zum einen im Sonderforschungsbereich (SFB) 292 „Mehrkomponentige Schichtsysteme“, der sich unter anderem mit Untersuchungen an Metallsiliziden beschäftigte. Zum anderen in einer Forschungs Kooperation mit der Universität La Plata (Argentinien), die vom BMBF und der Argentinischen Forschungsgemeinschaft (SeCyt, CONICET) gefördert wurde. Dabei wurde die Reaktion von aufgedampftem Co mit einem MoO<sub>3</sub>-Substrat elektronenspektroskopisch verfolgt.

Das System Cobalt/Molybdän-Chalkogenid zeichnet sich durch ein breites Anwendungsspektrum in der industriellen heterogenen Katalyse aus. Dabei ist vor allem die Vergasung von schwefelbelasteter Kohle bei Prozeßtemperaturen im Bereich von 510 bis 720 K anzuführen [1]. Ende 1982 wurden allein in Südafrika ca. 4.5 Mio Jahrestonnen [2] niedrigsiedender Verbindungen, wie Gasolin oder Aceton produziert, was in etwa 50% der globalen Kapazität entspricht. Dies zeigt die Wichtigkeit der Kohlevergasung bei der chemischen Grundstoffproduktion. Die dafür eingesetzten unformierten Katalysatoren enthalten neben dem Trägermaterial oft Cobalt und Molybdän in oxidischer Form bzw. CoMoO<sub>x</sub>. Weiterhin werden Katalysatoren auf der Basis von Cobaltmolybdat für die oxidative Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen bei ca. 770 K eingesetzt [3]. Um das Verhalten des Katalysators möglichst genau zu beschreiben, ist zunächst wichtig herauszufinden, wie sich das System Co auf MoO<sub>3</sub> in verschiedenen Temperaturbereichen entwickelt. In Kapitel 5 wird die Reaktion von Co auf MoO<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen beleuchtet. Dabei wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Einerseits wurde Cobalt schrittweise bei unterschiedlichen Temperaturen (90, 300, 600 und 800 K) aufgebracht. Andererseits wurde nach Beendigung des jeweiligen Aufdampfvorgangs die Probe geheizt. In beiden Fällen kann das Auftreten verschiedener Oxidationsstufen bzw. Verbindungen, sowohl von Cobalt, als auch von Molybdän spektroskopisch verfolgt und anschließend verglichen werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einem eher der Grundlagenforschung zuzurechnenden System. Dabei geht es um die Herstellung epitaktischer Eisen- und Iridiumsilizide auf

Si(111)- bzw. Si(100)-Substraten. Darüber hinaus zeigen beide Systeme auch Eigenschaften, die eine kommerzielle Anwendung erlauben. Metallsilizide weisen ein breites Spektrum an elektronischen Eigenschaften auf. Sie finden potentielle Anwendungen in integrierten Bauelementen [4], wie z.B. Transistoren oder Halbleiterlasern, sowie IR-Detektoren [5, 6]. Weiterhin treten sie auch mehr oder weniger gewollt an den Kontaktstellen zwischen metallischen Leiterbahnen und Silizium auf.

Im Falle des Systems Eisen auf Si(111), das in Kapitel 7 diskutiert wird, steht die Untersuchung der Ausbildung epitaktischer Eisensilizidschichten und deren elektronischer Eigenschaften im Vordergrund. Hierzu wurden im Anschluß an Voruntersuchungen im Labor, Messungen bei BESSY I und II zur eigentlichen Silizierung und zur Oberflächenbandstruktur dünner epitaktischer Eisensilizidfilme durchgeführt.

Auch für die Iridiumsilizide standen in erster Linie die Anfangsprozesse bei der Silizierung im Blickfeld. Dabei wurde das Verhalten dünner Iridiumschichten auf Si(100) bei unterschiedlichen Temperaturen studiert (Kap. 8). Die wesentlichen Untersuchungen fanden bei BESSY II statt, während im Labor die Präparationsbedingungen ermittelt und einige Voruntersuchungen durchgeführt wurden.

## 2 Meßapparaturen

In den folgenden Kapiteln wird das Labor-UHV-System und die wesentlichen Um- und Ausbauten der vorhandenen Vakuumkammer beschrieben. Dabei wird der ursprünglich vorhandenen Apparatur die neue gegenübergestellt. Insbesondere werden die wichtigsten Modifikationen beschrieben, wobei die konstruierte Präparationskammer und der neu entwickelte Probenhalter vorgestellt werden. Die Temperatureichung der am Probenhalter angebrachten Thermoelemente stellt dabei einen wesentlichen Punkt dar. Die Beschreibung der Laborapparatur schließt mit Ausführungen über die Erweiterung der Apparatur durch ein TPD-Spektrometer, dessen Aufbau und Charakterisierung in Kapitel 2.2.5 erläutert wird.

Für die Messungen in Berlin am Elektronenspeicherring kamen zwei weitere Vakuum-Systeme zum Einsatz. Diese werden kurz in 2.3 und 2.4 beschrieben.

### 2.1 Beschreibung der Labor-ESCA-Apparatur

Die im Labor erstellten Messungen wurden anfänglich an der ursprünglichen, handelsüblichen Apparatur der Firma VG (Vacuum Generators LTD) vom Typ ESCALAB 200 durchgeführt. Für die späteren Laboruntersuchungen wurde die Apparatur durch eine Präparationskammer erweitert.

Abb. 2.1 vermittelt einen schematischen Eindruck der wichtigsten Komponenten der ursprünglichen Apparatur. Sie bestand aus einem kugelförmigen Rezipienten, der von einer zweiflutigen Turbomolekularpumpe (Balzers, TPU 330) gepumpt wurde. Der Basisdruck in der Kammer betrug  $5 \times 10^{-11}$  mbar. An der Hauptkammer war durch eine Schleuse getrennt eine weitere kleine Kammer zum Einbringen von Proben angebracht. Sie wurde mittels einer Turbomolekularpumpe (Balzers, TPU 60) evakuiert. Beiden Turbopumpen war jeweils eine Drehschieberpumpe vorgeschaltet. Gegenüber der Probenschleuse befand sich ein Manipulator mit 50 mm Hub und einer Auslenkung von  $\pm 25$  mm in x- und y-Richtung. Der Probenträger, der anderweitig beschrieben ist [7], wurde aufgrund einiger Schwachstellen umgebaut. Es stellte sich heraus, daß die Isolierkeramiken, durch die flüssiger Stickstoff zum Kühlen geleitet wurde, des öfteren undicht geworden sind. Deshalb wurden sie durch eine feste Rohrverbindung ersetzt und die Probe mittels einer Saphirscheibe elektrisch vom Probenhalter isoliert. Zur

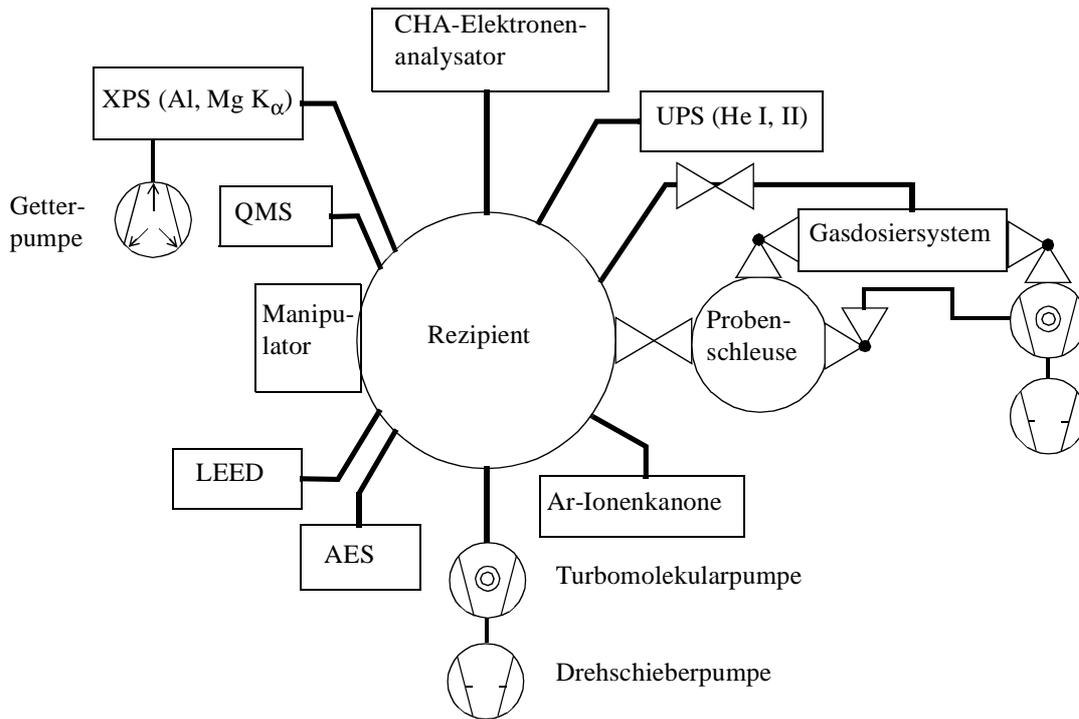


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der vorgefundenen Apparatur.

Analyse des Restgases und zur Lecksuche stand ein Quadrupolmassenfilter (QMS) (Balzers, QMG 112A) zur Verfügung. Die Probenreinigung erfolgt durch eine Argon-Ionenquelle (IQE 11/35). Dabei wurde der gesamte Rezipient mit dem Sputtergas (hier Argon) geflutet, weil während des Sputterns kein differentielles Pumpen möglich war. Es stellt sich ein Druck von  $3 \times 10^{-5}$  mbar ein. Weiterhin war die Dosierung gasförmiger Adsorbate über ein Gasdosiersystem möglich. Die Charakterisierung geordneter Oberflächen konnte mittels einer Zwei-Gitter-LEED-Optik durchgeführt werden. Es handelte sich um ein Front-View-LEED von VG. Als weitere Meßmethode stand die Photoelektronenspektroskopie zur Verfügung. Es bestand die Möglichkeit der Anregung mittels einer Elektronenkanone (LEG 31), die zur Augerspektroskopie benutzt wurde. Die für die XP-Spektroskopie verwendete Röntgenröhre wurde im Normalfall für Mg K $\alpha$ - mit 300 W und für Al K $\alpha$ -Anregung mit 400 W betrieben. Als dritte Methode stand die UP-Spektroskopie zur Verfügung. Dafür wurde eine Helium-Gasentladungslampe verwendet, die He I (21.2)- und He II (40.8 eV)-Anregungsstrahlung bereitstellt. Beim Analysator handelte es sich um einen Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) von

VG. Die zwei Halbkugelflächen überstreichen einen Winkel von  $150^\circ$ . Vor dem Eintritt der Elektronen in den Analysator müssen diese noch ein Linsensystem passieren, das die Elektronen innerhalb des Akzeptanzwinkels von  $\pm 12^\circ$  auf dem Eintrittsspalt abbildet.

## 2.2 Durchgeführte Modifikationen

Um die Probenpräparation und -analyse räumlich getrennt durchführen zu können, wurde beschlossen, die bestehende Apparatur durch eine Präparationskammer zu ergänzen. Als Randbedingung für die Erweiterung der bestehenden Apparatur sollte ein Probentransfer möglich sein.

Bevor die wichtigsten baulichen Maßnahmen, wie die Präparationskammer und der Probenhalter beschrieben werden, wird die modifizierte Apparatur als ganzes vorgestellt.

### 2.2.1 Beschreibung der modifizierten ESCA-Apparatur

Nach den Umbaumaßnahmen wurden aus der Analysenkammer alle Einbauten entfernt, die der Probenpräparation dienen und an die neu konstruierte Vakuumkammer montiert. Es verblieben der Analysator, die Röntgenröhre, die UV-Lampe und die Elektronenkanone, sowie die Pumpen. Der Basisdruck in der Analysenkammer beträgt  $2 \times 10^{-11}$  mbar.

Eine schematische Darstellung des umgebauten UHV-Systems wird in Abb. 2.2 gezeigt. An der Analysenkammer befindet sich, durch ein Plattenventil getrennt, die Präparationskammer. An dieser ist die Ar-Ionenkanone, das LEED, der Verdampfer, der Schwingquarz, das QMS und das Gaseinlaßsystem montiert. Des weiteren ist ein Manipulator mit dem Probenhalter, sowie eine Schleuse und ein für den Transfer notwendiger Wobblestick eingebaut. Der Präparationsraum wird mittels einer Turbopumpe (Balzers, TMU 521 P) und einer entsprechenden Vorpumpe evakuiert. Der erreichte Basisdruck beträgt  $1 \times 10^{-10}$  mbar. Zwischen den Turbopumpen und den jeweiligen Kammern befindet sich jeweils Plattenventile. Diese können in ein noch zu konstruierendes Interlocksystem integriert werden. Die Probenschleuse und das Gaseinlaßsystem sind mit einer Turbopumpe und einer Vorpumpe ausgestattet.

Der Manipulator kann mit einem Schrittmotor (Isel, MS160) in z-Richtung bewegt werden. Die Rotation um die z-Achse wird ebenso über einem Schrittmotor (Isel, MS300) gesteuert.

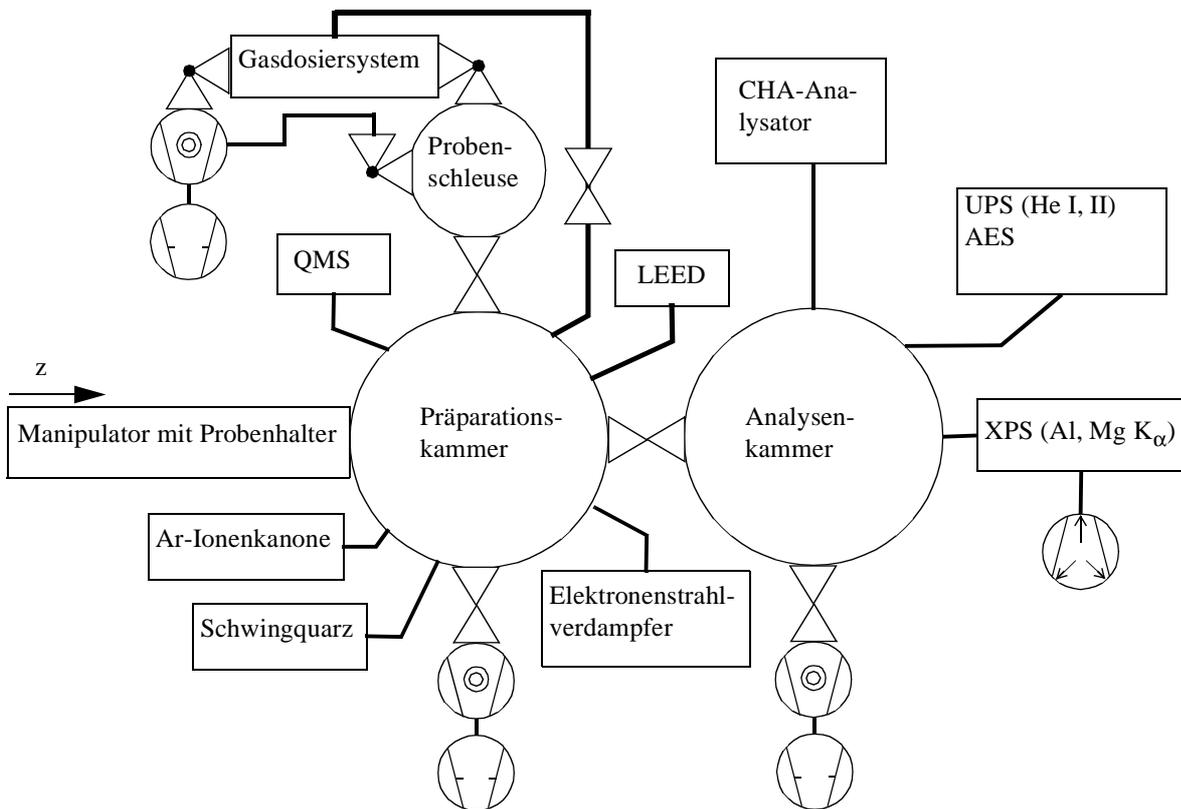


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der erweiterten UHV-Apparatur.

### 2.2.2 Konstruktion der Präparationskammer

Für die Planung der Präparationskammer ist berücksichtigt, daß der Manipulator einen maximalen Hub von 600 mm und eine Auslenkung in x- bzw. y-Richtung von  $\pm 25$  mm besitzt. Das innere Halterrohr hat einen Außendurchmesser von 32 und eine lichte Weite von 29 mm. Flansche für Einbauten wie LEED, Elektronenstrahlverdampfer, Ionenkanone und Fenster sind vorhanden. Dabei muß die geometrische Anordnung der unterschiedlichen Geräte zueinander und deren Spezifikation berücksichtigt werden. Eine Übersicht der neu entworfenen Präparationskammer bietet Abb. 2.3. Die Kammer hat eine Länge von 348 mm. Wird noch der Flansch und das Ventil in Richtung der Analysekammer berücksichtigt, so ergibt sich eine Distanz zwischen der vierten Präparationsebene und dem Zentrum der Analysatorkammer von 546 mm. Der Abstand zwischen den Präparationsebenen ist der Abb. 2.3 zu entnehmen. Der Durchmesser des Torsos beträgt 320 mm.

In Abb. 2.4 wird die zweite Arbeitsebene dargestellt. Um sicherzustellen, daß das LEED nicht

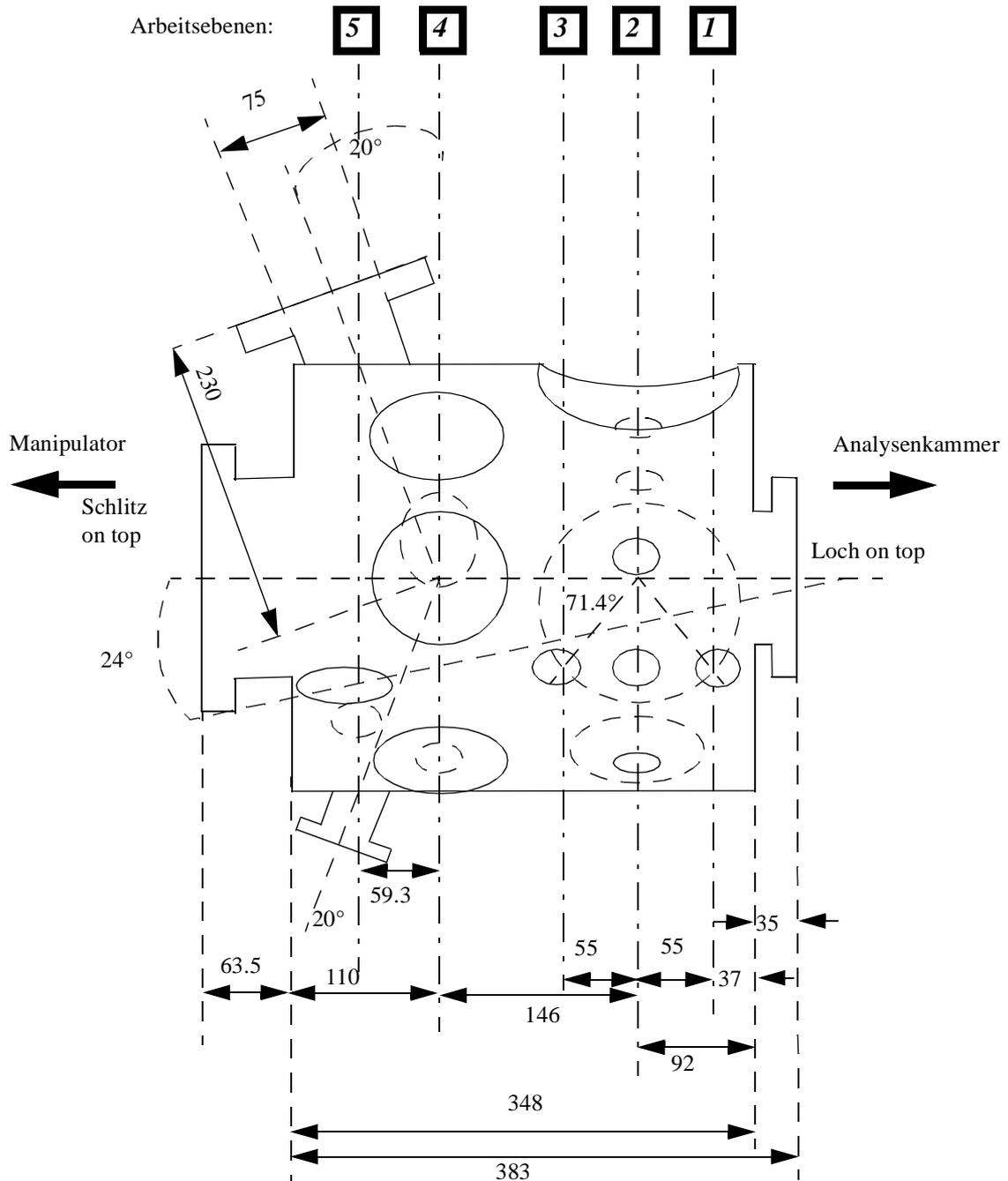


Abb. 2.3 Schematische Darstellung der Präparationskammer in Aufsicht; Die Konstruktionsebenen 1, 3 und 5 enthalten schräg angebrachte Flansche; in der Ebene 4 findet der Transfer statt; 2 ist die Präparations- und LEED-Ebene; im Tubus sind die Bohrungen für die Flansche eingezeichnet.

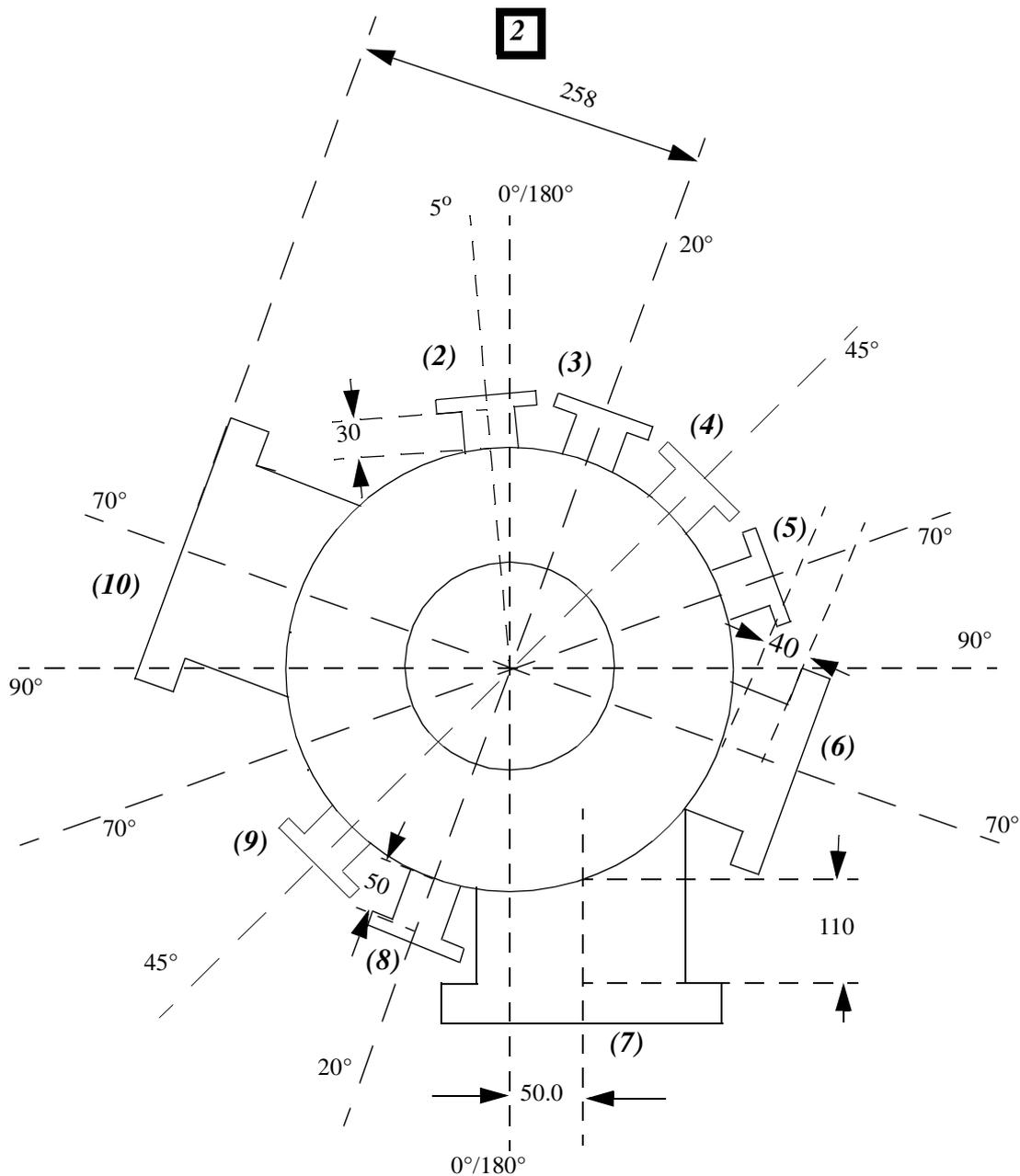


Abb. 2.4 Querschnitt der zweiten Präparationsebene.

bedampft bzw. die Probe nicht abgeschattet wird, beträgt der Winkel zwischen dem Verdampfer (3) und der LEED-Optik (10)  $90^\circ$ . Der Flanschabstand für das LEED (10) ist so gewählt, daß für den Manipulator die maximale Auslenkung in x- und y-Richtung verfügbar ist. Die Probe kann in den Fokus, der sich 23.5 mm vor der Gitteroptik befindetet, positioniert werden.

Der Flanschabstand des Dreifachelektronenstrahlverdampfers (3) zum Zentrum der Kammer beträgt nach der Spezifikation des Herstellers (Omicron) 254 mm. Weiterhin liegt ein Fenster (6) gegenüber dem Front-View LEED. Zum Einbau eines Schwingquarzes (8) ist gegenüber dem Verdampfer ein Flansch vorhanden.

Die anderen Präparationsebenen (1, 3, 4, 5) werden hier nicht dargestellt, weil bei deren Konstruktion die Spezifikation von Einbaukomponenten nur indirekt relevant sind. Sie werden im Anhang B aufgeführt.

### 2.2.3 Konstruktion des Probenhalters

Neben der Bedingung eines Probentransfers ist eine azimutale Rotation sowie die Erwärmung und Kühlung der Probe zwischen ca. 90 und 1500K möglich. Weiterhin befindet sich die Probenoberfläche in der Rotationsachse des Manipulators.

Die Seiten- und Vorderansicht des Probenhalters sind in Abb. 2.5 und 2.6 dargestellt. Auf einem Kupferteller, der an einem Silberstab rotierbar angebracht wird, sind elektrisch isoliert zwei Kupferbacken montiert. An diesen sind noch die Federhalterungen befestigt. Die Probenheizung und deren Anschlüsse sind über Macorhalterungen an den Kupferbacken festgemacht. Der eigentliche Probenteller wird auf die Kupferbacken geschoben und mit Federn angepreßt. Damit soll ein möglichst guter thermischer Kontakt zur Kühlung erreicht werden. Die Heizwendel befindet sich unterhalb des Probentellers zwischen den beiden Kupferbacken und ist von der Probe elektrisch isoliert. Das Heizen der Probe erfolgt über Elektronenstoßheizung, bei der es möglich ist, entweder die Probe oder die Heizwendel auf Potential zu legen. Die elektrische Isolierung der Probe vom Manipulator wird durch eine Saphirscheibe sichergestellt. Um eine möglichst effektive Kühlleistung zu erhalten, besteht die Basis des Halters aus Silber und alle Aufbauten sind aus Kupfer. Die Planung des Kryostaten erfolgte in enger Anlehnung an bereits vorhandenen Plänen [8] und wird hier nicht näher beschrieben. Die azimutale Rotation wird über einen Schneckenantrieb realisiert, der mittels einer Drehdurchführung bedient wird. Bei der Konstruktion des Antriebs wurde auf eine kompakte Bauweise geachtet. Dies soll eine möglichst geringe Abschattung des LEED-Bildes gewährleisten.

Der Transfer erfolgt durch Übergabe des Probentellers an den Probenhalter mittels eines Wobblesticks. Dabei wurde darauf verzichtet, Zuleitungen wie das Thermoelement oder die Erdung vom Probenteller auf den Halter zu übergeben. Stattdessen wird die Erdung direkt am

Halter angebracht. Ein Thermoelement (1) wird mittels eines federnden Ankers, der am Probenhalter elektrisch isoliert montiert ist, auf eine Klemme des Probentellers gepreßt. Ein zweites Thermoelement (2) befindet sich neben der Heizwendel und liegt auf dem gleichen Potential wie die Probe. Ein weiteres kann zur Temperatureichung fest an den Probenteller montiert werden. Eine detaillierte Darstellung der einzelnen Komponenten ist im Anhang C zu finden.

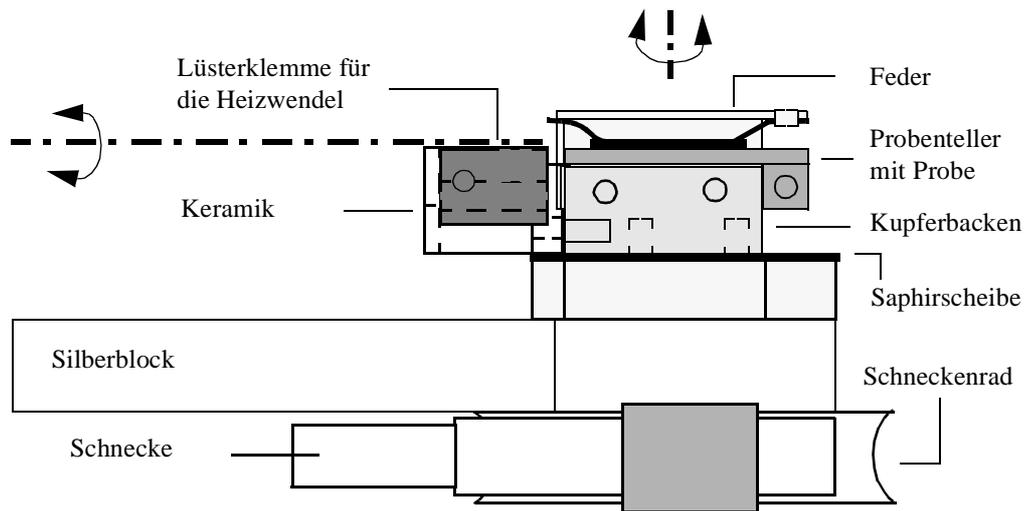


Abb. 2.5 Seitenansicht des Probenhalters.

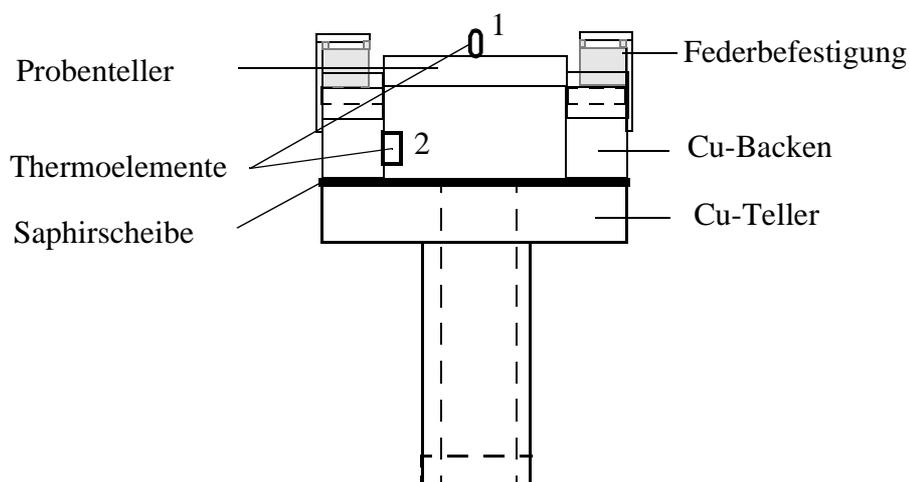


Abb. 2.6 Vorderansicht des Probenhalters.

### 2.2.4 Temperatureichung des neuen Probenhalters

Die Temperaturen an den Thermoelementen 1 und 2 (siehe Abb. 2.6) wurden mit Referenzwerten eines Thermoelements verglichen, das direkt auf einem Tantalblech gepunktet war. Das Blech wurde statt der zu untersuchenden Probe eingebaut. Die Referenzwerte geben also die an der Probe herrschende Temperatur an und können mit den Werten verglichen werden, die am Halter gemessen werden. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur vor der Meßwert-erfassung konstant blieb.

In Abb. 2.7 ist die Referenztemperatur ( $T_{\text{Referenz}}$ ) in Abhängigkeit von den an den verschiedenen Thermoelementen 1 und 2 gemessenen Temperaturen aufgetragen. Bei der Messung wurde

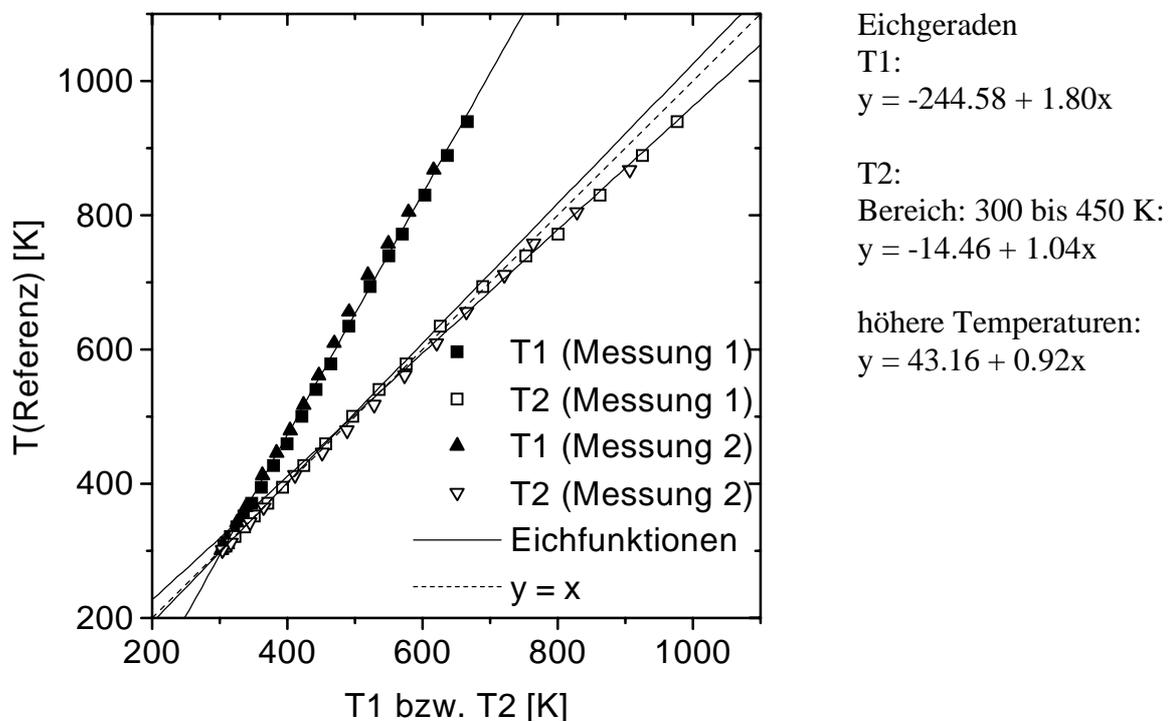


Abb. 2.7 Temperatureichung im Bereich 300 bis 950 K mit Strahlungsheizung ohne Kühlung des Probenhalters.

die Heizleistung durch Variation des Filamentstroms verändert. Die Probe wurde geerdet, d. h. die Heizung wurde im Strahlungsmodus betrieben. Die gestrichelte Linie ist die Quadrantenhalbierende und zeigt den idealen Fall des Verlaufs der Meßwerte. Im Temperaturfenster zwischen 300 und 950 K ist die Abweichung der am Thermoelement 2 (T2) gemessenen

Temperaturen zum Idealverhalten deutlich geringer als die am Thermoelement 1 ( $T_1$ ) ermittelte. Die Temperaturen von  $T_1$  können gut mit einer Geraden angepaßt werden. Bei den Meßwerten von  $T_2$  gelingt dies nicht mit hinreichender Genauigkeit, deshalb wird eine Gerade für den Bereich von 300 bis 450 K und eine weitere für höhere Temperaturen verwendet. Die jeweiligen Geradengleichungen sind in Abb. 2.7 angegeben.

In analoger Weise wurde die Temperatur an den verschiedenen Meßpunkten beim Kühlen ermittelt. Die Abb. 2.8 (a) zeigt den Temperaturverlauf beim Kühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff. Daraus kann entnommen werden, daß nach 30min eine Temperatur ( $T_{\text{Referenz}}$ ) von ca. 120 K erreicht wird. Nach längerem Warten (100 min) kann bis zu einer Temperatur von ca. 110 K gekühlt werden. Wird die Referenztemperatur gegen  $T_1$  bzw.  $T_2$  aufgetragen, kann wieder eine Kalibrierung vorgenommen werden, wie in Abb. 2.8 (b) gezeigt. Daraus ist zu erkennen, daß der Verlauf von  $T_1$  dem idealen Verlauf nahe kommt. Die ermittelte Eichgerade ist in Abb. 2.8 (b) angegeben. Für  $T_2$  kann eine gute lineare Anpassung nur für den Temperaturbereich von ca. 100 bis 300 K durchgeführt werden. Ist  $T_2$  kleiner als 100 K läuft die Temperatur gegen einen Grenzwert von ca. 90 K, während die Referenztemperatur von ca. 140 K kommend auf 110 K fällt.

Wird die Probe mit der Strahlungsheizung bei gleichzeitiger Kühlung des Halters erwärmt, ergeben sich die in Abb. 2.8 (c) dargestellten Beziehungen zwischen  $T_1$  bzw.  $T_2$  und  $T_{\text{Referenz}}$ . Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß es für den gesamten gemessenen Temperaturbereich einen linearen Zusammenhang zwischen  $T_1$  und  $T_{\text{Referenz}}$  gibt. Die Differenz zwischen  $T_1$  und  $T_{\text{Referenz}}$  beträgt jedoch bei hohen Temperaturen bis zu 55%. Die Meßwerte von  $T_2$  liegen wesentlich näher an der tatsächlichen Oberflächentemperatur. Allerdings ist eine akzeptable lineare Anpassung für  $T_2$  nur im Bereich von 300 bis 600 K möglich. In diesem Temperaturbereich zeigt  $T_1$  die größte Unsicherheit. Aus dem Graphen ist zu entnehmen, daß  $T_2$  bei höheren Temperaturen (300 bis 600 K) nahezu parallel zur Referenztemperatur verläuft.  $T_2$  ist jedoch um ca. 75 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

Ein Vergleich von Abb. 2.7 mit 2.8 (c) zeigt, daß beim Heizen ohne Kühlung des Probenhalters die Referenztemperatur durch  $T_2$  gut getroffen wird. Bei gleichzeitiger Kühlung ist keines der Thermoelemente in hinreichend guter Übereinstimmung mit  $T_{\text{Referenz}}$ . Hier zeigt sich die Einstellung eines Temperaturgradienten. Die Kühlung der Probe erfolgt über die Kontaktfläche des Probenhalters zum Probenhalter, während die Thermoelemente beide am Probenhalter fest

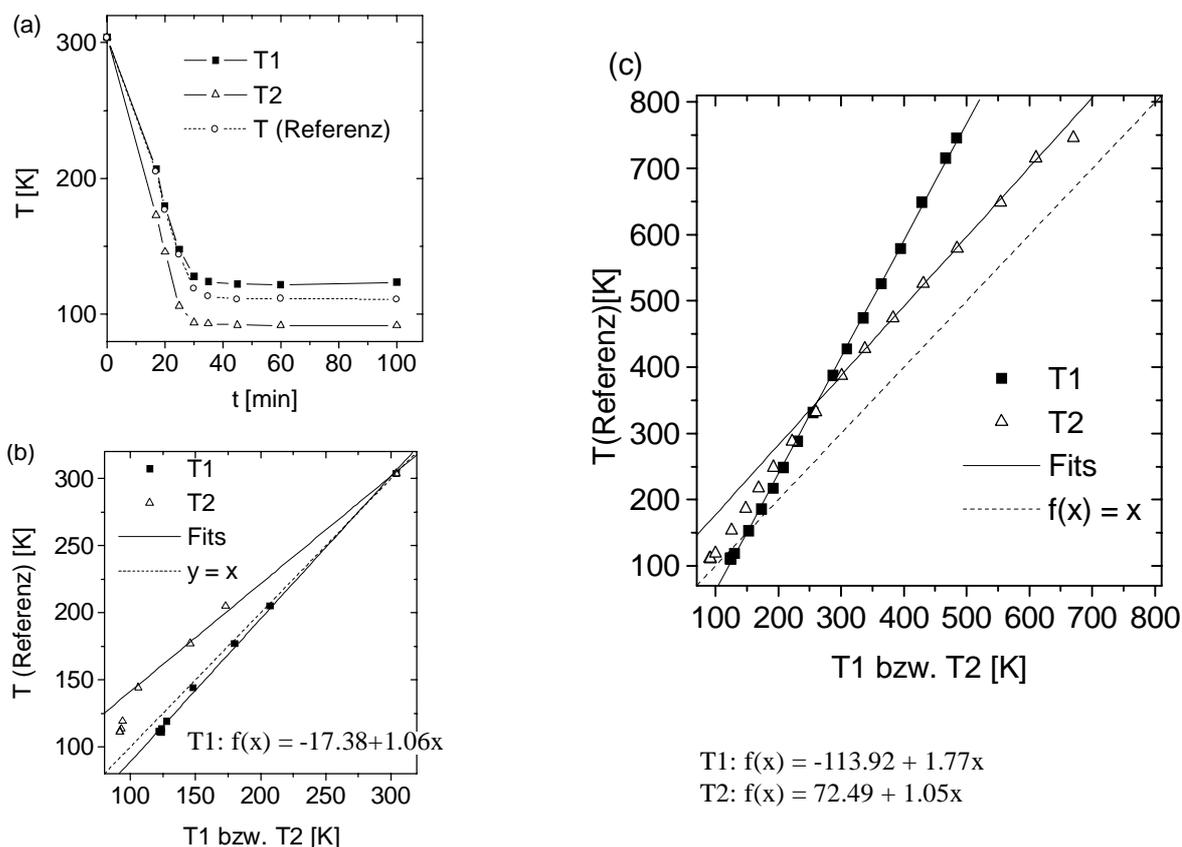


Abb. 2.8 (a) und (b) zeigen das Abkühlverhalten; (c) Heizcharakteristik bei gleichzeitiger Kühlung des Probenhalters.

montiert sind und somit effektiver gekühlt werden. Die Strahlungsheizung beeinflusst die Temperatur der Thermoelemente 1 und 2 unterschiedlich. Der Meßpunkt 2 wird direkt von der Heizwendel angestrahlt. Daraus resultiert, daß die Meßkurve bei höheren Temperaturen parallel zur Referenztemperatur verläuft. Das Thermoelement 1 wird über den Probenhalter durch dessen thermische Leitfähigkeit erwärmt. Somit ist das Verhalten von T1 durch den indirekten Einfluß der Heizung gekennzeichnet. Um die Proben temperatur zu bestimmen, müssen beide Meßwerte entsprechend den in Abb. 2.8 (c) angegebenen Gleichungen ermittelt werden.

### 2.2.5 Ausbau des QMS zu einem TPD-Spektrometer

Das vorhandene Quadrupolmassenspektrometer (QMS) wurde zu einem System ausgebaut, mit dem sich temperaturprogrammierte Desorptionsspektren (TPD-Spektren) aufnehmen lassen. Eine allgemeine Übersicht der Steuerprozesse und des Datenflusses bietet Abb. 2.9.

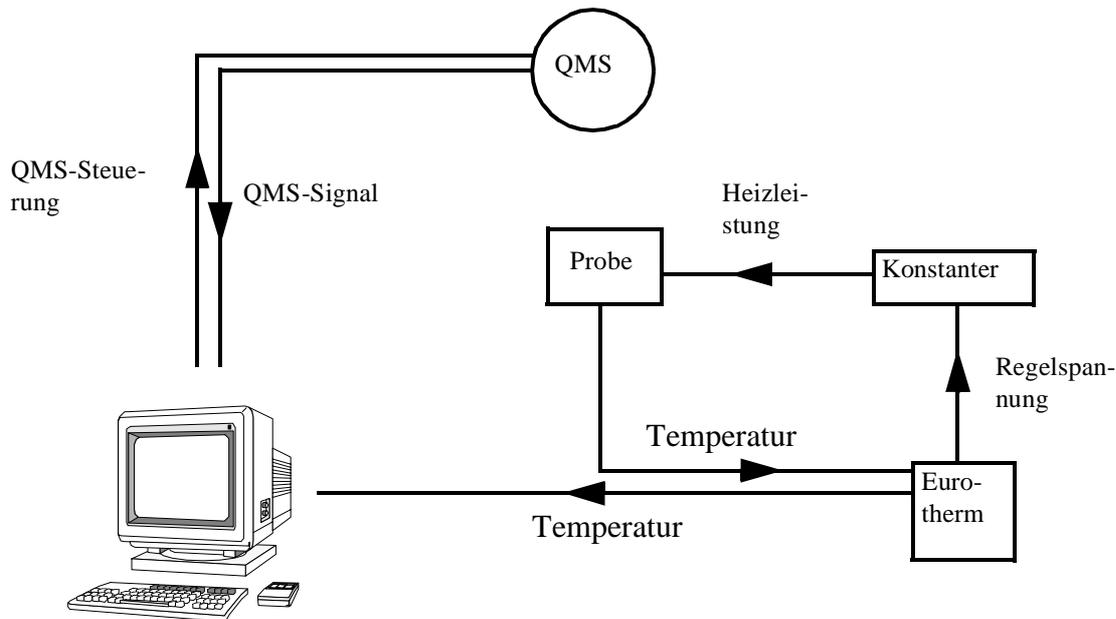


Abb. 2.9 Schematisches Schaltbild zur Aufnahme von TPD-Spektren.

Das QMS ist mit einem differentiell gepumpten Ansatzrohr aus Quarzglas (sog. Feulner-Kappe [9]) ausgerüstet. Durch einen z-Hub ist es möglich die Öffnung des Glasrohrs auf die Probenoberfläche zu positionieren, um möglichst nur desorbierendes Gas von der Probe zu detektieren.

Zur Programmierung der Heizrampen und zur Temperaturregelung wird ein Eurotherm (818P) verwendet. Dessen Ausgangsspannung (0 bis 10 V) regelt den Filamentstrom der Elektronenstoßheizung über einen umgebauten Konstanter. Um den herkömmlichen Gebrauch des Konstanters zu gewährleisten ist ein Umschalten zwischen einem externen und internen Steuersignal möglich.

Das QMS wird über eine IO-, eine AD und eine DA-Karte mittels eines Computers gesteuert. Als Grundlage für das TPD-Programm wurde ein schon vorhandenes Pascal-Programm zur QMS-Steuerung modifiziert. Die Kommunikation mit dem Massenspektrometer wird über die IO-Karte und der Datenaustausch über einen Kanal der AD-Karte abgewickelt. Der Meßbereich (Gain) und der Nachverstärkungsfaktor (Range) des QMS müssen programmtechnisch so gewählt werden, daß die Signalintensität keine Sättigung der Ausgangsspannung bewirkt. In Abb. 2.10 sind die von der AD-Karte eingelesenen Intensitäten verschiedener Massen in

Abhängigkeit von der dosierten Argonmenge dargestellt. Um den Verlauf der Dosierung zu verfolgen wurden als Massen  $m/e = 20$  ( $\text{Ar}^{2+}$ ) bzw.  $40$  ( $\text{Ar}^+$ ) detektiert. Durch das idealerweise konstante Verhältnis von  $\text{Ar}^+$  zu  $\text{Ar}^{2+}$  kann auch ein eventuelles Übersprechen der Kanäle oder Fehler beim Aufnehmen geringerer Intensitäten erkannt werden. Weiterhin wurde die Masse  $m/e = 28$  ( $\text{CO}^+$ ) gewählt, an der der Verlauf des CO-Hintergrunddrucks verfolgt werden kann. Als viertes Signal wurde  $m/e = 50$  gemessen, dieses ist das Untergrundsignal bzw. die Nulllinie.

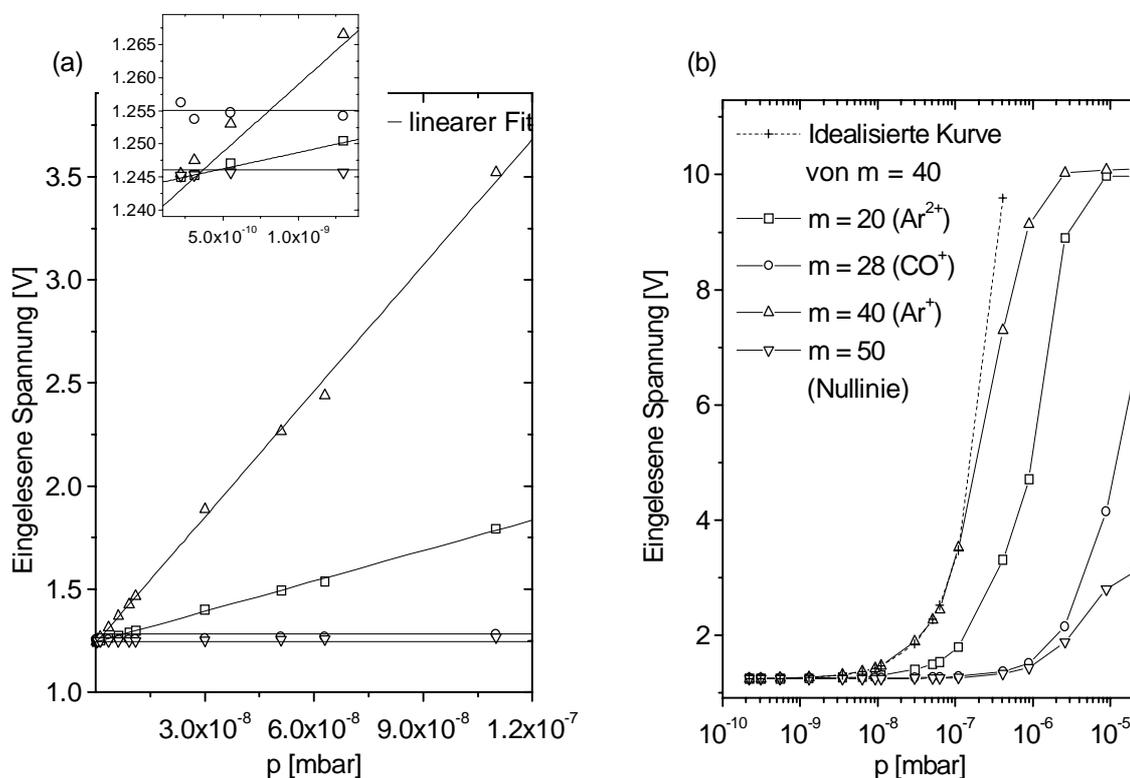


Abb. 2.10 Intensität bezogen auf den gemessenen Gesamtdruck bei unterschiedlicher Argondosierung Gain = 1; Range = 1; (a) lineare Auftragung des Drucks von  $2.2 \times 10^{-10}$  bis  $1 \times 10^{-7}$  mbar, der Druck um  $5 \times 10^{-10}$  mbar ist als Inset vergrößert eingefügt; (b) halblogarithmische Darstellung des Druckbereichs von  $2.2 \times 10^{-10}$  bis  $2 \times 10^{-5}$  mbar.

In Abb. 2.10 (a) ist der niedrige Druckbereich von ca.  $3 \times 10^{-10}$  bis  $1.1 \times 10^{-7}$  mbar dargestellt. Der Bereich um  $5 \times 10^{-10}$  mbar ist als Inset vergrößert abgebildet. Aus den Kurven ist zu erkennen, daß wie erwartet eine lineare Abhängigkeit zwischen der Intensität und dem Druck besteht. Die lineare Anpassung ist auch für den Druckbereich von ca.  $3 \times 10^{-10}$  bis  $1.2 \times 10^{-7}$  mbar noch in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, wie in der Abb. 2.10 (a) und in der Ausschnittsvergrößerung zu erkennen ist. Wird ein größerer Druckbereich

dargestellt, wie in Abb. 2.10 (b) gezeigt, so kann eine Sättigung der Intensität beobachtet werden. Darüber hinaus kann bei höheren Drücken (ab  $1 \times 10^{-6}$  mbar) ein Ansteigen des CO-Hintergrundsignals und der Nulllinie beobachtet werden. Beide Effekte werden der Sättigung der Ausgabespannung (0 bis 1 0V) zugeschrieben. Zum Vergleich wurde ein idealisierter Kurvenverlauf aus dem Fit der  $\text{Ar}^+$ -Meßpunkte in Abb. 2.10 (b) als gestrichelte Linie dargestellt. Sie zeigt, daß mit diesen QMS-Verstärkereinstellungen eine hinreichende Genauigkeit nur bis zu einem Druck von ca.  $1 \times 10^{-7}$  mbar sichergestellt ist.

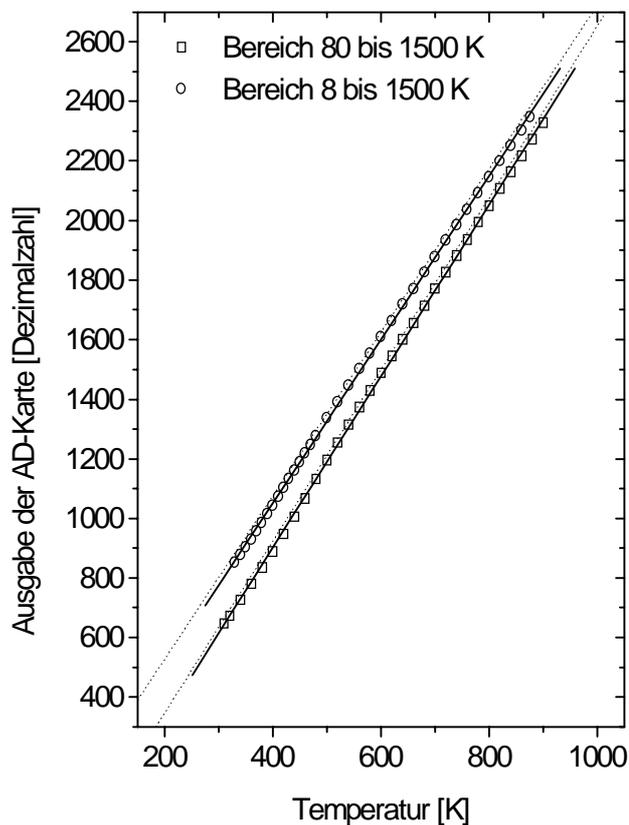
Auf der Basis weiterer analoger Messungen zur Charakterisierung des QMS mit anderen Gain und Range Einstellungen, wurden im relevanten Meßbereiche die unterschiedlichen Verstärkerparameter in Tab. 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1: Meßbereich bei verschiedenen QMS-Einstellungen**

<i>Einstellungen</i>	<i>Druckbereich [mbar]</i>
Gain = 0 Range = 0	$1 \times 10^{-6}$ bis $1.2 \times 10^{-4}$
Gain = 1 Range = 1	$3 \times 10^{-10}$ bis $1.1 \times 10^{-7}$
Gain = 2 Range = 1	$1 \times 10^{-10}$ bis $2 \times 10^{-8}$

Zeitgleich mit dem Auslesen des QMS-Signals wird der Zeitpunkt der Datenermittlung festgestellt und die Temperatur vom Eurotherm über die AD-Karte abgefragt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Eurotherm eine Ausgangsspannung von 0 bis 10 V hat und das dazugehörige Temperaturfenster über Parameter einstellbar ist. Je nach Wahl des Temperaturbereichs werden unterschiedliche Eichgeraden (Abb. 2.11) erhalten.

Die bei linearer Spannungsausgabe erwartete Gerade folgt den Meßpunkte. Dies erlaubt die Implementation einer allgemeinen Funktion zur Umrechnung der Spannungswerte in Temperaturen. Der Fehler beträgt bei einem eingestellten Temperaturfenster von 80 bis 1500 K im gemessenen Bereich (310 bis 900 K) bis ca. 2.5%. Für eine genauere Temperaturermittlung muß allerdings für jedes Temperaturfenster eine eigene Eichgerade aufgestellt werden. Die Auflösung der AD-Karte beträgt 2.44 mV pro bit. Daraus resultiert eine Auflösung von ca. 0.35 K pro bit bei einem Meßbereich von 80 bis 1500K.



Bereich: 8 bis 1500 K:

Lineare Anpassung:

$$y = mx + a$$

$$m = 2.751; a = - 50.51$$

erwartete Gerade (gepunktete Linie)

$$m = 2.745; a = - 21.96$$

Bereich: 80 bis 1500 K:

Lineare Anpassung:

$$m = 2.877; a = - 248.51$$

erwartete Gerade (gepunktete Linie)

$$m = 2.884; a = - 230.70$$

Abb. 2.11 Korrelation der Ausgangsspannung des Eurotherms mit der angezeigten Temperatur bei unterschiedlichen Temperaturfenstern am Eurotherm.

Für TPD-Messungen sollen idealerweise lineare Temperaturrampen gefahren werden [10]. In Abb. 2.12 sind für verschiedene Heizraten die am Eurotherm angezeigte Temperatur gegen die Zeit aufgetragen. Eine Analyse der Kurven ergibt, daß die Abweichung von der idealen Steigung maximal 0.8% beträgt. Dies spricht für eine gute Regelung der Heizleistung durch das Eurotherm. Bei eingekühltem Manipulator und hoher Heizrate (Abb. 2.12 (b)) ist es möglich, daß zu Beginn der Temperaturrampe leichte Überschwinger auftreten, was aber durch geschickte Wahl der Regelparameter am Eurothermregler vermieden werden kann. Um die Linearität der Heizrate über einen großen Temperaturbereich zu gewährleisten, muß darauf geachtet werden, daß die Leistungsbegrenzung des Konstanters entsprechend großzügig gewählt wird. Eine hohe zulässige Maximalleistung begünstigt allerdings wieder Überschwinger zu Beginn des Experiments.

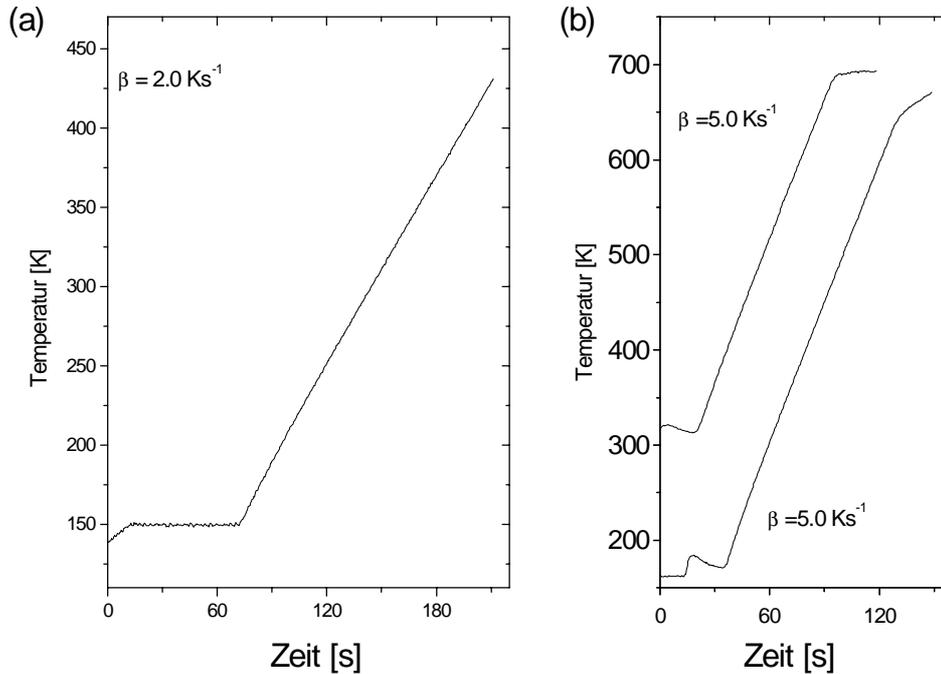


Abb. 2.12 Temperaturverlauf der TPD-Steuerung bei verschiedenen Heizraten; (a)  $\beta = 2.0 \text{ Ks}^{-1}$  und (b)  $\beta = 5.0 \text{ Ks}^{-1}$ .

### 2.3 UHV-System für winkelabhängige Messungen bei BESSY I

Es handelt sich um eine UHV-Apparatur, die uns von der Arbeitsgruppe Menzel aus München für Messungen bei BESSY I an der Beamline TGM 1 zur Verfügung gestellt wurde. Sie besteht aus einer Präparations- und Analysenkammer, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt sind. Im wesentlichen ist die Anordnung schon in [11] beschrieben. Baulich wurden keine Modifikationen vorgenommen, so daß hier nur kurz auf den Analysator eingegangen wird, dessen Prinzip in Abb. 2.13 dargestellt ist.

Mit dem Detektor ist es möglich, Elektronen gleichzeitig energie- und winkelaufgelöst nachzuweisen. Die Energieauflösung wird durch eine energiedispersive Elektronenoptik erreicht, die den Eintrittsspalt  $S'$  auf den Austrittsspalt  $S''$  abbildet. Ein Linsensystem fokussiert die Elektronen von  $S''$  auf einen Widerstandsstreifen, wobei die Winkelinformation weiterhin erhalten bleibt. Die auftreffenden Ladungsträger fließen nach beiden Seiten ab und können mittels einer Dividierelektronik verglichen werden. Die Anordnung erlaubt es, eine Polarwinkelverteilung der Photoelektronen von  $-10^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$  relativ zur Probennormalen simultan zu erfassen. Der

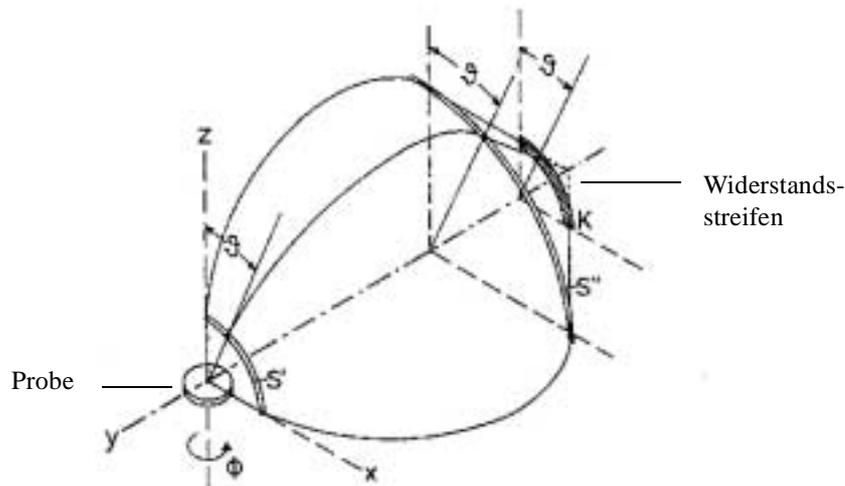


Abb. 2.13 Schematische Darstellung des Detektors mit unterschiedlichen Trajektorien der Photoelektronen (nach [11]).

azimutale Akzeptanzwinkel ( $\Phi$ ) beträgt  $3^\circ$ , der polare ( $\vartheta$ ) ca.  $2^\circ$ . Die kombinierte Energieauflösung von Analysator und Monochromator beträgt bei den hier beschriebenen Messungen ca. 400 meV.

## 2.4 UHV-System für hochaufgelöste Messungen bei BESSY II

In diesem Kapitel wird kurz auf den Aufbau einer UHV-Apparatur [12] eingegangen, mit der Messungen bei BESSY II an der Beamline U 125-1/PGM durchgeführt wurden. Das System wurde uns von der Arbeitsgruppe Manzke im Rahmen des BMBF Verbunds 5 zur Verfügung gestellt. Eine eigens konstruierte Präparationskammer und ein Probenhalter ergänzten die Anordnung. Im weiteren werden nur die wichtigsten Eigenschaften der Kammer beschrieben.

Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.14 zu sehen. An der Hauptkammer ist eine Probenchleuse mit einem Transfersystem angebracht. Ein Manipulator ermöglicht es die Probe von der Transferebene zur Meßebe zu bringen. Der Analysator (Omicron-AR 65) ist schwenkbar innerhalb der Kammer angebracht, so daß Elektronen unter verschiedensten Emissionswinkeln detektiert werden können. Der berechnete Akzeptanzwinkel liegt bei  $\pm 1^\circ$ . Die Energieauflösung für den Monochromator und dem Elektronenspektrometer beträgt bei den hier durchgeführten Messungen 150 meV. Zusätzlich ist noch ein LEED eingebaut. Der Basis-

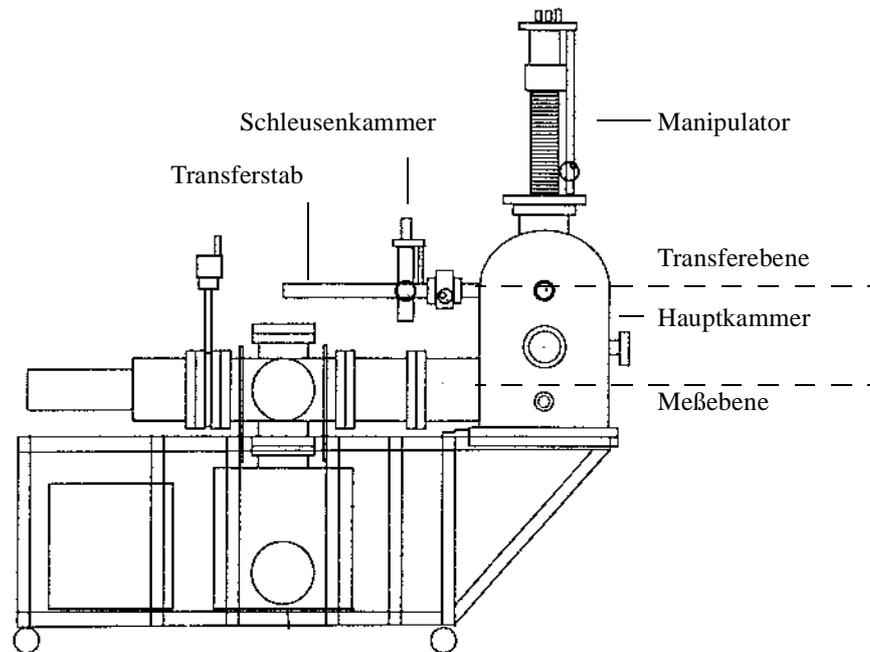


Abb. 2.14 Grundaufbau der Apparatur die für hochauflösende Messungen bei BESSY II verwendet wurde (nach [12]).

druck der Hauptkammer betrug während den Messungen  $7 \times 10^{-10}$  mbar. Zur Probenpräparation wurde eine eigene Kammer entworfen, die zwischen der Probenschleuse und der Hauptkammer eingefügt wurde. An ihr sind die Einbauten, wie Manipulator, Schwingquarz, Verdampfer und Elektronenstoßheizung angebracht. Die Kammer ist mit einer eigenen Turbopumpe ausgestattet, die einen Druck von ca.  $7 \times 10^{-10}$  mbar gewährleistet. Sie ist in den Abbildungen 2.15 und 2.16 in der Aufsicht bzw. der Seitenansicht skizziert. Die Anordnung der Einbauten ist der Abb. 2.15 zu entnehmen. Hervorzuheben ist, daß der Schwingquarz im rechten Winkel zum Dreifachverdampfer steht. Dessen Fokus liegt im Zentrum der Kammer. Zu beachten war weiterhin, daß dieser Flansch genug Raum bietet um den Shutter am Verdampfer zu öffnen. Aus diesem Grund handelt es sich nicht um ein Rohr mit 38 mm Durchmesser, sondern um eines mit ca. 64 mm. Wie aus Abb. 2.15 hervorgeht, liegt die Präparationsebene auf der Transferhöhe. Dies erspart es, die Probe von einer Ebene zur anderen zu verschieben. Jede erforderliche Position kann durch einfaches Rotieren des Manipulators angefahren werden. Zwei Fensterflansche (Abb. 2.16), sind im Winkel von  $\pm 45^\circ$  zur Präparationsebene angeordnet.

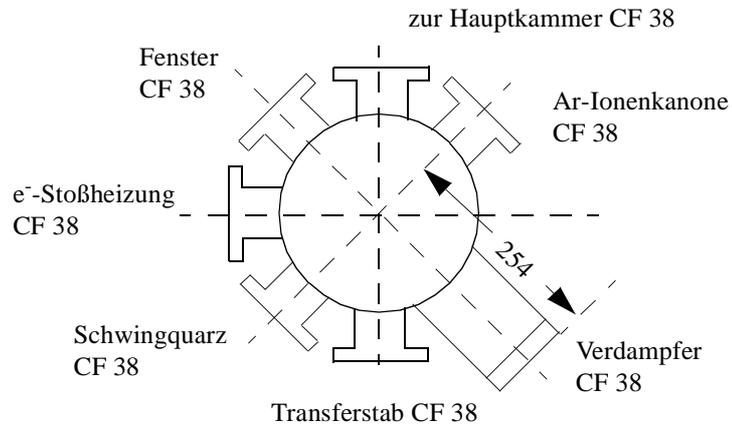


Abb. 2.15 Aufsicht der Präparationsebene.

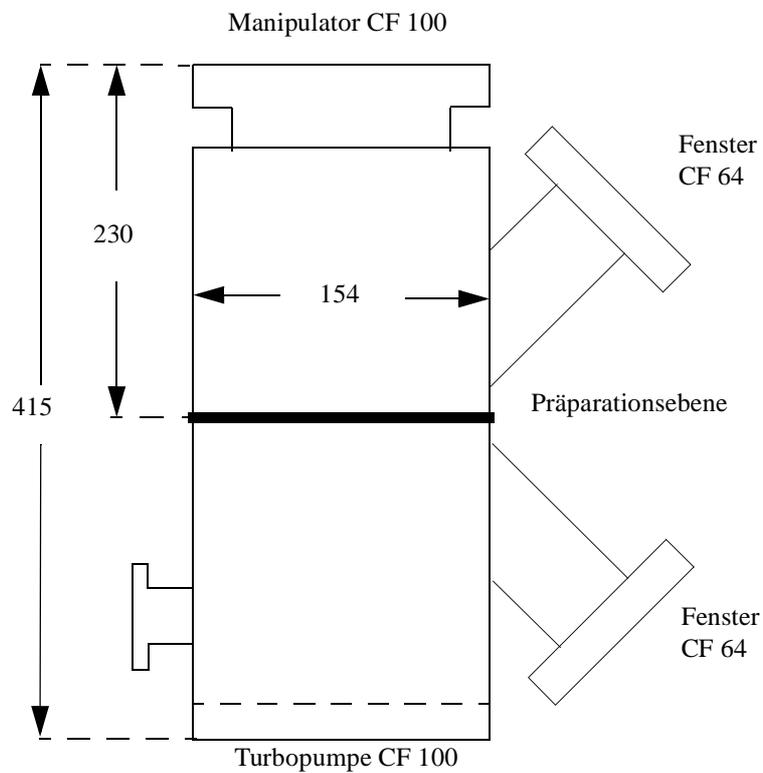
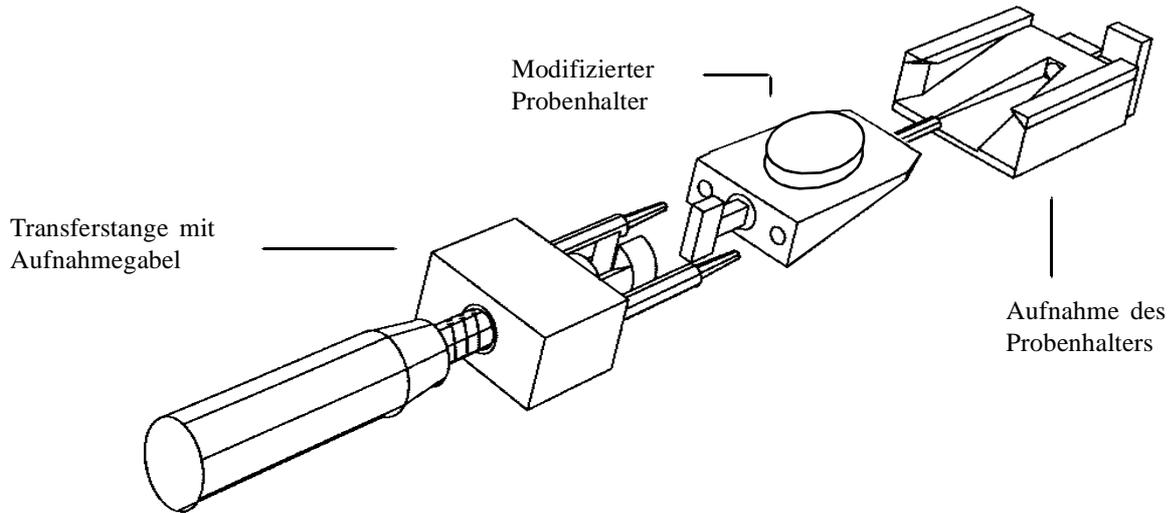


Abb. 2.16 Seitenansicht der Präparationskammer.

Die Probe ist an einem speziellen Halter befestigt. Abb. 2.17 zeigt die Anordnung der Probenübergabe. Der Aufbau des Probenhalters wurde modifiziert. Auf die keilförmige Grundplatte ist ein runder Aufsatz mit Schraubengewinde angebracht. Auf diesem kann die Probe mittels



*Abb. 2.17 System zum Probentransfer bestehend aus Transferstange mit Gabel, Probenhalter und Aufnahme des Probenhalters.*

einer Überwurfmutter aus Tantal montiert werden. Ein Thermoelement kann nicht direkt an der Probe angebracht werden. Es ist keine Übergabe von Kontakten an die Aufnahme des Halters vorgesehen. Sowohl die Temperaturmessung, wie auch die Erdung kann nur indirekt über die Probenaufnahme erfolgen.

## 3 Physikalische Grundlagen

Zum Verständnis der durchgeführten Messungen wird kurz auf die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie (PES) und deren quantitative Auswertung, sowie der Beugung langsamer Elektronen (LEED) eingegangen. Daran schließt sich eine Beschreibung der Funktionen an, die zur Analyse der XP-Spektren verwendet wurden. Es wird noch kurz auf die Methodik beim Anpassen von Spektren eingegangen. Abschließend wird epitaktisches und polykristallines Wachstum vergleichend gegenübergestellt.

### 3.1 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine oberflächensensitive Meßmethode (siehe auch Abb. 3.4). Durch Anregung mit Photonen werden Elektronen in Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Liegt die Energie des Photons im UV-Bereich (10 bis 100 eV) wird von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) gesprochen, liegt sie im Röntgenbereich ( $>100$  eV), von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) [13]. Als Laboranregungsquelle im hochenergetischen Bereich dienen meist Röntgenröhren mit Mg- oder Al-Anoden, deren  $K_{\alpha}$ -Strahlung eine Energie von 1253.6 bzw. 1486.6 eV besitzt. Im niederenergetischen Bereich sind He-Gasentladungsröhren (He I: 21.2; He II: 40.8 eV) vorhanden [14]. Als Anregungsquelle mit durchstimmbarer Energie sowohl im nieder-, als auch im hochenergetischen Bereich steht Synchrotronstrahlung in Großforschungseinrichtungen zur Verfügung. Durch diese Photonen lassen sich Elektronen aus einer Festkörperoberfläche herauslösen. Die Analyse der kinetischen Energie und des Austrittswinkels der Photoelektronen ermöglichen es, Aussagen über elektronische Zustände im Festkörper zu treffen. Bei Photonenenergien im XPS-Bereich zeigt das Spektrum der emittierten Elektronen ein Abbild der Zustandsdichte, wie in Abb. 3.1 dargestellt. Dort ist der Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie ( $h\nu$ ) und der Bindungsenergie ( $E_b$ ) illustriert. Die Struktur der Energieverteilung bzw. das  $I(E)$ -Spektrum entsteht durch die Emission von Elektronen aus den diskreten Rumpfniveaus und dem Valenzband.

Aus der kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ), der Anregungsenergie ( $h\nu$ ) und der Spektrometerraustrittsarbeit ( $\Phi_A$ ) läßt sich die Bindungsenergie der Elektronen eines bestimmten Energieniveaus

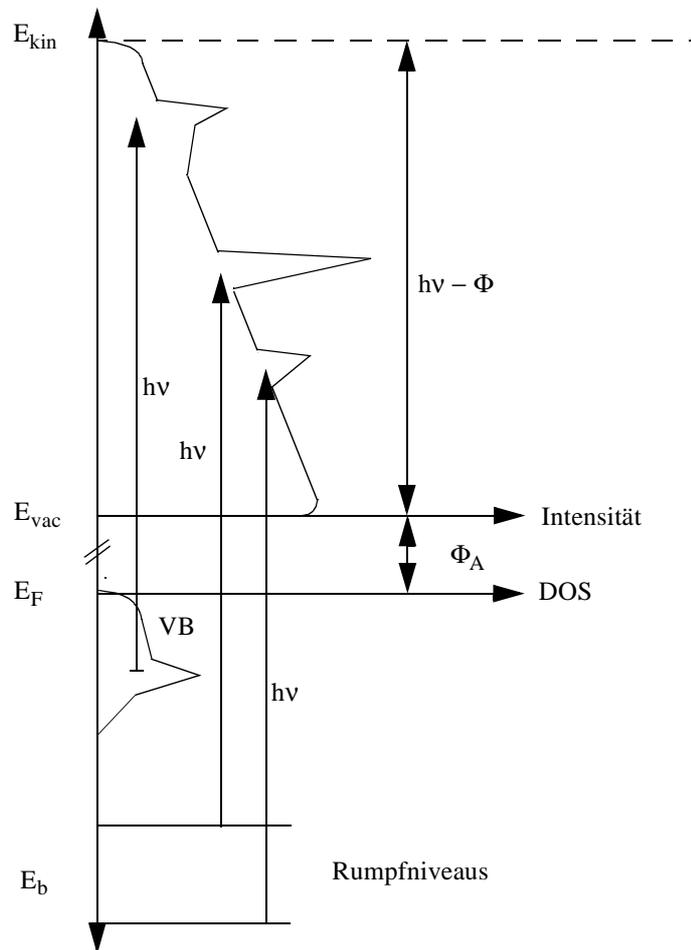


Abb. 3.1 Schematische Darstellung eines Photoemissionsspektrum, das durch die Emission von Photoelektronen aus dem Valenzband und aus diskreten Rumpfniveaus entsteht [15].

nach folgender Gleichung (1) bestimmen.

$$E_b = h\nu - E_{kin} - \Phi_A \quad (1)$$

Sie ist charakteristisch für einen bestimmten Zustand eines Elements unter Einbeziehung seiner chemischen Umgebung. Aus der chemischen Verschiebung der Peaks und einer eventuell auftretenden Satellitenstruktur (z. B. Shake up's) lassen sich Rückschlüsse auf den Oxidationszustand, die Elektronegativität und die Koordination der betrachteten Spezies ziehen [14 - 19].

Um weitere Informationen aus einem Spektrum zu erhalten, muß zunächst der Prozeß der Pho-

toemission genauer betrachtet werden. Ein einfaches Modell zur Beschreibung des Photoemissions-Prozesses ist das Drei-Stufen-Modell [13, 16]. Dabei wird die Photoemission in drei Teilschritte aufgeteilt. Als erstes wird ein Elektron innerhalb des Festkörpers angeregt, das im nächsten Schritt zur Oberfläche gelangt, um abschließend von dort aus ins Vakuum zu entweichen.

Die optische Anregung erfolgt unter Impuls- und Energieerhaltung. Der Wirkungsquerschnitt kann nach Gleichung (2) wie folgt beschrieben werden [15].

$$W(E, k) \propto P(E, k) \times T(E, k) \times D(E, k) \quad (2)$$

Wobei  $P(E, k)$  das Matrixelement für den Übergang vom Anfangs- in den Endzustand ist. Diesem können im allgemeinen die wesentlichen Merkmale der Energieverteilung der Elektronen einschließlich der Feinstruktur zugeschrieben werden.  $T(E, k)$  beschreibt den Transport des Elektrons zur Oberfläche. Nach der Anregung wird die Zahl der Elektronen, die die Phasengrenze ungestreut erreichen reduziert. Dabei lassen sich die Streuprozesse im wesentlichen auf Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zurückführen. Dieser Schritt ist für die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie verantwortlich, da die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen typischerweise zwischen 5 und 50 Å betragen (Abb. 3.4).  $D(E, k)$  beschreibt die Emission des Elektrons von der Oberfläche des Festkörpers. Der Term kann als Anteil der Elektronen aufgefaßt werden, deren kinetische Energie ausreicht, den Festkörper zu verlassen und die nicht ins Innere zurückreflektiert werden.

Die austretende Elektronenwelle wird an der Phasengrenze zwischen Oberfläche und Vakuum gebeugt. Wenn die Oberfläche glatt ist, bleibt die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  erhalten (Abb. 3.2). Die Energiedispersion entlang  $k_{\parallel}$  kann durch Detektion von Elektronen unter unterschiedlichen Winkeln bezüglich der Oberflächennormalen ermittelt werden. Die einfachste Methode geht davon aus, daß der Endzustand der eines freien Elektrons ist, das somit der Energie-Impuls-Beziehung (3) genügt.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3)$$

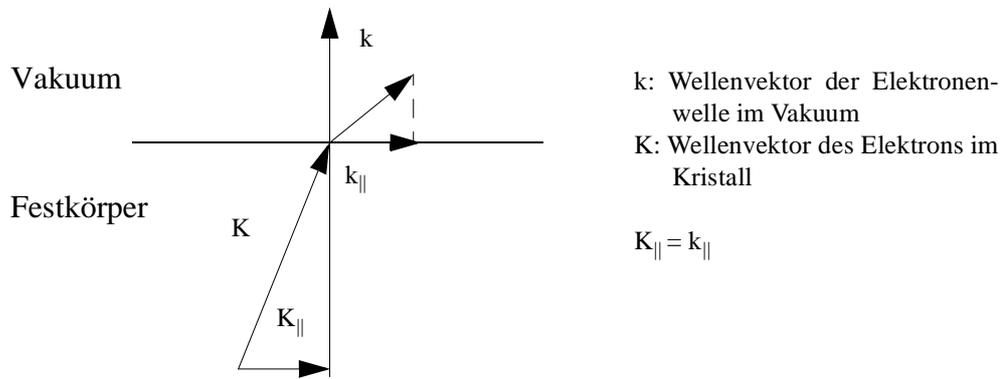


Abb. 3.2 Beziehung der Wellenvektoren an der Vakuum-Festkörper-Grenzfläche.

Für  $k_{\parallel}$  gilt dann Gleichung (4):

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \vartheta \quad (4)$$

Bei der Anwesenheit eines Gitterpotentials ist die optische Anregung in einen freien Endzustand nur eine Annahme. Je höher die Anregungsenergie, desto besser wird diese Annahme erfüllt, weil die Wirkung des Kristallpotentials auf das austretende Elektron schwächer wird. Gegen eine hohe Anregungsenergie spricht allerdings, daß die  $k$ -Auflösung sinkt. Dies ist aus Gleichung (5) ersichtlich.

$$\Delta k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cos(\vartheta) \Delta \vartheta \quad (5)$$

Sie zeigt, daß bei gegebenem Akzeptanzwinkel des Analysators  $\Delta \vartheta$  die  $k$ -Auflösung von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Bei hohen kinetischen Energien ist ein kleiner Akzeptanzwinkel erforderlich, um mit ähnlich guter Auflösung in  $k$  zu messen wie bei kleinen Energien. Ist  $\Delta k$  zu groß, wird über die gesamte Brillouinzone integriert und somit nur Zustandsdichte gemessen. Die experimentelle Bestimmung der Oberflächenbandstruktur mittels winkelaufgelöster UP-Spektroskopie (ARUPS) erfolgt deshalb mit Anregungsenergien unterhalb von 100 eV.

### 3.2 Quantitative Auswertung von XP-Spektren

Die Intensität  $I_i^k$  eines Photoemissionspeaks  $i$  des homogen verteilten Elements  $k$  ergibt sich aus Gleichung (6). Dabei wird von einer ebenen Probe  $X$  ausgegangen, deren Oberflächennormale einen definierten Winkel  $\vartheta$  zum Analysator einschließt [14].

$$I_i^k = A \times F \times \sigma_i^k \times T_i^k \times P_i^k \times \int_0^{\infty} N^k \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_i^k \times \cos \vartheta}\right) dz \quad (6)$$

Definition der Variablen:

- A: Instrumentenfunktion; sie ist abhängig von der analysierten Fläche und dem erfaßten Raumwinkel
- F: Intensität der anregenden Röntgenstrahlung (Photonenfluß)
- $\sigma$ : Anregungsquerschnitt für die Anregung eines Elektrons im Orbital  $i$  des Atoms  $k$  in Abhängigkeit der Primärenergie
- P: Asymmetriefaktor für die Anregung eines Elektrons im Orbital  $i$  eines Atoms  $k$  in Abhängigkeit der Primärenergie bei Verwendung von unpolarisiertem Röntgenlicht. P ist auch vom Winkel zwischen Anregungsquelle und Detektor abhängig.
- N: Teilchenzahldichte des Atoms  $k$
- $\lambda$ : Inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) eines Photoelektrons aus dem Orbital  $i$  eines Atoms  $k$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie des Elektrons.
- $\vartheta$ : Detektionswinkel des Elektrons
- T: Transmissionsfaktor; abhängig vom Analysator und der kinetischen Energie der Photoelektronen
- z: Betrachtete Schichtdicke

Da die Instrumentenfunktion schwer zu bestimmen ist, wird bei der quantitativen Analyse häufig auf Intensitätsverhältnisse zurückgegriffen. Dieses kann für zwei Signale  $i$  und  $j$  zweier gleichverteilter Elemente  $k$  und  $l$  nach Gl. (7) ermittelt werden.

$$\frac{I_i^k}{I_j^l} = \frac{\sigma_i^k \times P_i^k \times T_i^k \times N^k \times \lambda_i^k}{\sigma_j^l \times P_j^l \times T_j^l \times N^l \times \lambda_j^l} \quad (7)$$

Aus (7) kann nach Umstellung der Gleichung das stöchiometrische Verhältnis der beiden Elemente errechnet werden (Gl. (8))

$$\frac{N^l}{N^k} = \frac{I_j^l}{I_i^k} \times \frac{\sigma_i^k \times P_i^k \times T_i^k \times \lambda_i^k}{\sigma_j^l \times P_j^l \times T_j^l \times \lambda_j^l} \quad (8)$$

Bildet sich eine Deckschicht auf einem Substrat aus, dann ist die Elementverteilung nicht mehr homogen. Dieser Fall ist in Abb. 3.3 illustriert. Oftmals besteht das Interesse darin, die Dicke der Deckschicht zu bestimmen. Die hier beschriebene Methode zeigt eine Möglichkeit der

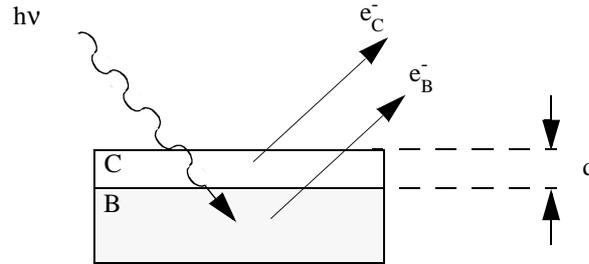


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der Photoelektronenemission bei einem Substrat B mit einer Deckschicht C der Dicke d.

Schichtdickenbestimmung wenn Messungen verschiedener Emissionswinkel eines Elements in der Unterlage B vorliegen [14]. Ist B durch eine Schicht C der Dicke d bedeckt, kann das Intensitätsverhältnis bei zwei verschiedenen Winkeln nach Gleichung (9) berechnet werden.

$$\frac{I_k^i(\vartheta_1)}{I_k^j(\vartheta_2)} = \frac{A(\vartheta_1) \times \cos \vartheta_1}{A(\vartheta_2) \times \cos \vartheta_2} \times \frac{\exp\left(\frac{-d}{C\lambda_i^k \times \cos \vartheta_1}\right)}{\exp\left(\frac{-d}{C\lambda_j^k \times \cos \vartheta_2}\right)} \quad (9)$$

Gl. (9) kann angewandt werden, wenn die Deckschicht C und Unterlage B ein gemeinsames Element besitzen, das Signal aber separierbar ist, oder kein gemeinsames Element aufweisen. Nachteilig bei dieser Methode ist, daß in der Gleichung noch die Apparatefunktion A enthalten ist. Sie ist abhängig vom Emissionswinkel der austretenden Elektronen. Besitzen C und B ein gemeinsames Element kann ein funktionaler Zusammenhang in Abhängigkeit des Emissionswinkels erstellt werden (Gl. (10)) [14].

$$\frac{I_k^i(\vartheta)}{I_k^j(\vartheta)} = \frac{N_k^C \times \lambda_i^k}{N_k^B \times \lambda_j^k} \times \frac{1 - \exp\left(\frac{-C d}{C\lambda_i^k \times \cos \vartheta}\right)}{\exp\left(\frac{-C d}{C\lambda_j^k \times \cos \vartheta}\right)} \quad (10)$$

Problematisch ist noch die Bestimmung der mittleren freien Weglängen<sup>B,C</sup> $\lambda$  und der Teilchenzahldichten<sup>B,C</sup> $N$ . Um einen ersten Eindruck von der Dicke der Adlage zu erhalten kann es sinnvoll sein, diese Parameter anhand analoger Systeme abzuschätzen. Als weitere Unsicherheit kommt bei winkelabhängigen Messungen der Effekt der Photoelektronenbeugung [13, 14] hinzu. Dies führt zu einer Modulation der Peakintensität als Funktion der Photonenenergie und des Emissionswinkels. Bei hohen kinetischen Energien ( $E_{\text{kin}} > 400$  eV) dominiert die Vorwärtsstreuung. Dabei wird die Emission entlang interatomarer Achsen verstärkt. Bei niedrigen kinetischen Energien treten die Beugungseffekte in den Vordergrund. Wie stark der Einfluß dieses Phänomens auf die Intensitäten ist, kann ohne Kenntnis der genauen Struktur oder Eichmessungen nicht ermittelt werden.

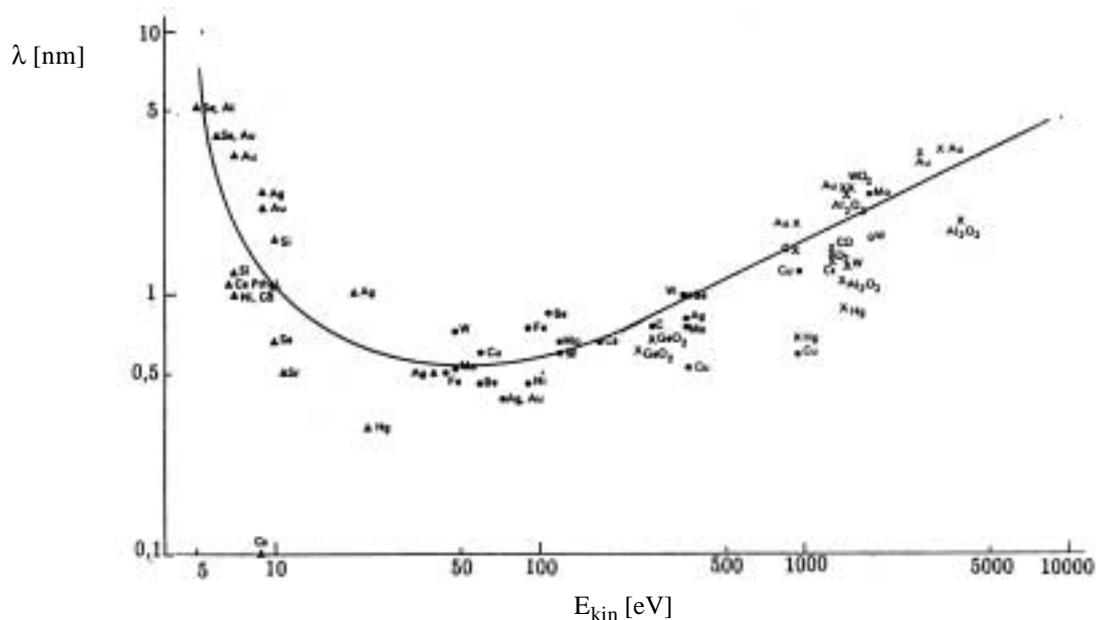


Abb. 3.4 Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der Photoelektronen (universelle Kurve, nach [20]).

Die Schichtdicke einer Adlage kann noch über die relative Intensität des Signals der Deckschicht bezogen auf die Gesamtintensität von Adlagen- und Volumensignal abgeschätzt werden. Dies liegt daran, daß die Ausdringtiefe der Elektronen zwar von der kinetischen Energie abhängen, aber für verschiedene Materialien sehr ähnlich sind. Es ist daher möglich eine universelle Kurve (Abb. 3.4) zu ermitteln, die die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit der

kinetischen Energie wiedergibt [20, 21]. Hieraus lässt sich empirisch eine Relation (11) ableiten [22].

$$\lambda[\text{\AA}] = 1430E^{-2} \times 0,54E^{1/2} \quad (11)$$

Der Signalanteil der Oberfläche bezogen auf das Gesamtsignal einer homogenen Probe errechnet sich nach Gleichung (12), die durch Integration aus Gl. (2) hervorgeht. Dabei ist  $I_0$  die Gesamtintensität und  $I(d)$  die Intensität der Adlage.

$$\frac{I(d)}{I_0} = 1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \vartheta}\right) \quad (12)$$

Die aus Abb. 3.4 entnommenen Werte für die mittlere freie Weglänge können mit unterschiedlichen Schichtdicken  $d$  verrechnet werden. Die Graphik in Abb. 3.5 kann unter der Randbedin-

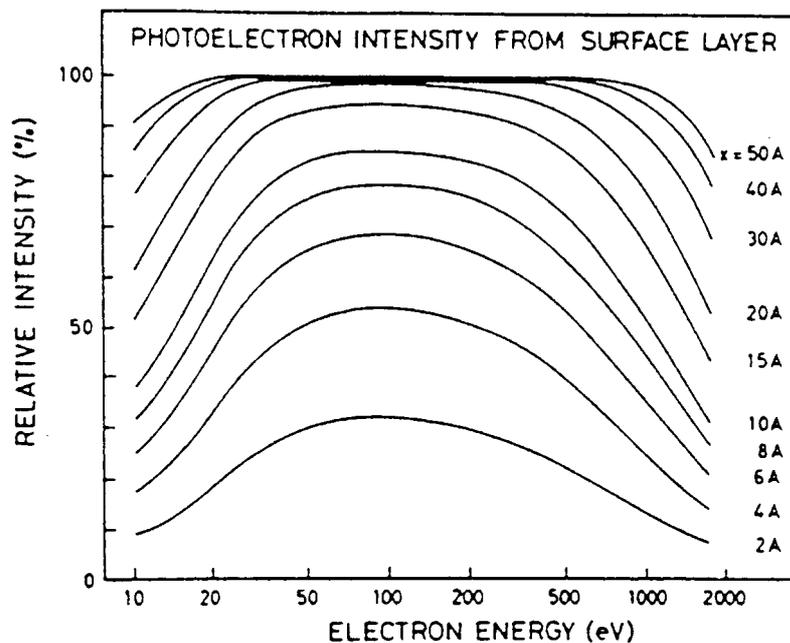


Abb. 3.5 Relative Intensität einer Deckschicht bezogen auf die Gesamtintensität aus Adlage- und Volumensignal in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen für verschiedene Schichtdicken bei  $\vartheta = 0^\circ$  (nach [23]).

gung einer normalen Emission erstellt werden. Mit Kenntnis der kinetischen Energie der Elektronen, dem Verhältnis der Intensitäten aus der Adlage und der Gesamtintensität, läßt sich in erster Näherung ein Wert für die Schichtdicke [23] angeben.

### 3.3 Transmissionsverhalten des Analysators

Die Intensität eines Signals wird nach Gleichung (6) aus Kapitel 3.2 unter anderem vom Transmissionsfaktor T des Spektrometers bestimmt. Dieser beschreibt die Sensitivität des Analysators in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der zu detektierenden Photoelektronen und muß für jede Passenergie separat ermittelt werden. Am einfachsten geschieht dies durch die Messung zweier Signale, die energetisch weit voneinander entfernt liegen, aber noch mit einer Anregungsquelle ausgelöst werden können. Für die Quantifizierung bieten sich deshalb die Cu 2p- und 3p-Zustände an. Wird von Gleichung (7) ausgegangen und diese nach dem Quotienten der Transmissionsfaktoren aufgelöst ergibt sich folgender Zusammenhang (Gl. (13)).

$$\frac{T_{2p}^{Cu}}{T_{3p}^{Cu}} = \frac{I_{2p}^{Cu}}{I_{3p}^{Cu}} \times \frac{\sigma_{3p}^{Cu} \times P_{3p}^{Cu} \times \frac{C_{u\lambda}^{Cu}}{\lambda_{3p}^{Cu}}}{\sigma_{2p}^{Cu} \times P_{2p}^{Cu} \times \frac{C_{u\lambda}^{Cu}}{\lambda_{2p}^{Cu}}} \quad (13)$$

Die Abhängigkeit des Transmissionsfaktors von der kinetischen Energie der Photoelektronen  $E_{kin}$  beschreiben in erster Näherung die Gleichungen (14) und (15) (nach [24]).

$$T_{3p}^{Cu} \approx (E_{kin, 3p})^{-x} \quad (14)$$

$$T_{2p}^{Cu} \approx (E_{kin, 2p})^{-x} \quad (15)$$

Aus den drei Gleichungen (13, 14, 15) kann der Exponent x erhalten werden. Für die quantitative Auswertung ist es nun möglich für jedes beliebige  $E_{kin}$  nach der Beziehung (14) den entsprechenden Transmissionsfaktor zu errechnen.

### 3.4 Anpassen der Meßdaten

Das Anpassen der Meßdaten wird nach Abzug von Untergrund und Satelliten, mit verschiedenen Funktionen durchgeführt, die je nach Charakter der einzelnen Spezies ausgewählt werden.

Das einzelne Signal stellt eine Faltung unterschiedlicher Funktionen dar, die unterschiedliche Beiträge zum Meßsignal berücksichtigen. Die Qualität der Anpassung an die Peakform hängt von der physikalisch begründbaren Auswahl geeigneter Funktionen ab.

Peaks nichtmetallischer Spezies zeigen eine symmetrische Linienform. Um solche Peaks anzupassen, eignet sich eine Voigt-Funktion. Diese ist eine Faltung einer Gauß- und einer Lorentz-Funktion.

Metallische Spezies, die eine hohe Zustandsdichte am Fermi-niveau aufweisen, zeigen eine asymmetrische Peakform. Diese kann mittels einer Doniach-Sunjic-Funktion [25] nachgebildet werden. Diese Funktion sollte noch mit einer Gauß-Funktion gefaltet werden [14]. Im folgenden werden diese Funktionen kurz diskutiert.

#### Gauß-Funktion

Die Gaußsche Glockenkurve [26] kann aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung über den Grenzwertsatz von Moivre-Laplace hergeleitet werden und berücksichtigt die apparativen Beiträge zum Meßsignal (z.B. die Analysatorfunktion). Sie läßt sich in der Linienanalyse in Form der Gl. (16) einsetzen.

$$f(E) = \frac{A}{w\sqrt{\frac{4\ln(2)}{\pi}}} e^{-4\ln(2)\left(\frac{E-E_c}{w}\right)^2} \quad (16)$$

Dabei ist A die Peakfläche, w die Halbwertsbreite und  $E_c$  die energetische Position des Maximums der Gauß-Funktion.

#### Lorentz-Funktion

Die Funktion des Frequenzspektrums wird auch als Lorentz-Funktion bezeichnet. Sie beschreibt die natürliche Linienbreite eines Zustands. Die verwendete Funktion ist in Gleichung (17) dargestellt.

$$g(E) = \frac{2A}{\pi} \times \frac{w}{w^2 + (E - E_c)^2} \quad (17)$$

Auch hier ist A die Peakfläche, w die Halbwertsbreite und  $E_c$  die energetische Position des Maximums der Lorentz-Funktion.

### Doniach-Sunjic-Funktion

Gibt es im Kristall angeregte Zustände, deren Energie nahe am Grundzustand liegen, so kann die Peakform nicht mit einer symmetrischen Funktion nachgebildet werden. Die Doniach-Sunjic-Funktion [25] stellt einen theoretisch begründeten Zugang zum Anpassen asymmetrischer Peaks dar.

Angeregte Zustände mit Energien nahe am Grundzustand sind solche, bei denen Elektron-Loch-Paare nahe am Ferminiveau angeregt sind. Geht die Energie zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren kontinuierlich gegen Null, so kann eine große Zahl von niederenergetischen Paaren gebildet werden. Der Anregungsquerschnitt ändert sich von einer  $\delta$ -Funktion, zu einer Funktion, die für  $\epsilon_{\max}$  an der Niedrigenergieseite gegen unendlich geht.

Die resultierende Linienform eines Peaks ist, im Falle der Photoemission, neben der Lebensdauer auch durch Wechselwirkungen des emittierten Elektrons mit dem Fermi-See bestimmt [25]. Durch Berücksichtigung der endlichen Lebenszeit des Lochzustands wird eine Funktion (18) zur Beschreibung der Linienform eines Peaks, der von einem Element mit hoher Zustandsdichte am Ferminiveau stammt, erhalten.

$$Y(E) = \frac{\Gamma(1 - \alpha)}{((E - E_c)^2 + \gamma^2)^{0,5(1 - \alpha)}} \times \cos \left\{ \frac{\pi\alpha}{2} + \Theta(\epsilon) \right\} \quad (18)$$

$$\Theta(E) = (1 - \alpha) \tan^{-1} \left( \frac{E - E_c}{\gamma} \right)$$

$\alpha$ : Maß für die Asymmetrie

$E_c$ : Energiemaximum ohne Lebensdauer-  
verbreiterung

$\gamma$ : Lebensdauer-  
verbreiterung

## Methodik zur Linienanalyse

Metalle haben eine signifikante Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Um die Rumpfniveauspektren zu entfalten, muß daher eine asymmetrische Funktion verwendet werden. Zum Anpassen solcher Peaks eignet sich die vorher kurz skizzierte Doniach-Sunjic-Funktion.

Für Signale mit ausgeprägter Satellitenstruktur, besteht die Möglichkeit das gesamte Signal einer sauberen Probe einschließlich der Satelliten durch Voigt-Funktionen nachzubilden. Die Parameter werden zum Anpassen der restlichen Signale festgehalten. Lediglich die Intensität wird bei konstantem Verhältnis untereinander variiert. Dadurch wird erreicht, daß das Signal als Gesamtstruktur behandelt wird, d. h. die Relation der Shake up's bezüglich des Hauptpeaks bleibt gleich. Für andere Zustände kann eine Voigt-Funktion zum Entfalten der Meßkurve gewählt werden.

Die Meßkurven werden durch ein iteratives Verfahren entfaltet (Abb. 3.6). Einzelne Spektren, die klare Peaks zeigen, werden zur Ermittlung der Parameter für diesen Zustand herangezogen. Anschließend wird die gesamte Meßserie mit den vorab ermittelten Parametern angepaßt, wobei diese noch innerhalb gewisser Grenzen variieren können. Für jeden Parameter wird dann ein Mittelwert gebildet und die Größen, die einen kleinen mittleren Fehler aufweisen werden konstant gehalten. Abschließend wird die gesamte Meßserie mit einem Parametersatz entfaltet, was zum Endergebnis führt.

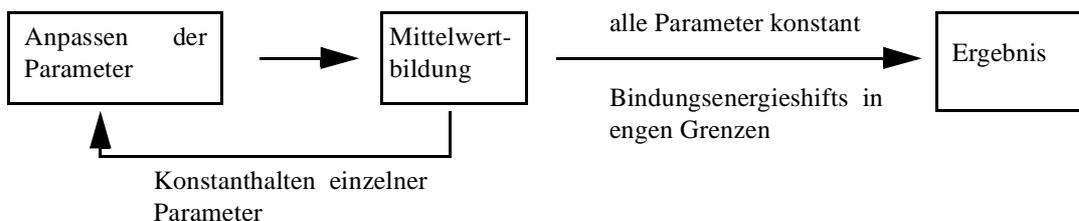


Abb. 3.6 Iteratives Verfahren zum Entfalten von Spektren.

## 3.5 Beugung niederenergetischer Elektronen

Im allgemeinen Sprachgebrauch wird die Methode als LEED bezeichnet (Low Energy Electron Diffraction). Dabei werden Elektronen mit kinetischen Energien von ca. 50 bis 300 eV zur Untersuchung von periodischen Oberflächen genutzt. Die Eindringtiefe der Elektronen ist auf wenige Atomlagen beschränkt und deren Wellenlänge liegt im Bereich typischer Gitterkon-

stanten [17]. Sie läßt sich nach Gleichung (19) berechnen:

$$\lambda[\text{Å}] = \sqrt{\frac{150.4}{E[\text{eV}]}} \quad (19)$$

Mit dieser Methode ist es möglich sowohl reine Einkristalloberflächen, als auch geordnet aufwachsende Schichten zu identifizieren. Die Schärfe der LEED-Reflexe kann dabei als Maß für die Fernordnung der ausgebildeten Struktur herangezogen werden. Die Periodizität der unrekonstruierten Oberfläche wird durch die Vektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  beschrieben. Das resultierende LEED-Bild zeigt nur die Grundstrukturreflexe. Neben dem LEED-Bild des Substrats können noch weitere Reflexe, z. B. durch die Ausbildung einer Überstruktur, erscheinen. Deren Gitterkonstanten  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  lassen sich im Realraum aus den Vektoren der unrekonstruierten Oberfläche nach Gleichung (20) ermitteln [20].

$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2 \quad (20)$$

$$\mathbf{b}_2 = m_{21}\mathbf{a}_1 + m_{22}\mathbf{a}_2$$

Das LEED-Bild ist ein Abbild des k-Raums und kann in den Realraum überführt werden. Die Gittervektoren im Realraum stehen in folgender Beziehung (Gl. (21)) zu denen im k-Raum (reziprokes Gitter).

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} \quad \text{für } i = j \text{ gilt } \delta_{ij} = 1 \quad (21)$$

Aus der Definition des Skalarprodukts folgt Gleichung (22).

$$|\mathbf{a}_1| = \frac{1}{|\mathbf{a}_1^*| \times \sin \alpha} \quad (22)$$

wobei gilt:  $\alpha = \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$

Hiermit lassen sich direkt die Beträge der Gittervektoren im Realraum und im reziproken Raum vergleichen. Für den Fall, daß die Gitterkonstanten der rekonstruierten Oberfläche im Realraum  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  größer sind als die der unrekonstruierten  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$ , sind sie im reziproken Raum kleiner. Somit liegen die LEED-Reflexe näher zusammen.

### 3.6 Epitaktische Schichten - Polykristalline Schichten

Epitaktisch aufgewachsene Schichten sind geordnete kristalline Filme auf einem einkristallinen Substrat mit vergleichbaren Gitterparametern parallel zur Oberfläche. Grundsätzlich kann zwischen Homoepitaxie und Heteroepitaxie unterschieden werden. Bei der Homoepitaxie ist das aufgebrauchte Material identisch mit dem Substrat, bei der Heteroepitaxie handelt es sich um unterschiedliche Substanzen. Epitaktisches Wachstum auf einem Substrat kann lagenweise oder in Form von Inseln stattfinden [27].

Abgesehen von der Homoepitaxie besitzen Substrat und Film nur selten gleiche Gitterparameter. Dies führt dazu, daß ein epitaktisch aufgewachsener Film unter elastischem Streß steht, der mit der Abweichungen der Gittervektoren skaliert. Epitaktisches Wachstum tritt im wesentlichen nur auf, wenn die Gitterfehlانpassung, wie in Gleichung (23) definiert, gering ist [27].

$$m = \left| \frac{(a_F - a_S)}{a_S} \right| \leq 0.05 \quad (23)$$

$a_F$ : Gitterkonstante der adsorbierten Substanz

$a_S$ : Gitterkonstante des Substrats

Das Substrat ist in der Lage, laterale Gitterparameter der aufgebrauchten Schicht zu stabilisieren, so daß Strukturen auftreten können, die als Volumenkristall instabil bzw. metastabil sind [27]. Der aufgebrauchte Film mit den übernommenen Gitterkonstanten wächst bis zu einer kritischen Dicke. Diese ist von der gespeicherten Verspannungsenergie abhängig. In Abb. 3.7 ist die energetische Beziehung von Volumenkristall und epitaktischen Schichten aufgezeigt. Die Struktur  $\beta$  soll das Energieminimum im Volumenkristall darstellen,  $\alpha$  wird der Struktur zugeordnet, die durch ein Substrat stabilisiert wird. Die Substanz soll nun auf ein Substrat aufgebraucht werden; dabei wird die Struktur  $\beta$  energetisch destabilisiert (Abb. 3.7 (a)). Dies führt dazu, daß die epitaktisch gewachsene Struktur  $\alpha$  stabiler ist. Sobald die Schicht dicker als die kritische Schichtdicke ist, treten Defekte (z.B. Fehlstellen oder Versetzungen) auf. Die Energie der Volumenstruktur  $\beta$  auf dem Substrat nimmt dadurch ab. Ebenso verringert sich der stabilisierende Einfluß des Substrats. Am Schnittpunkt  $d_2$  ist die Energie der Struktur  $\alpha$  und  $\beta$  gleich, d.h. der Vorzug der Struktur  $\alpha$  auf dem Substrat ist beendet (Abb. 3.7 (b)) [27, 28].

Mit der Deformation der Gitterparameter und der Stabilisierung neuer Strukturen geht eine Modifikation der elektronischen Eigenschaften einher [27]. Weiterhin kann als weniger drastischer Effekt eine Verschiebung, bzw. Aufspaltung von Zuständen auftreten, wenn sich die Ein-

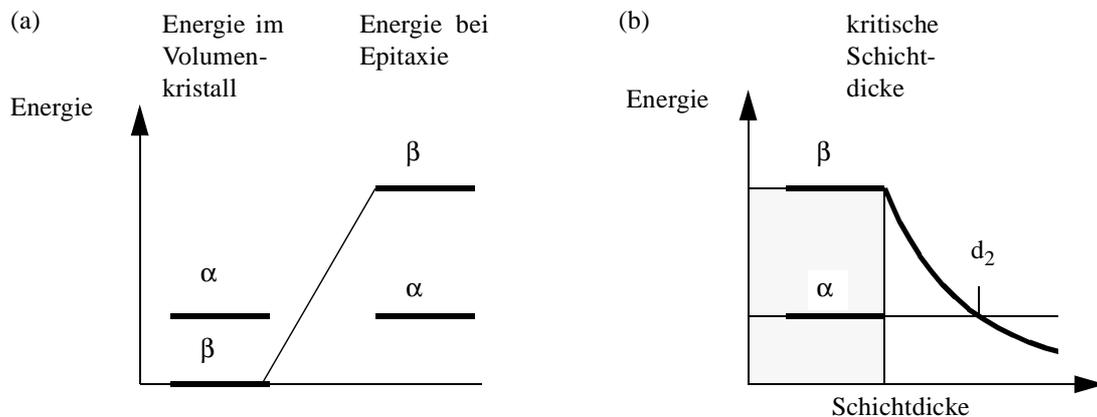


Abb. 3.7 Schematisches Energieschema zweier konkurrierender Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  im Volumenkristall und bei kohärent epitaktischen Bedingungen nach [28].

heitszelle deformiert. Dies kann analog dem Jahn-Teller-Effekt bei Komplexverbindungen betrachtet werden, wo durch Verzerrung z. B. eines oktaedrischen Komplexes einzelne entartete Molekülorbitale aufspalten [29].

Ist die Gitterfehlpassung größer als 5%, verhindert das Auftreten hoher Verspannungsenergien gitterangepasstes epitaktisches Wachstum. Stattdessen tritt oft Wachstum in relaxierten Inseln auf. Dies resultiert aus dem Einbau von Fehlstellen, die das deformierte Gitter relaxieren. Es kommt zur Ausbildung einzelner Domänen, die nebeneinander vorliegen [15]. Bei tiefen Temperaturen oder geringer Diffusion können sich amorphe Zwischenschichten am Substrat-Film-Interface bilden. Erst mit zunehmender Schichtdicke finden sich wieder relaxierte kristalline Bereiche [30].

Wachstum in kleinen Domänen (Inseln) kann auch durch ein polykristallines Substrat erreicht werden. Solche Schichten zeigen die Eigenschaften sämtlicher im Kristall zur Verfügung stehender Flächen und auch die Eigenschaften von eingebauten Fehlstellen oder Domänengrenzen. Die Untersuchung von Bandstrukturen ist nicht möglich, da die Kristallite statistisch orientiert sind.

Im Kapitel 4 wird die Abscheidung und Reaktion von Cobalt auf polykristallinem  $\text{MoO}_3$  untersucht. Im Gegensatz dazu sind die Untersuchungen mit dem Siliziumsubstrat an epitaktisch aufgewachsenen Eisen (Kapitel 7) bzw. Iridiumfilmen (Kapitel 8) durchgeführt worden.



## 4 Einführung in das Katalysatorsystem Co/MoO<sub>3</sub>

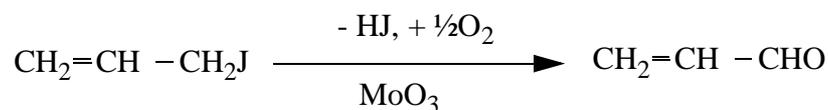
Nach einer kurzen Beschreibung des Molybdäntrioxid-Substrats, bei der auf die Struktur und die Verwendung als Katalysator eingegangen wird, stehen die katalytischen Eigenschaften möglicher Reaktionsprodukte einer Redox-Reaktion mit Cobalt im Mittelpunkt des Interesses.

### 4.1 Eigenschaften von MoO<sub>3</sub>

Molybdäntrioxid kann durch Oxidation von metallischem Molybdän oder von Mo-Verbindungen, z. B. Mo-Sulfid, hergestellt werden [31, 32]. Im Trioxid besitzt Molybdän die Oxidationsstufe VI.

MoO<sub>3</sub> liegt bei Raumtemperatur als kristalline weiße Substanz vor und ist im festen Zustand ein Isolator [32]. Beim Erwärmen färbt es sich gelb und wird beim Abkühlen wieder weiß. Der Schmelzpunkt liegt bei 1068 K. MoO<sub>3</sub> bildet eine rhomboedrische Elementarzelle, in der vier MoO<sub>3</sub>-Einheiten vorhanden sind. Die Molybdänatome sind von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Vier davon haben einen kurzen Abstand zum Mo, während die verbleibenden zwei Sauerstoffionen einen größeren Bindungsabstand zum Molybdän besitzen. Bei der um das Mo-Zentrum ausgebildeten Struktur handelt sich also um eine Übergangsform zwischen Oktaeder und Tetraeder. MoO<sub>3</sub> bildet ein kompliziertes Schichtgitter, bei der die Tetraeder Ketten ausbilden und die verzerrten Oktaeder untereinander zu Schichten verbunden sind.

MoO<sub>3</sub> besitzt katalytische Eigenschaften bei der Umsetzung von Allyliodid zu Acrolein [3]:



Die Oxidation erfolgt schon bei 573 K mit einer Selektivität von 98%. Im Gegensatz dazu findet unter den selben Bedingungen keine Umsetzung von Propen statt [3].

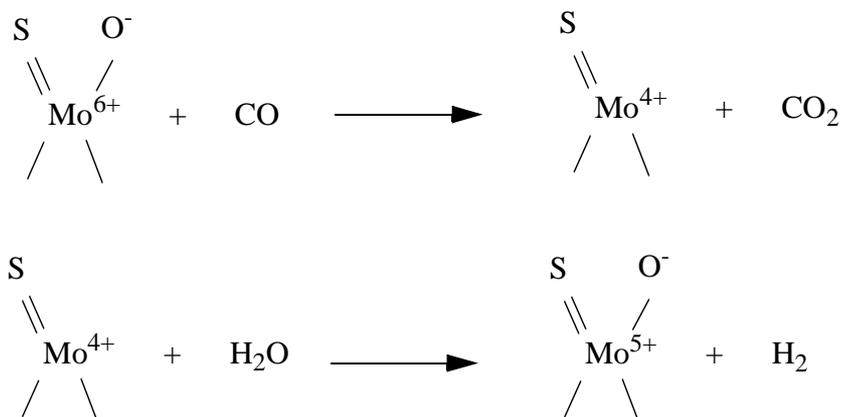
## 4.2 Technische Verwendung von Co/MoO<sub>3</sub>-Katalysatoren

Wird MoO<sub>3</sub> im Vakuum erhitzt oder durch Metalle reduziert, bilden sich zahlreiche stöchiometrische Oxide mit nichtganzzahligen Oxidationszahlen [29]. Cobalt als Reduktionsmittel ermöglicht durch die Reaktion mit MoO<sub>3</sub> prinzipiell verschiedene Verbindungen, wie z. B. CoMoO<sub>4</sub>, Mo(V)- und Mo(VI)-Spezies, MoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, bei denen sowohl Cobalt als auch Molybdän in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen.

Einige der hier erwähnten Oxide werden direkt als Katalysatoren eingesetzt, andere durchlaufen noch eine Formierung, bei der sich erst der eigentliche Katalysator bildet. Von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird z. B. die vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen (KW) zu CO<sub>2</sub> und Wasser katalysiert [3]. Wichtiger für die Grundstoffproduktion ist allerdings die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Hier kommen unter anderem Cobalt- oder Nickelmolybdat-Katalysatoren zum Einsatz [3]. Formal läßt sich eine oxidative Dehydrogenierung wie folgt beschreiben.



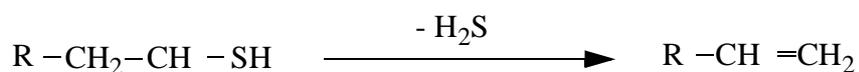
Weiterhin werden Katalysatoren auf der Basis von CoO und MoO<sub>3</sub> bzw. CoMoO<sub>x</sub> bei der sog. „sour gas shift operation“ eingesetzt [1]. Dabei stellt der verwendete Katalysator nur eine Vorstufe dar, die erst aktiviert werden muß (Formierung des Katalysators). Dies geschieht gewöhnlich bei Temperaturen von 670 bis 770 K unter Wasserstoffstrom, der mit 1 bis 6 vol% H<sub>2</sub>S angereicht ist. Dabei bilden sich Molybdänsulfide, wobei Molybdän in den Oxidationsstufen (IV) und (V) enthalten ist [33]. Als Mechanismus wird folgendes Reaktionsschema angenommen [1]:



Im Prinzip sind zwei Wege zur Herstellung von „sour gas“ in der Industrie realisiert. Zum einen entsteht das zu behandelnde Gas durch partielle Oxidation von Schweröl mit einem Anteil von ca. 45 vol% CO. Das Gas wird dann bei 520K durch einen Konverter geleitet, der mit einem Co/Mo-Katalysator bestückt ist. Dabei verringert sich der CO-Gehalt auf ca. 3 vol%. Zum anderen fällt in den ersten Schritten der Kohlevergasung ein Gas an, das ca. 15 vol% CO enthält, die durch die Reaktion am Co/Mo-Katalysator auf ca. 5 vol% reduziert werden. In beiden Fällen werden durch die „sour gas shift operation“ alle ungesättigten KW's hydriert.

Eine weiteres großes Anwendungsgebiet von oxidischen Co/Mo-Verbindungen in der Katalyse sind sog. „Hydrotreating Reactions“. Dabei werden aus Öl, Kohle oder Teer- bzw. Ölsande Fremdatome entfernt und aromatische Verbindungen gesättigt [34]. Die hier behandelten Verbindungen finden vor allem bei der „Hydrodenitrogenation“ (HDN) oder „Hydrodesulfurization“ (HDS) Verwendung [35, 36]. Dabei handelt es sich wiederum um formierte Katalysatoren, die durch Behandeln von Co/Mo-Oxiden mit entsprechenden Gasgemischen entstehen.

Zum Beispiel reagiert MoO<sub>3</sub> auf einem Mo-Träger beim Erwärmen mit angebotenen NH<sub>3</sub>. Es konnten zwei verschiedene Stickstoffspezies beobachtet werden. Zum einen Mo-NH<sub>x</sub>, zum anderen eine nitridische Spezies. Nitridische und sulfidische Molybdänverbindungen werden meist in Verbindung mit Co oder Ni, die als Promoter wirken und in Kontakt mit den Mo-Chalkogenid stehen [37], für HDN oder HDS verwendet [35, 36]. Exemplarisch wird die Hydrodesulfurisation dargestellt.



Eine solche Reaktion kann an der Oberfläche eines Metallsulfids ablaufen und ist ein Beispiel für eine β-H-Eliminierung vom Hofmann-Typ. In Abb. 4.1 ist eine typische Hofmann-Eliminierung gezeigt.

Neben den beschriebenen Mo-Spezies können Mo-Verbindungen in den Oxidationsstufen IV und V auftreten. Solche Verbindungen mit niedrigen Oxidationsstufen (auch III) wirken als aktive Zentren für die Thiophen-HDS- [38] oder auch für die HDN-Reaktion [39]. Diese Zentren können z. B. durch Reduktion der MoO<sub>3</sub>-Oberfläche mit Wasserstoff erzeugt werden [40].

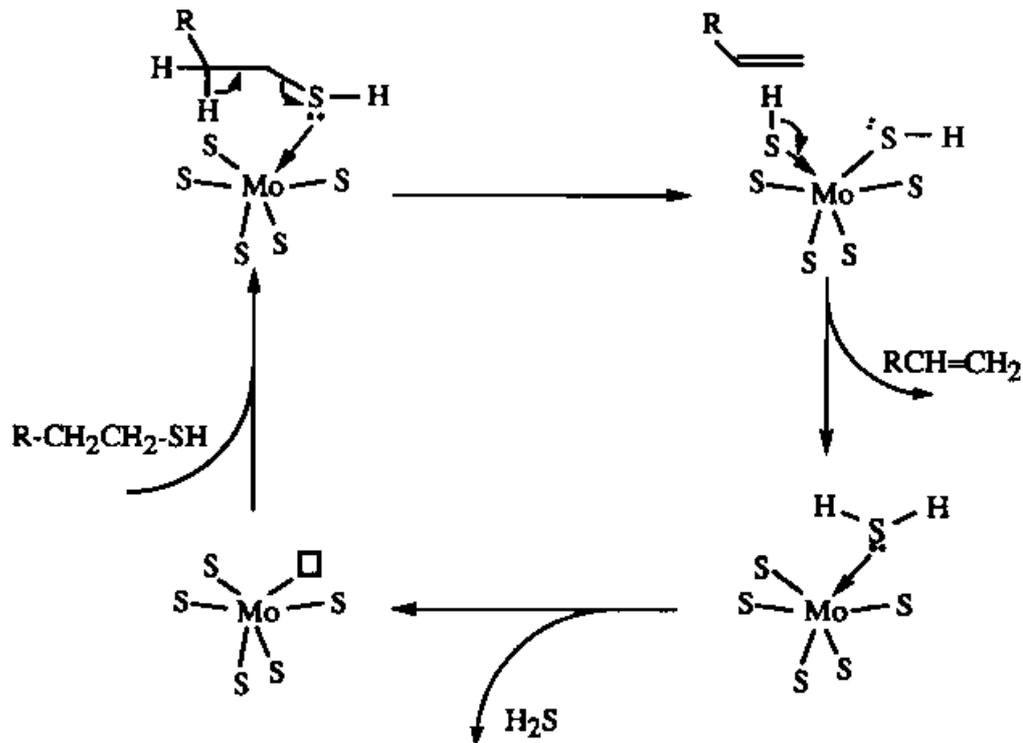


Abb. 4.1 Reaktionsschema zur  $\beta$ -H-Eliminierung vom Hofmann-Typ (nach Prins [35]).

Für alle hier beschriebenen formierten Katalysatoren gilt, daß deren Struktur schon durch die oxidische Vorstufe (unformierter Katalysator) vorgegeben wird [37]. Durch die Formierung, z. B. durch Einwirken von  $\text{H}_2\text{S}$  auf die oxidische Katalysatorvorstufe, werden die Oxid-Ionen partiell oder auch vollständig durch Sulfid-Ionen substituiert [37, 41], wobei durchaus noch Redox-Reaktionen ablaufen können. Vorhandenes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reagiert z. B. durch eine Behandlung mit  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{Co}_9\text{S}_8$  [37]. Deshalb ist es wichtig die auftretenden Oxidationsstufen des unformierten Katalysators, sowie die Stöchiometrie und die Struktur eventuell auftretender Verbindungen zu kennen.

## 5 Untersuchungen zu Cobalt auf Molybdän(VI)-oxid

Cobalt/Molybdänoxid-Katalysatoren kommen unformiert oder auch als aktivierte Katalysatoren zum Einsatz (siehe Kapitel 4). In beiden Fällen ist es wichtig zu wissen, welche Oxidationszustände Mo und Co in den eingesetzten Verbindungen besitzen.

### 5.1 Herstellung und Charakterisierung der Molybdän(VI)-oxid Oberfläche

Zur Präparation der Molybdänoxidoberfläche wurde ein aus Quarzglas bestehender Reaktor verwendet. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abb. 5.1 dargestellt. In den Reaktor wurde ein mit Aceton und Isopropanol gereinigtes Molybdänblech ( $d = 0.05$  mm, Reinheit: 99.9%) gelegt und vom eingelassenen Gas (He, O<sub>2</sub>) möglichst gleichmäßig umströmt. Um sicherzustellen, daß keine Verunreinigungen (z. B. Lösungsmittelreste) mehr vorhanden sind, wurde der Glasreaktor mit den Molybdänblechen unter Heliumstrom auf 750 K erhitzt. Anschließend wurde das Molybdän bei 750 K im Sauerstoffstrom oxidiert. Danach wurde die Probe über ein Transfersystem in die UHV-Kammer eingeschleust.

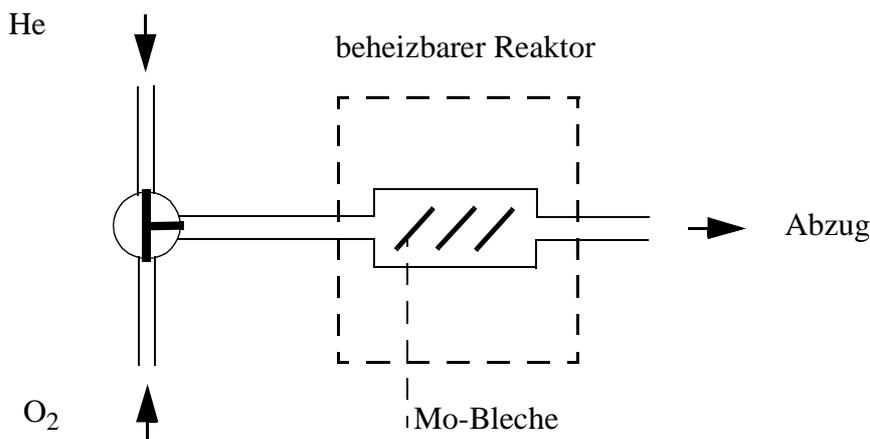


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Oxidation der Mo-Proben.

Das in Abb. 5.2 dargestellte XP-Spektrum zeigt die Mo 3d-Region. Ein Fehlen des Signals von metallischem Mo bei 227.9 eV weist darauf hin, daß die Dicke der MoO<sub>3</sub>-Schicht größer ist als die Elektronenausdringtiefe in Richtung der Probenormalen. Deutlich sind die Spin-Bahn

aufgespaltenen Zustände des Trioxids zu erkennen. Die Aufspaltung ist in der Literatur [42] zu 3.1 eV angegeben und kann hier bestätigt werden. Das Flächenverhältnis der 3d-Zustände  $3d_{5/2} : 3d_{3/2} = 3 : 2$  und entspricht dem theoretischen Wert. Auf der niederenergetischen Seite des Mo  $3d_{5/2}$ -Zustands befindet sich eine Schulter, die Mo(V) zugeordnet wird. Eine Mo(V) freie Oberfläche konnte nicht hergestellt werden.

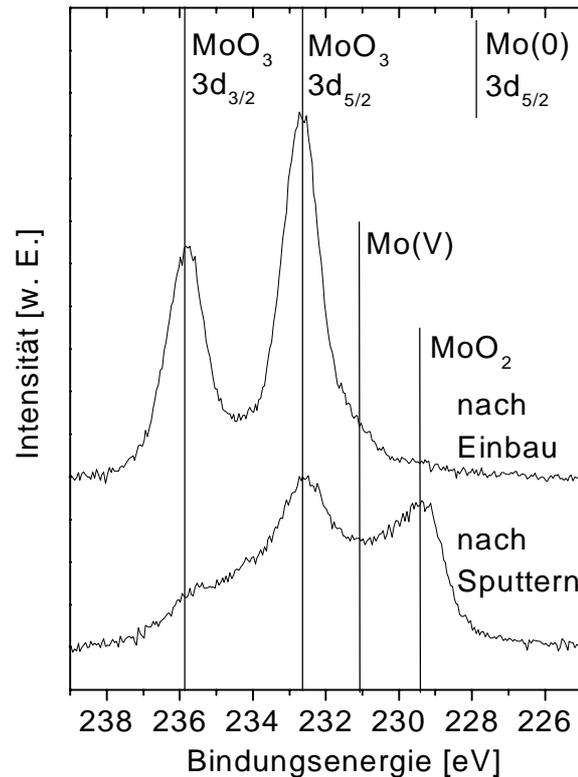


Abb. 5.2 *MoO<sub>3</sub>-Probe: vor und nach Ar-Ionenbeschuß; die Bindungsenergie von metallischem Mo  $3d_{5/2}$ -Zustand ist als Linie angedeutet; Anregungsquelle: Mg  $K_{\alpha}$ .*

Die nachträgliche Reinigung der Probe durch Ar-Ionenbeschuß ist nicht möglich, weil bei dieser Prozedur MoO<sub>3</sub> zu Mo(V) und MoO<sub>2</sub> reduziert wird. In Abb. 5.2 sind die Spektren der MoO<sub>3</sub>-Oberfläche einmal direkt nach dem Einschleusen und dann nach 10 min Ar-Ionenbeschuß dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Intensität der MoO<sub>3</sub>-Spezies stark abnimmt, während die des MoO<sub>2</sub> dominant wird. Aus diesem Grund mußte für verschiedene Experimente jeweils ein neues MoO<sub>3</sub>-Substrat hergestellt und eingeschleust werden, was durch ein Transfersystem ermöglicht wird.

Zur besseren Orientierung sind in Tab. 2 die in den folgenden Kapiteln verwendeten Bezeichnungen der Spezies und die als Arbeitshypothese zugrundegelegten Verbindungen gegenübergestellt.

**Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Bezeichnungen und die zugrundegelegten Verbindungen (Arbeitshypothese)**

<i>Bezeichnungen der Spezies</i>	<i>Verbindung (Arbeitshypothese)</i>
MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>
Mo(IV)	-
Mo(V)	Mo(V)
Mo(VI)	CoMoO <sub>4</sub>
MoO <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub>
Co(0)	metallisches Co
CoO	CoO
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Co(II)	CoMoO <sub>4</sub>

## 5.2 Voruntersuchung möglicher Spezies und zur Quantifizierung

Um die Anzahl der Freiheitsgrade in den Spektrenanpassungen zu minimieren, wurde die Co 2p<sub>3/2</sub>-Region einzelner Cobaltoxide anhand verschiedener Reinstoffe mittels XP-Spektroskopie charakterisiert. Hierfür standen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Abb. 5.3) und CoO (Abb. 5.4) zur Verfügung. Unter der Annahme, daß bei höherer Temperatur (800 bis 900 K) aufgedampftes Cobalt ausschließlich als Co(II) (Abb. 5.5) vorliegt, können zur Charakterisierung dieser Spezies Spektren aus dem erwähnten Temperaturbereich herangezogen werden. Die Parameter zum Anpassen der Meßkurve ergeben sich dann aus dem Vergleich der einzelnen Spektren.

Zur Linienanalyse der Cobaltregion wurde die Kurvenform der Reinsubstanzen (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und die von Co(II) mittels mehrerer Voigtkurven nachgebildet. Dabei zeigte sich, daß die Peakposition von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, verglichen mit der Literatur [42], bei höheren Energien lagen (ca.

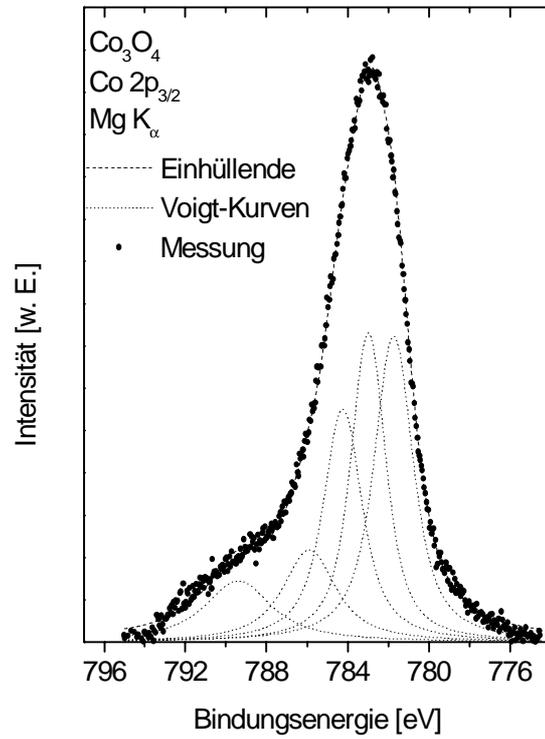


Abb. 5.3 Mit Voigt-Funktionen nachgebildete Referenzspektren von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

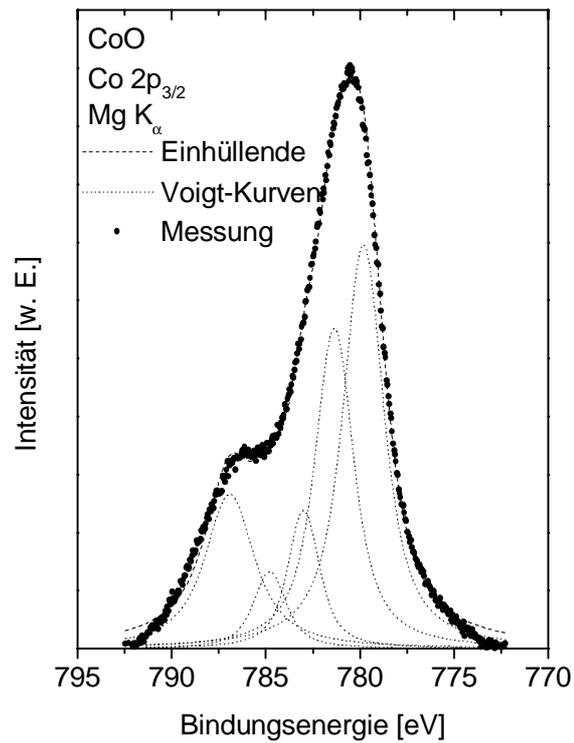


Abb. 5.4 Mit Voigt-Funktionen nachgebildete Referenzspektren von  $\text{CoO}$ .

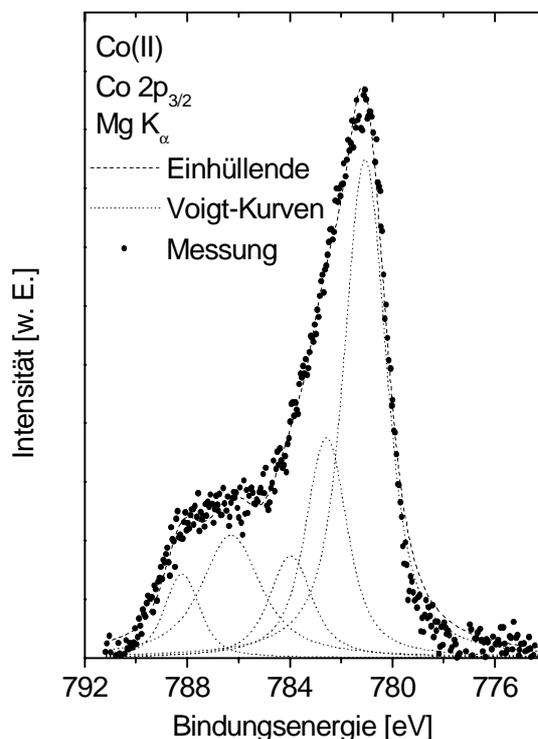


Abb. 5.5 Mit Voigt-Funktionen nachgebildete Referenzspektren von Co(II).

+3 eV). Dies läßt sich auf Aufladungseffekte zurückführen. Bei den eigentlichen Untersuchungen am System Co auf MoO<sub>3</sub> konnte kein Hinweis auf eine Aufladung beobachtet werden. Deshalb wurde als Startwert für die Linienanalyse der Literaturwert (ca. 780 eV) [42, 44] für die Bindungsenergie von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verwendet. Um die Form der einzelnen Co-Referenzspektren zu vergleichen, sind diese in Abb. 5. 6(a) dargestellt. Die Bindungsenergie jedes Peaks ist relativ zum Peakmaximum des Signals angegeben. In Abb. 5.6 (b) sind die einzelnen Spektren nochmals mit einer absoluten Bindungsenergieskala dargestellt, wobei das Maximum von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf 780 eV gelegt wurde. Der Unterschied zwischen den CoO- und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Spektren ist am deutlichsten in der Schulter (Shake up), die bei ca. 5 eV relativ zum Peakmaximum zu erkennen ist, ausgeprägt. Deren Intensität ist im CoO-Spektrum relativ zum Hauptsignal am größten. Das Co(II)-Hauptsignal ist schärfer als die der beiden Cobaltoxide. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem Hauptpeak und des dazugehörigen Shake up's von Co(II) liegt in etwa im Bereich dessen von CoO. Allerdings weisen die absoluten Bindungsenergien beider Zustände eine Differenz von ca. +0.8 auf, die von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CoO hingegen nur eine von ca. +0.3 eV (Abb. 5.6 (b)).

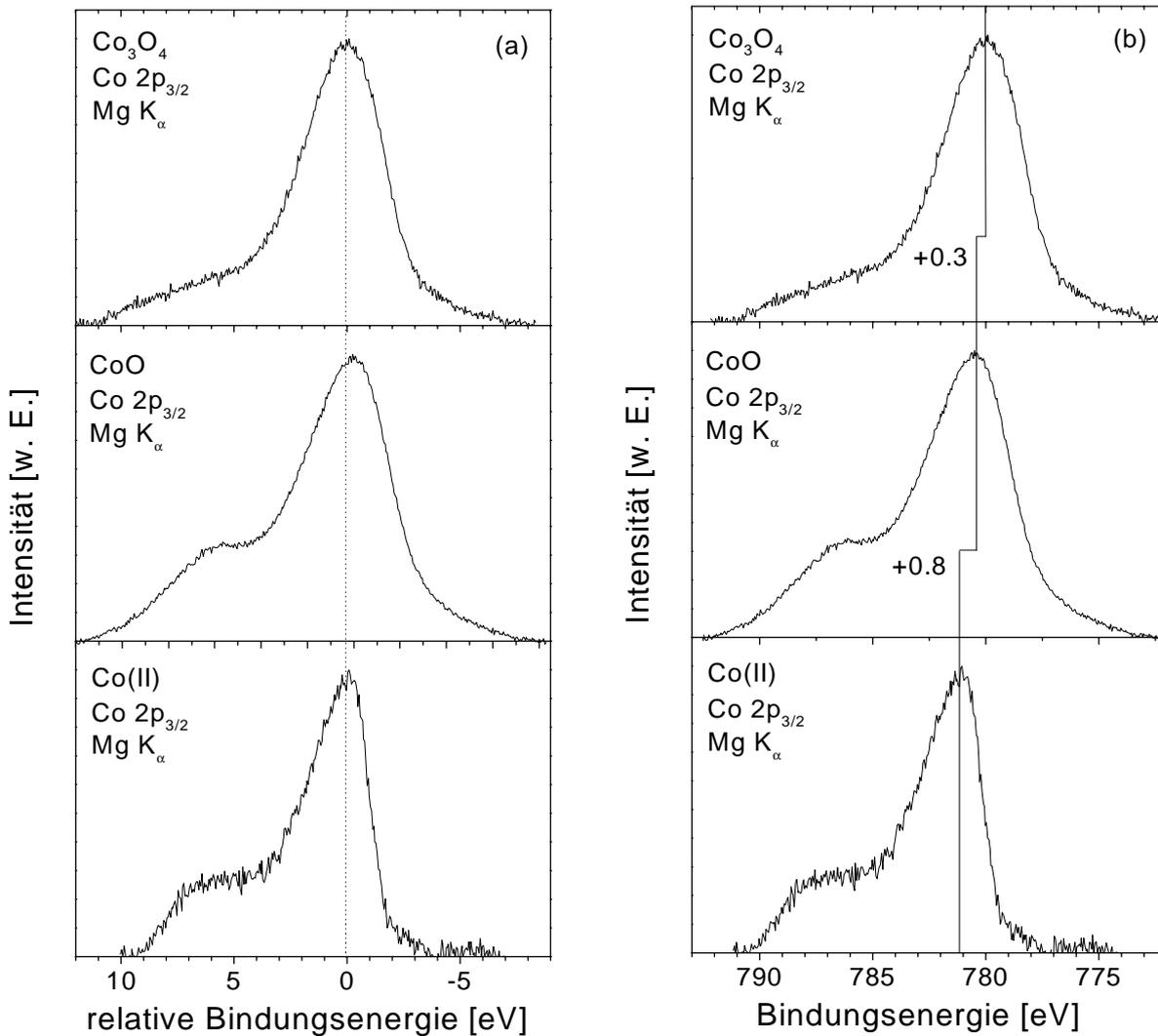


Abb. 5.6 Referenzspektren von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{Co(II)}$ ; (a) die Bindungsenergie der  $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Zustände ist relativ zum jeweiligen Peakmaximum angegeben; (b) die Spektren sind gegen die absolute Bindungsenergie aufgetragen. Das Maximum von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist dem Literaturwert angepaßt worden. Die maximalen Intensitäten sind auf 1 normiert.

Die Parameter zur Linienanpassung der Cobalt- und Molybdän-Spezies wurden iterativ ermittelt (siehe Kapitel 3.4), indem jedes Spektrum zunächst mit einem eigenen Parametersatz angepaßt wurde. Aus den erhaltenen Werten erfolgt eine Mittelwertbildung, so daß letztendlich ein einheitlicher Parametersatz vorlag. Damit wurden dann alle Spektren angepaßt.

Für eine quantitative Auswertung müssen die Intensitäten der einzelnen Elemente korrigiert werden. Zur Ermittlung dieses Korrekturfaktor (rechte Spalte in Tab. 3) werden die Wirkungsquerschnitte und die mittleren freien Weglängen von Co und Mo benötigt. Des weiteren muß die Sensitivität des Analysators bezüglich der Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energien berücksichtigt werden. Dies wird über die Transmissionsfunktion erreicht (siehe Kapitel 3.3). Alle für die quantitative Auswertung relevanten Größen sind in Tab. 3 aufgeführt.

**Tabelle 3: Größen zur Ermittlung eines stöchiometrischen Verhältnisses**

Anregungsquelle	$\frac{T_{Co}}{T_{Mo}}$	$\frac{\lambda_{Co}}{\lambda_{Mo}}$	$\frac{\sigma_{Co(2p(3/2))}}{\sigma_{Mo(3d(5/2))}}$	$\frac{T_{Co}}{T_{Mo}} \times \frac{\lambda_{Co}}{\lambda_{Mo}} \times \frac{\sigma_{Co}}{\sigma_{Mo}}$
Mg $K_{\alpha}$ ( $E_{Pass} = 20 \text{ eV}$ )	1.72	0.56	2.11	2.03
Al $K_{\alpha}$ ( $E_{Pass} = 5 \text{ eV}$ )	1.40	0.65	2.25	2.04

Mittels einer  $\text{CoMoO}_4$ -Pulverprobe, in der das Verhältnis  $\text{Co} : \text{Mo} = 1 : 1$  ist, kann die Richtigkeit der quantitativen Auswertung und der angesetzten Korrekturfaktoren aus Tab. 3 überprüft werden. Wobei davon ausgegangen wird, daß die Oberflächenszusammensetzung der Referenzprobe der des Volumens entspricht. In Abb. 5.7 sind die Spektren der Mo 3d- und Co 2p<sub>3/2</sub>-Region einer solchen Probe bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (590 und 840 K) dargestellt. Die ermittelten Bindungsenergien können nicht übernommen werden, da Aufladungseffekte nicht ausgeschlossen werden können. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in Tab. 4 aufgezeigt. Daraus ist zu sehen, daß das Verhältnis  $\text{Co} : \text{Mo}$  die Stöchiometrie von  $\text{CoMoO}_4$  mit einem Fehler von ca. 15% wiedergibt. Darüber hinaus können allerdings Aufladungseffekte die Signalintensitäten beeinflussen und somit das Verhältnis  $\text{Co} : \text{Mo}$  verfälschen.

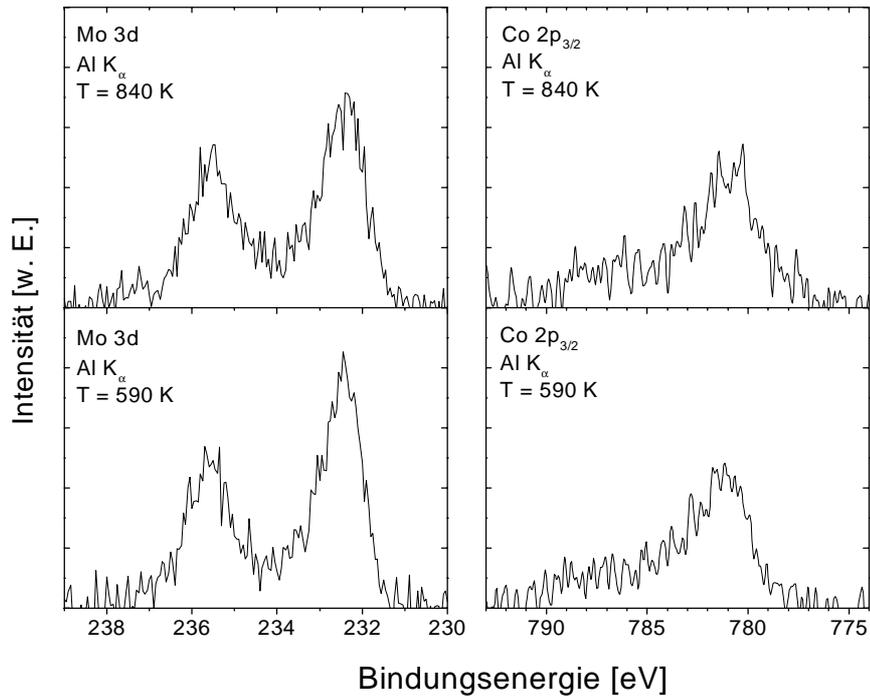


Abb. 5.7 Spektren der Mo 3d- und Co $2p_{3/2}$ -Region einer CoMoO $_4$ -Pulverprobe bei verschiedenen Temperaturen; Anregungsenergie: Al  $K_{\alpha}$ .

**Tabelle 4: Test der quantitativen Auswertung anhand einer CoMoO $_4$ -Pulverprobe mit einer Stöchiometrie von Co : Mo = 1 : 1**

$Al K_{\alpha}$	Fläche [w. E.]	korrigierte Mo- Fläche [w. E.] (Faktor nach Tab. 3: 2.04)	Stöchiome- trie (Co : Mo)
Mo 3d $_{5/2}$ (840 K)	1095	2233	1.15 : 1
Co 2p $_{3/2}$ (840 K)	2583		
Mo 3d $_{5/2}$ (590 K)	1098	2240	1.04 : 1
Co 2p $_{3/2}$ (590 K)	2332		

### 5.3 Aufdampfen von Cobalt bei 90 K und Erwärmen auf 900 K

Das MoO<sub>3</sub>-Substrat wurde bei 90 K mit Cobalt bedampft; dabei betrug die Aufdampftrate nominell 0.4 Å/min. Nach 3 Aufdampfschritten wurde die Probe schrittweise auf 900 K geheizt und nach jedem Heizschritt mittels XPS charakterisiert, wobei Mg K<sub>α</sub>-Anregung verwendet wurde. Die Angaben zu den Bindungsenergien beziehen sich im folgenden immer auf die Mo 3d<sub>5/2</sub>- bzw. Co 2p<sub>3/2</sub>-Zustände.

#### 5.3.1 Diskussion der Meßdaten

In Abb. 5.8 (a) sind die Mo 3d<sub>5/2</sub>- und 3d<sub>3/2</sub>-Zustände bei unterschiedlichen Cobaltschichtdicken dargestellt. Im reinen Substratspektrum ist deutlich die Spin-Bahn-Aufspaltung des MoO<sub>3</sub> zu erkennen. Daneben befindet sich auf der niederenergetischen Seite bei ca. 231.2 eV eine kleine Schulter. Mit zunehmender Schichtdicke wird das Mo 3d-Signal gedämpft, während die Schulter relativ zum Hauptsignal an Intensität gewinnt. Schon nach dem ersten Aufdampfschritt nimmt die Breite der Schulter zu, was auf das Auftreten mindestens eines weiteren Zustands bei Energien kleiner 2 3 1eV hinweist.

Im dazugehörigen Co 2p-Spektrum, das in Abb. 5.8 (b) gezeigt ist, ist die Spin-Bahn-Aufspaltung der Co 2p<sub>3/2</sub>- und Co 2p<sub>1/2</sub>-Zustände zu erkennen. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Intensität des Hauptpeaks bei 778.3 eV, der auf metallisches Co(0) zurückgeführt wird. Neben diesem Signal liegt auf der höherenergetischen Seite im Bereich von ca. 780 bis 782 eV eine Schulter, die die Einhüllende verschiedener Co-Spezies darstellt. Bei ca. 787 eV kann noch ein kleines Signal beobachtet werden. Dieses ist der in Kapitel 5.2 beschriebene Shake-up möglicher Co-Komponenten. Während die Intensität der Schulter sich im Verlauf der Co-Abscheidung kaum ändert, nimmt die des Hauptsignals stark zu.

Nach Beendigung des Aufdampfvorgangs war das Substrat mit nominellen 13.6 Å Co belegt. Die vorbelegte Probe wurde anschließend in mehreren Schritten geheizt, wobei die Messungen erst nach dem Abschalten der Heizung durchgeführt wurden. Anhand der Spektren in Abb. 5.9 (a) läßt sich die Änderung der Linienform der Mo 3d-Zustände beim Heizen des Substrats verfolgen. Mit der Erhöhung der Temperatur verschiebt sich die Lage des dominierenden Signals von 232.7 eV bei 90 K auf 232.5 eV bei 900 K. Bis ca. 600 K zeigt das Mo-Spektrum nur geringfügige Variationen in der Linienform. Erst im Temperaturbereich zwischen 600 und 800 K kann eine starke Änderung der Spektrenform festgestellt werden. Die Schulter bei ca.

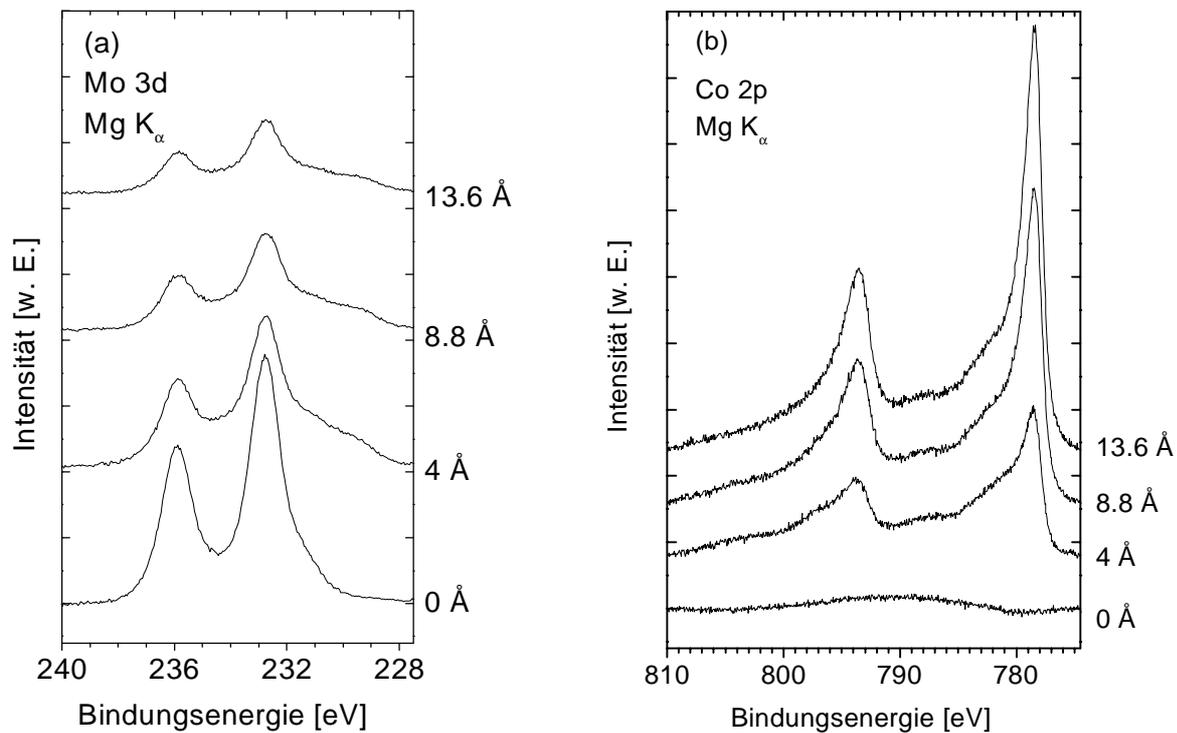


Abb. 5.8 (a) Mo 3d- und (b) Co 2p-Spektren mit unterschiedlichen Co-Belagungen bei 90 K; Mg K $\alpha$ -Anregung; die Skalierungen beider Meßserien sind identisch.

230.5 eV gewinnt zunehmend an Intensität und erreicht bei 800 K ein Maximum. Bei noch höheren Temperaturen (900 K) bildet sich ein Peak hoher Intensität bei 232.5 eV aus, der an der niederenergetischen Seite bei ca. 229.5 eV eine Schulter aufweist.

Die Spektren der Co 2p-Region sind in Abb. 5.9 (b) gezeigt. Nach dem Aufbringen von Co bei 90 K ist der dominante Peak des metallischen Co bei einer Bindungsenergie von 778.3 eV zu beobachten. Aber selbst bei diesen Temperaturen ist schon ein weiteres Signal im Bereich von 780 bis 782 eV zu sehen. Mit zunehmender Erwärmung nimmt die Intensität des Signals bei 778.3 eV ab, während die der Schulter nahezu konstant bleibt. Ab 800 K kann nur noch ein Signal bei ca. 781 eV mit einer Satellitenstruktur im Energiebereich von 785 bis 790 eV, sowie dessen Spin-Bahn aufgesplante Komponente beobachtet werden. Der metallische Peak mit einer Bindungsenergie von 778.3 eV ist gänzlich verschwunden. Nach längerem Heizen bei 900 K ändert sich die Linienform der Spektren nur noch marginal.

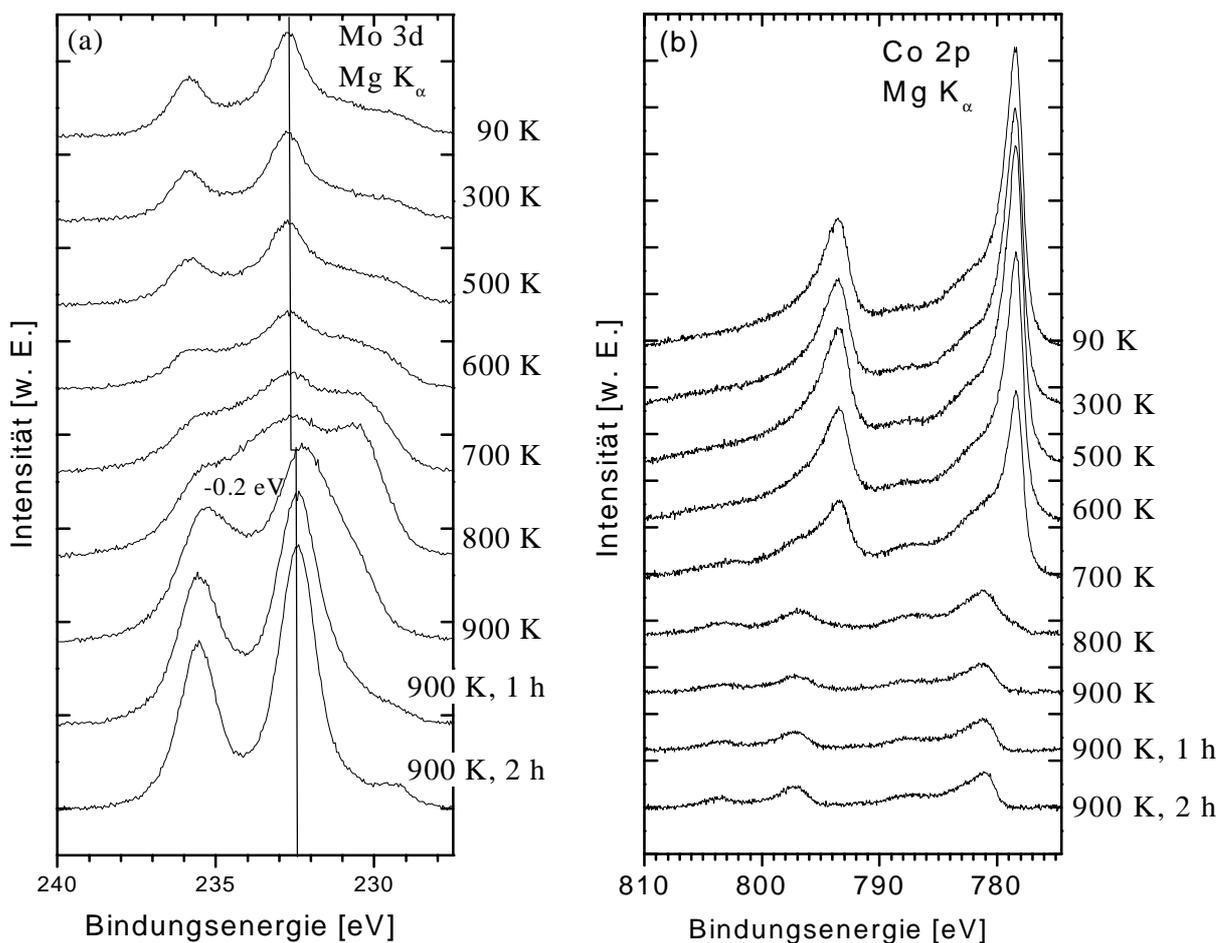


Abb. 5.9 (a) Mo 3d- und (b) Co 2p-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen; das Substrat ist mit nominell  $1.3 \cdot 6 \text{ \AA}$  Co belegt; Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung; die Skalierungen sind untereinander identisch.

### 5.3.2 Zuordnung der Spezies und Intensitätsverlauf

Eine genauere Zuordnung der einzelnen Mo- und Co-Zustände kann durch eine Linienanalyse der Meßdaten erfolgen. In Abb. 5.10 und 5.11 sind für ausgewählte Temperaturen die Linienanpassungen der einzelnen Mo- und Co-Spektren gezeigt. Deutlich ist in Abb. 5.10 zu erkennen, daß der  $\text{MoO}_3$ -Peak mit einer Bindungsenergie von 232.7 eV bei 90 K dominiert. Weiterhin kann eine Schulter auf der niederenergetischen Seite erkannt werden, die die Einhüllende der Signale von Mo(V) bei 231.1 und  $\text{MoO}_2$  bei 229.6 eV ist. Zusätzlich ist noch ein sehr schwaches Signal bei 232.2 eV zu sehen, das Mo(VI) zugeordnet wird. Mit zunehmender Temperatur ändert sich die Spektrenform gravierend. Es tritt ein neues Signal bei 230.2 eV auf,

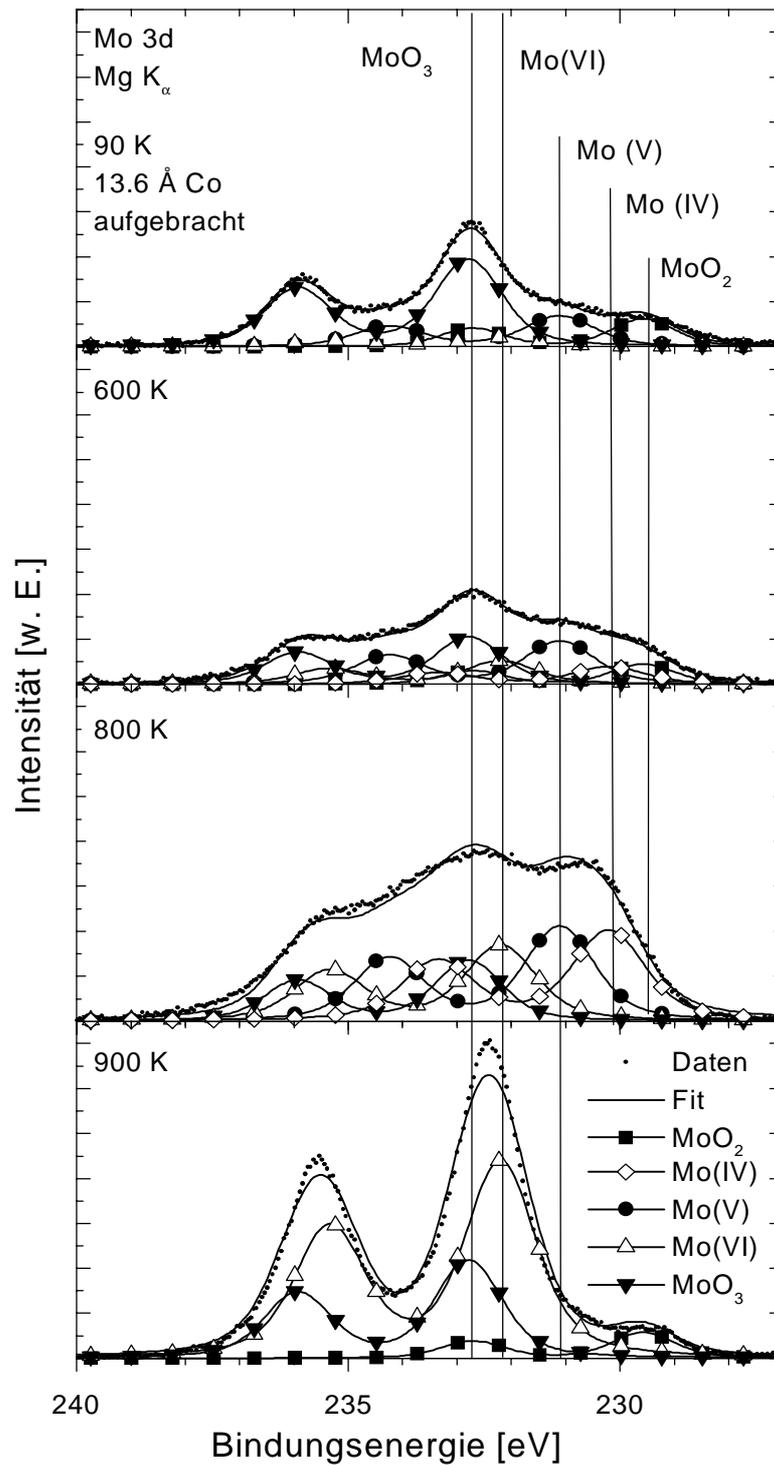


Abb. 5.10 Linienanpassung der Mo 3d-Spektren bei ausgewählten Temperaturen; das Substrat ist mit nominell 13.6 Å Co belegt; Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung; die Skalierung ist identisch mit Abb. 5.11.

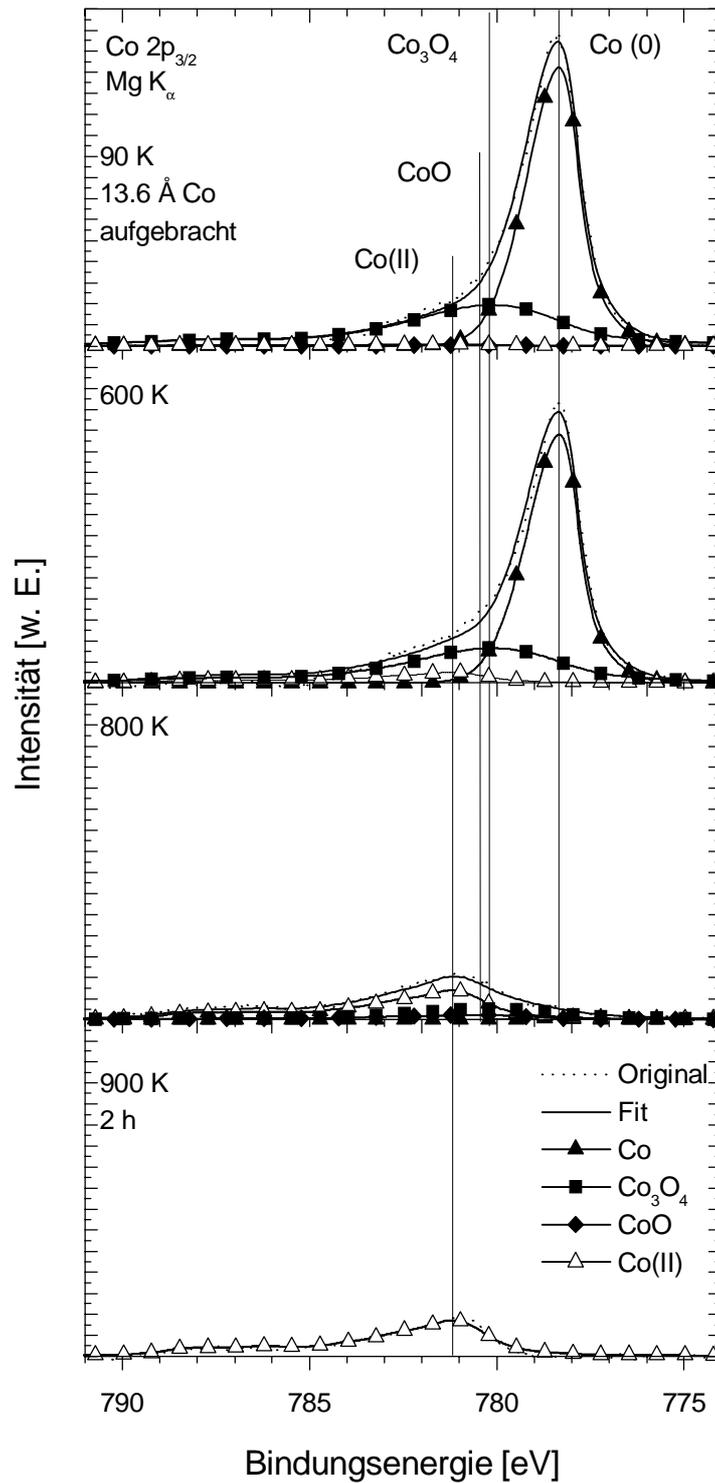


Abb. 5.11 Linienanpassung der Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren bei ausgewählten Temperaturen; das Substrat ist mit nominell 13.6 Å Co belegt; Mg K<sub>α</sub>-Anregung.

das im weiteren als Mo(IV) bezeichnet wird. Dieses erreicht seine höchste Intensität bei 800 K. McIntyre et al. [44] beschreiben einen Zustand bei 230.1 eV, der jedoch nicht eindeutig zugeordnet wird. Mit dem Mo(IV)-Signal steigt auch die Intensität der Mo(V)-Spezies. Beide Peaks sind bei 900 K aber nicht mehr nachweisbar. Bei Temperaturen oberhalb 600 K verliert der MoO<sub>2</sub>-Peak (229.6 eV) zunächst an Intensität, erscheint dann aber bei 900 K wieder. Der intensive Peak bei 232.5 eV im 900 K-Spektrum erweist sich als Einhüllende zweier Zustände, einmal des Substratsignals (MoO<sub>3</sub>) bei 232.7 und zum anderen des Mo(VI)-Zustandes bei 232.2 eV.

Anhand der Spektrenanpassungen der Co-Daten, die in Abb. 5.11 dargestellt sind, kann das Verhalten der einzelnen Co-Komponenten verfolgt werden. Neben dem Signal von metallischem Co(0) bei 778.3 eV kann als weitere Komponente bei 90 K noch Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit einer Bindungsenergie von 780.1 eV identifiziert werden. Bei höheren Temperaturen (600 K) erscheint langsam ein zusätzliches Signal, dessen Bindungsenergie bei 781.2 eV liegt und das einer Co(II)-Komponente zugeordnet wird. Ab einer Temperatur von 800 K kann Co(II) als dominante Spezies und in weit geringerem Maß Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CoO nachgewiesen werden, während bei 900 K Co(II) als einzig verbliebene Co-Komponente vorliegt.

Um die Intensitäten der Co-Spektren direkt mit denen der Mo-Spektren zu vergleichen, werden die Mo-Intensitäten mit 2.03 multipliziert. Der Faktor ergibt sich aus dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte, der mittleren freien Weglängen der Photoelektronen, sowie des Transmissionsverhaltens des Analysators für unterschiedliche kinetische Energien der Elektronen (siehe Tab. 3).

Der Verlauf der Gesamtintensitäten in Abb. 5.12 zeigt, wie das Co-Signal während der Aufdampfphase ansteigt und das Mo-Signal abfällt. Unter der Annahme eines lagenweisen Wachstums und des Ausbleibens jeglicher Reaktion würde sich eine Dämpfung des Mo-Signals auf ca. 40% der Mo-Gesamtintensität ergeben, was hier in etwa erfüllt ist. Anhand der Spektren (siehe Abb. 5.8) ist aber zu erkennen, daß das System zumindest teilweise schon bei 90 K reagiert und obige Annahme damit unzutreffend ist; von Lagenwachstum kann also sicherlich nicht gesprochen werden. Dennoch zeigt die Überschlagsrechnung, daß sich die Dämpfung durch das aufgebrachte Co innerhalb der richtigen Größenordnung bewegt.

Zu Beginn der Heizphase bleiben die Intensitäten von Co und Mo zunächst konstant. Erst ab einer Temperatur von ca. 500 K ist ein deutlicher Anstieg der Mo-Intensität unter gleichzeiti-

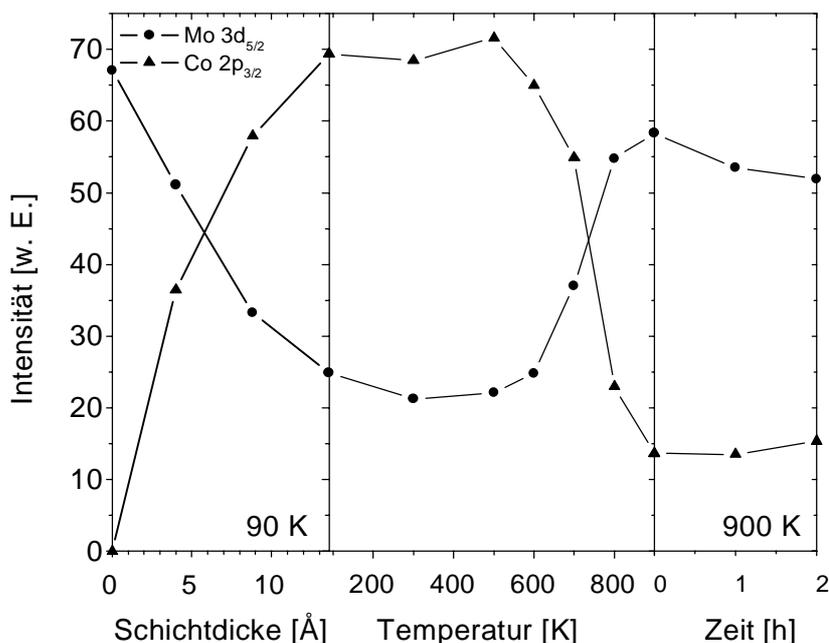


Abb. 5.12 Verlauf der Gesamtintensität des Mo  $3d_{5/2}$ - und Co  $2p_{3/2}$ -Signals; links: Aufdampfphase bei 90 K, Mitte: Heizphase, des mit  $13.6 \text{ \AA}$  Co belegten Substrats von 90 bis 900 K; rechts: Halten der Temperatur bei 900 K; zum Vergleich von Mo und Co ist die Transmission des Analysators, die Wirkungsquerschnitte und die jeweiligen mittleren freien Weglänge berücksichtigt (Korrekturfaktor der Mo-Intensität: 2.03).

ger Abnahme der Co-Kurve zu beobachten. In diesem Temperaturbereich sind auch schon an den Mo- und Co-Spektren (siehe Abb. 5.9) gravierende Änderungen der Linienformen zu erkennen. Nachdem 900 K erreicht sind, wird die Temperatur konstant gehalten und es kann eine leichte Abnahme der Mo- und eine geringe Zunahme der Co-Intensität beobachtet werden.

Eine genauere Betrachtung der vorkommenden Mo- und Co-Spezies und deren Intensitätsverläufe wird in Abb. 5.13 dargestellt. Bevor Co aufgebracht wird, sind zwei Mo-Spezies zu identifizieren, MoO<sub>3</sub> und Mo(V) (Abb. 5.13 (a)). Mit zunehmender Belegung fällt die MoO<sub>3</sub>-Intensität stark ab, die von Mo(V) wird etwas geringer abgeschwächt. Gleichzeitig treten neue Signale auf, die MoO<sub>2</sub> und Mo(VI) zugeordnet werden können. Diese verlieren mit zunehmender Schichtdicke leicht an Intensität.

Anhand der Co  $2p_{3/2}$ -Intensitäten kann mit der Erhöhung der Schichtdicke eine Zunahme von

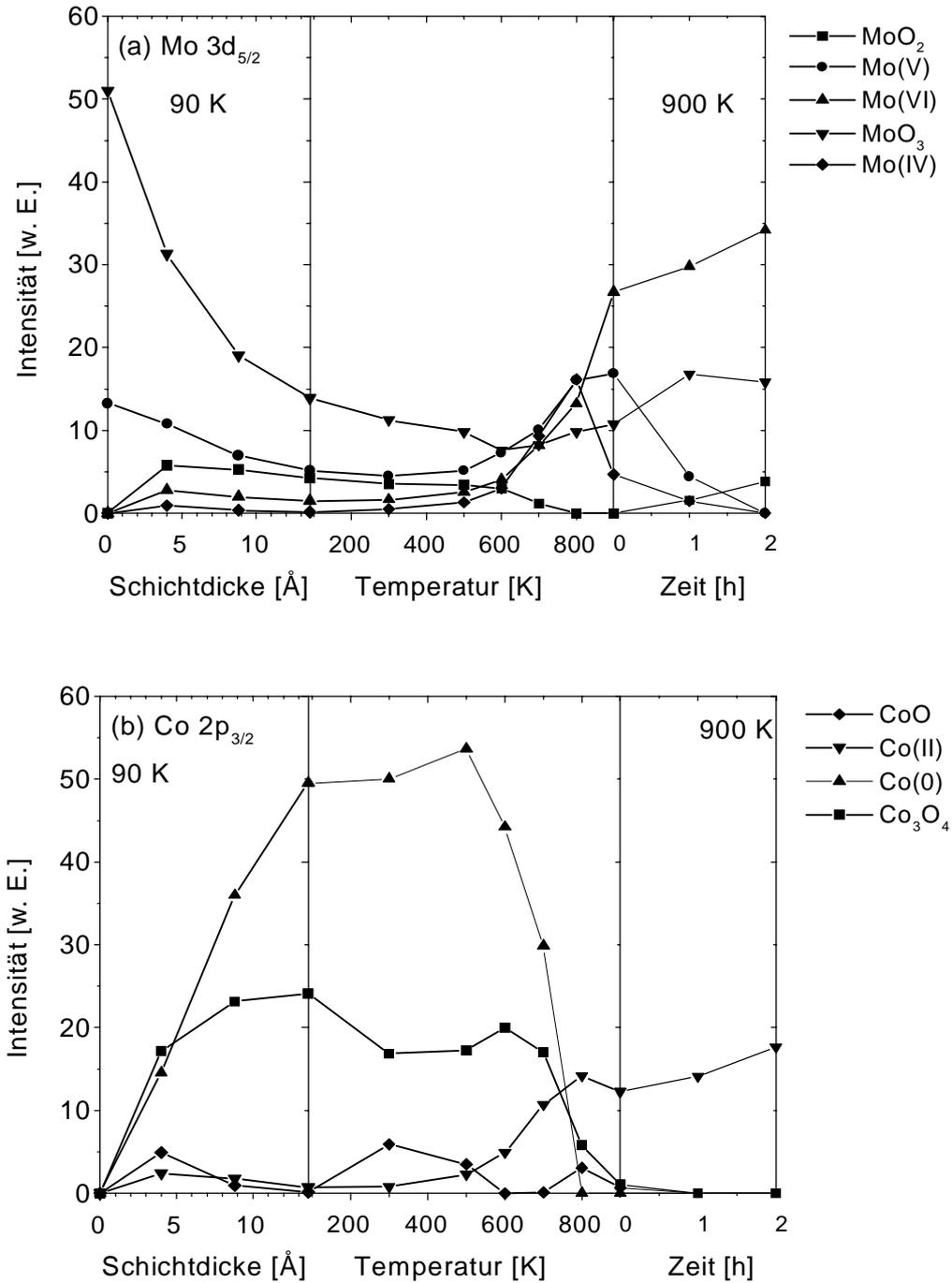


Abb. 5.13 Intensitätsverlauf einzelner Spezies; (a) Mo 3d<sub>5/2</sub>-Zustände; (b) Co 2p<sub>3/2</sub>-Zustände; links: Aufdampfphase bei 90 K, Mitte: Heizphase, des mit 13.6 Å Co belegten Substrats; rechts: Halten der Temperatur bei 900 K; bei den Mo 3d<sub>5/2</sub>-Intensitäten ist der Korrekturfaktor (2.03) berücksichtigt.

Co(0) und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  festgestellt werden (Abb. 5.13 (b)). Während das metallische Co nahezu linear zunimmt, erreicht die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Intensität mit zunehmender Schichtdicke eine Sättigung. Zusätzlich können noch zwei weitere Spezies mit geringer Intensität identifiziert werden, zum einen CoO, zum anderen Co(II). Beide Signale werden durch die darüberliegende metallische Cobaltschicht zunehmend gedämpft und sind am Schluß des Aufdampfprozesses kaum mehr nachweisbar.

Wird das Substrat geheizt, kann zunächst noch ein leichter Anstieg der Co(0)-Intensität unter gleichzeitiger geringfügiger Abnahme des  $\text{MoO}_3$ -Signals (Abb. 5.13 (a)) beobachtet werden. Dies kann mit einer gleichmäßigeren Verteilung des Cobalts auf dem Substrat erklärt werden. Weiterhin ist festzustellen, daß die CoO-Intensität bei Temperaturen zwischen 300 und 500 K auf Kosten von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zunimmt, was zum Teil sicherlich auf Unsicherheiten beim Anpassen der Spektren zurückzuführen ist. Bei Temperaturen über 500 K zeigt sich die Reaktivität des Systems. Auffällig ist, daß die Co(0)-Intensität bei Temperaturen über 500 K rapide fällt. Simultan dazu steigt der Co(II)-Gehalt an. Offensichtlich findet eine Redoxreaktion mit dem Substrat statt, was durch den gleichzeitigen Anstieg von Mo(V), Mo(IV) und Mo(VI) belegt wird. Die Co(II)-Intensität am Ende der Redoxreaktion erreicht allerdings nicht die Größe der von Co(0) bei 500 K, was durch Diffusion von Co(II) ins Volumen im Temperaturbereich oberhalb 500 K erklärt werden kann. Bei Untersuchungen an dem geordneten Schichtsystem Cr/Cu/Co/Au, bei dem Co als Diffusionsbarriere wirkt, konnte Madakson [45] zeigen, daß die Co-Schicht bei Temperaturen oberhalb von ca. 670 K ihre Sperrwirkung verliert und Co-Diffusion in Au stattfindet. Die  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Intensität fällt bei höheren Temperaturen ( $> 700$  K), was ebenso durch Diffusion von Co-Ionen erklärbar ist.

Von den Mo-Komponenten läßt sich noch das  $\text{MoO}_2$ -Signal bis zu  $T = 600$  K signifikant nachweisen. Bei höheren Temperaturen fällt dann die Intensität deutlich ab. Die  $\text{MoO}_3$ -Intensität bleibt im wesentlichen konstant und dies trotz der abnehmenden Dämpfung durch die Co(0)-Schicht. Durch die Reaktion von Co(0) mit dem Substrat entstehen andere Mo-Spezies, die die  $\text{MoO}_3$ -Konzentration im oberflächennahen Bereich verringern. Beide Effekte wirken in gegensätzlicher Weise, was die nahezu unveränderten  $\text{MoO}_3$ -Intensität erklärt.

Wird die Temperatur weiter bei 900 K gehalten, kann eine geringe Zunahme der Mo(VI)-Intensität beobachtet werden. Simultan mit dem steigenden Mo(VI)-Signal sinkt die Intensität der Mo(IV)-Spezies auf Null, nachdem sie zunächst bei 800 K ein Intensitätsmaximum

erreicht hat. Einen ähnlichen Intensitätsverlauf zeigt auch Mo(V), das bei 900 K das Signalmaximum erreicht und mit zunehmender Heizdauer wieder abnimmt, so daß es nach Abschluß des Experiments nicht mehr nachweisbar ist. Die MoO<sub>2</sub>-Intensität ist mit zunehmender Heizdauer bei 900 K wieder nachweisbar. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß bei dieser Temperatur die thermodynamisch instabilere Oxidationsstufe (V) in die stabileren (VI) und (IV) überführt werden [29]. Parallel dazu ist im Co-Intensitätsverlauf ein leichter Anstieg der Co(II)-Spezies zu erkennen. Möglicherweise verteilt sich das Co(II) lateral innerhalb des Substrats.

### 5.3.3 Intensitätsvergleich von Co(II), Mo(IV) und Mo(VI)

Um ein klareres Bild über den Reaktionsverlauf zu bekommen werden im Anschluß noch die Intensitäten spezieller Zustände explizit betrachtet. Die Spezies, die eindeutig einer Verbindung zugeordnet werden können, sind in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Dazu zählen MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Co(0), CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und auch Mo(V), das als oxidische Komponente schon vor dem Aufdampfen von Cobalt vorliegt [40].

Ein Vergleich der Intensitäten von Co(II), Mo(IV) und Mo(VI) ist in Abb. 5.14 dargestellt. Die einzelnen Intensitäten verlaufen bis ca. 800 K nahezu parallel. Oberhalb von 800 K fällt die Intensität der Mo(IV)-Spezies rapide und verschwindet nach 2 h Heizen bei 900 K. Der Co(II)-Peak zeigt ein leichtes Absinken der Intensität, um dann bei 900 K gleichmäßig anzusteigen. Im Gegensatz dazu gewinnt das Mo(VI)-Signal auch oberhalb von 800 K an Intensität. Dies geschieht wohl auf Kosten der Mo(IV)-Intensität, was aus dem konträren Kurvenverlauf zu schließen ist. Bei konstant 900 K steigt die Signalintensität von Mo(VI) parallel zur Co(II)-Intensität an.

Aus dem Intensitätsverlauf in Abb. 5.14 kann ein stöchiometrisches Verhältnis von Co zu Mo abgeleitet werden, wobei nicht klar ist ob Co(II) mit beiden Mo-Spezies in Beziehung zu setzen ist, oder nur mit der bei 900 K verbleibenden Mo(VI)-Verbindung. Deshalb ist in Abb. 5.15 zum einen das Verhältnis von Co(II) zu (Mo(IV) + Mo(VI)), zum anderen von Co(II) zu Mo(VI) dargestellt. Der qualitative Kurvenverlauf ist in beiden Graphen ähnlich. Mit Beginn des Aufbringens von Co stellt sich ein Verhältnis von ca. 0.7 bzw. 0.9 ein, das beim letzten Aufdampfschritt auf ca. 0.5 abfällt. Hier scheint die Diffusion von Co(II) innerhalb des Substrats die Co(II)-Konzentration in Oberflächennähe zu vermindern. Gleichzeitig reagiert weni-

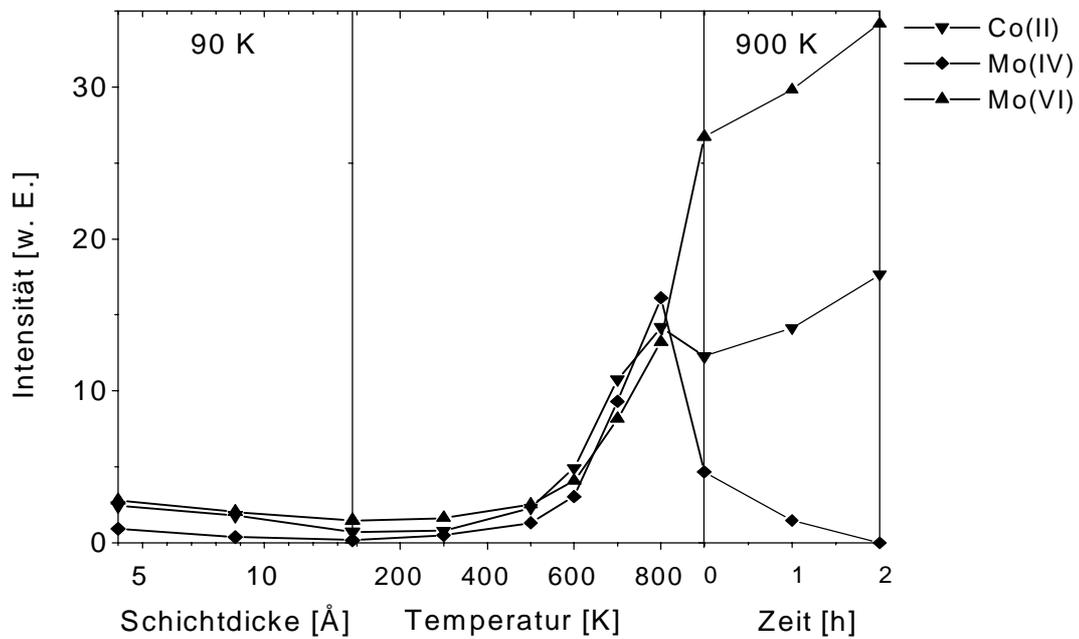


Abb. 5.14 Intensitätsverlauf von  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Mo(IV)}$  und  $\text{Mo(VI)}$  im Vergleich; links: Aufdampfphase, Mitte: Heizphase, rechts: bei 900 K.

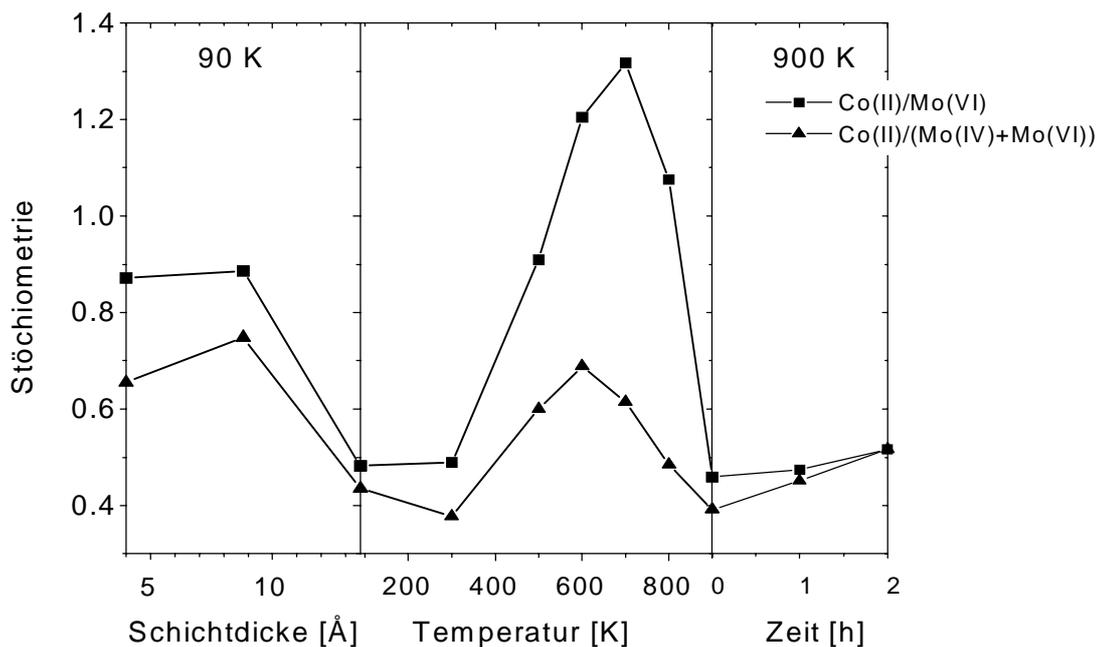


Abb. 5.15 Stöchiometrisches Verhältnis von  $\text{Co(II)}$  zu  $(\text{Mo(IV)} + \text{Mo(VI)})$  bzw.  $\text{Co(II)}$  zu  $\text{Mo(VI)}$ ; links: Aufdampfphase, Mitte: Heizphase, rechts: bei 900 K.

ger Cobalt zu Co(II), was dazu führt, daß insgesamt die Co(II)-Konzentration in der oberflächennahen Zone verringert wird. Mit steigender Temperatur ist auch ein Anstieg des stöchiometrischen Verhältnis verbunden, bis bei ca. 600 K ein Maximum erreicht ist. Ein Vergleich mit Abb. 5.13 zeigt, daß im Bereich des Kurvenmaximums in Abb. 5.15 sowohl die Co(0)- als auch die Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Intensität stark abfällt. Dies läßt den Schluß zu, daß hier vermehrt Co(II) an der Oberfläche gebildet wird, das dann ins Substrat diffundiert (siehe auch Abb. 5.14). Bei höheren Temperaturen fällt das Verhältnis wieder ab. Dies zeigt an, daß die Bildung von Co(II) an der Oberfläche langsamer ist als dessen Diffusion ins Volumen. Nachdem das gesamte metallische Cobalt und auch das Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reagiert hat, stellt sich ein Verhältnis von ca. 0.4 bzw. 0.5 ein. Wird die Temperatur bei 900K gehalten kann noch ein leichter Anstieg beobachtet werden. Das stöchiometrische Verhältnis pendelt sich am Ende der Meßserie bei ca. 0.5 ein. Als mögliche Erklärung kann eine gleichmäßigere laterale und stabile Verteilung von Co(II) im Substrat angenommen werden.

## 5.4 Aufdampfen von Cobalt bei 300 K und Erwärmen auf 800 K

Auf eine MoO<sub>3</sub>-Probe wurde in mehreren Schritten bei 300 K Cobalt aufgedampft und anschließend schrittweise auf 800 K erwärmt. Dabei wurde eine nominelle Aufdampftrate von 0.4 Å/min eingestellt. Die Probe wurde mittels XPS charakterisiert, wobei Mg K<sub>α</sub>-Anregung verwendet wurde. Um eventuelle Unterschiede zu den 90K Experimenten bezüglich auftretender Spezies herauszustellen, werden die Ergebnisse im folgendem mit den Resultaten aus Kapitel 5.3 vergleichend dargestellt.

### 5.4.1 Diskussion der Meßdaten

In Abb. 5.16 (a) sind die Molybdän 3d<sub>5/2</sub>- und 3d<sub>3/2</sub>-Zustände bei unterschiedlichen Cobaltbelegungen dargestellt. Die Analogie zu den Spektren aus Kapitel 5.3 sind klar zu erkennen. Insbesondere ist ein breites Signal bei 230 eV vorhanden. Bei einer Schichtdicke von 8.8 Å ist jedoch im Aufdampfexperiment bei 300 K der Peak bei 230 eV im Verhältnis zum Hauptsignal bei 232.7 eV deutlich größer als beim '90 K-Experiment' (vergl. Abb. 5.8 (a)). Selbst im Vergleich zum 300 K-Spektrum in Abb. 5.9 (a) (13.6 Å Co bei 90K aufgebracht und erwärmt) ist der Peak bei 230 eV in Abb. 5.16 (a) im Verhältnis zum Hauptsignal intensiver.

Ergänzend zu den Mo-Spektren sind in Abb. 5.16 (b) die Cobaltspektren bei unterschiedlicher

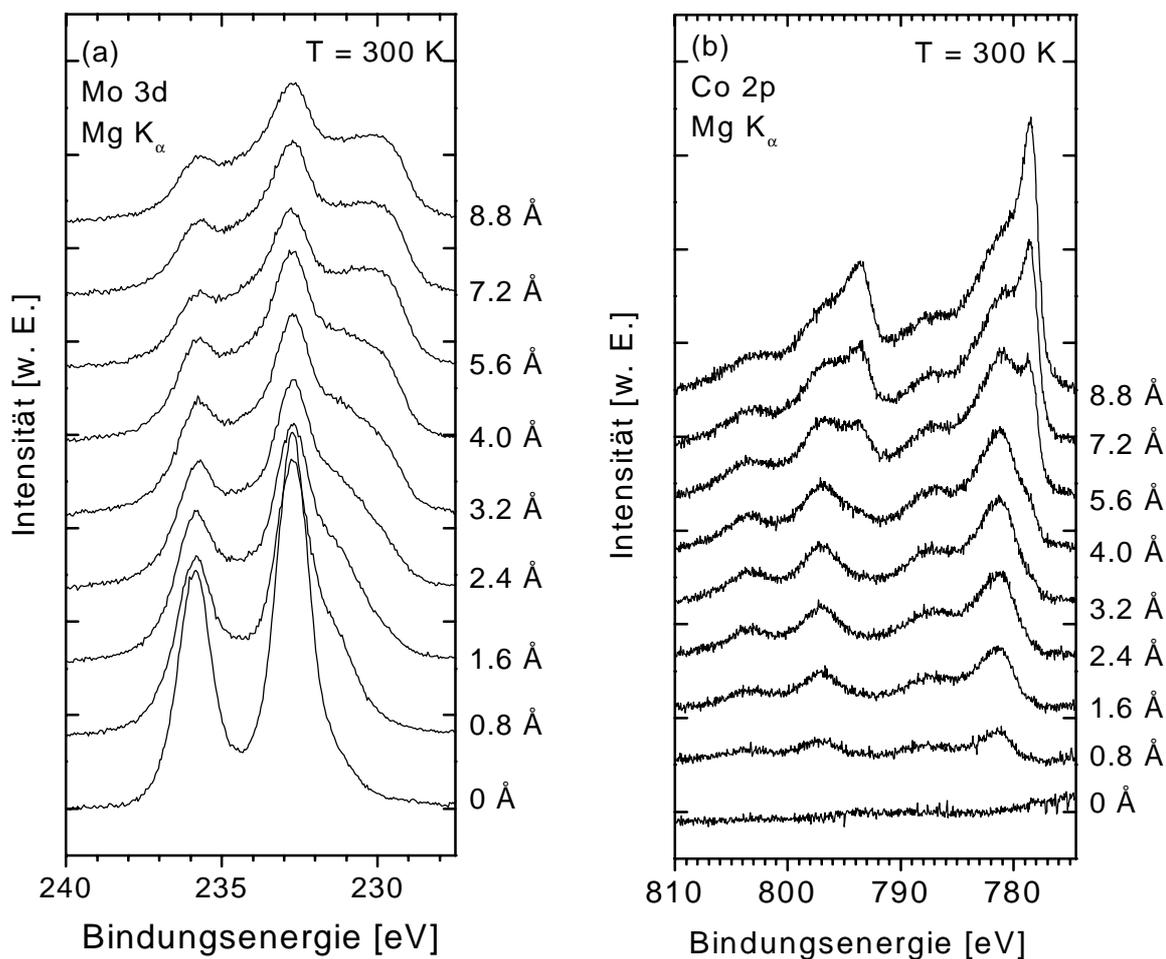


Abb. 5.16 (a) Mo-3d- und (b) Co 2p-Spektren mit unterschiedlichen Co-Schichtdicken bei 300 K; Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung; die Skalierungen sind untereinander identisch.

Substratbedeckungen gezeigt. Auch hier ist eine analoge Linienform wie im '90 K-Experiment' zu erkennen. Dennoch zeigt sich auch hier, daß die Schulter im Bereich von 780 bis 782 eV im Verhältnis zum dominierenden metallischen Signal bei 778.3 eV intensiver ist als beim '90 K-Experiment' (8.8 Å) oder auch bei 300 K (13.6 Å Co-Schichtdicke bei 90 K und erwärmen, Abb. 5.9 (b)).

Die so präparierte Probe verblieb ca. 12 h im Vakuum und wurde anschließend in mehreren Schritten auf 800 K geheizt. In Abb. 5.17 (a) sind die dazugehörigen Mo 3d-Spektren dargestellt. Erst ab ca. 600 K ist eine deutliche Änderung der Linienform zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur wird die Intensität der Schulter bei ca. 230 geringer und es bildet sich ein

dominanter Peak mit der dazugehörigen Spin-Bahn aufgespaltenen Komponente bei ca. 232.5 eV aus. Insgesamt ist die Ähnlichkeit der beschriebenen Heizserie mit den vorherigen Experimenten (Kapitel 5.3) stark ausgeprägt.

Wird die Linienform der Co-Region betrachtet (Abb. 5.17 (b)), können die Spin-Bahn aufgespaltenen Zustände der verschiedenen Co-Komponenten unterschieden werden. Die Linienform ändert sich analog zum '90 K-Heizexperiment' im Kapitel 5.3 (Abb. 5.9 (b)) bis ca. 600 K nur minimal. Erst bei höheren Temperaturen (> 700 K) ist eine deutliche Intensitätsabnahme des Signals bei 778.3 eV zu erkennen. Bei 800 K können, wie schon im '90 K-Heizexperiment' (Kapitel 5.3) gezeigt, nur noch zwei Peaks erkannt werden. Zum einen der Peak im Bereich von 780 bis 782 eV, der zu Beginn als Schulter zu beobachten war, und zum anderen der dazugehörige Shake up.

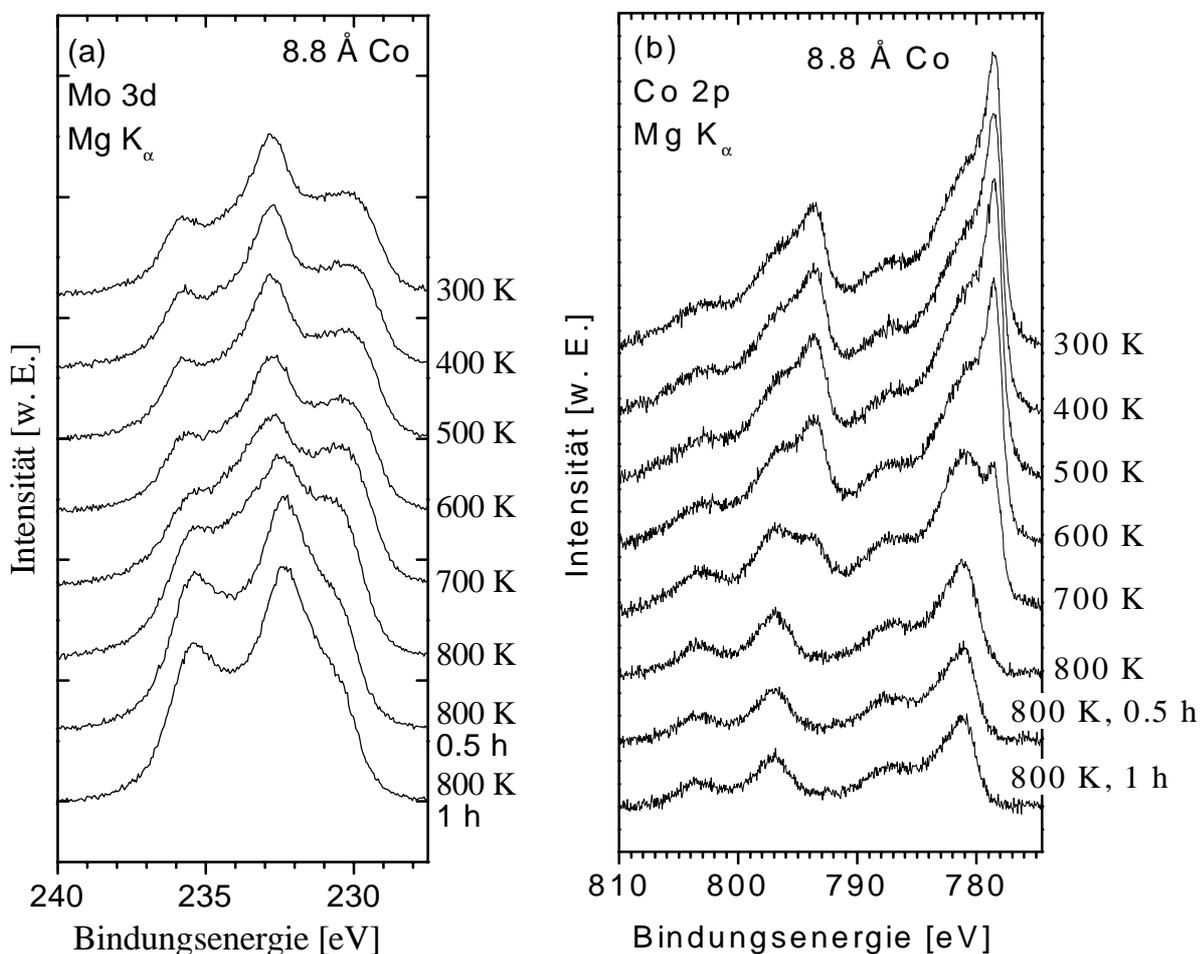


Abb. 5.17 (a) Mo 3d- und (b) Co 2p-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen; Substrat ist bei 300 K mit nominell 8.8 Å Co vorbelegt.

## 5.4.2 Intensitätsverlauf der einzelnen Komponenten

In Abb. 5.18 wird der Verlauf der Gesamtintensitäten dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß bei 300 K die Intensität des Mo-Signal annähernd linear abfällt, während die des Cobalts steigt. Angesichts der Änderung der Spektrenform bei Zunahme der nominellen Schichtdicke kann nicht von einem einfachen Wachstumsmodus ausgegangen werden. Statt dessen diffundieren und reagieren einzelne Spezies. Gegen lagenweises Wachstum spricht jedenfalls, daß die Dämpfung des Mo-Signals nur ca. 36% beträgt. Ein lagenartiges Wachstum mit einer Schichtdicke von ca. 8.8 Å sollte aber eine Intensitätsverminderung von ca. 45% zur Folge haben. Beim 90 K Aufdampfexperiment konnte bei einer Belegung von 8.8 Å eine Dämpfung der Mo 3d-Intensität von ca. 50% festgestellt werden. Dies zeigt, daß die Reaktion von Co mit dem Substrat und die Diffusion von Co-Ionen ins MoO<sub>3</sub> stärker ausgeprägt ist als bei 90 K. Zusätzlich könnte sich hier auch eine Tendenz zum 3-dimensionalen Wachstum zeigen.

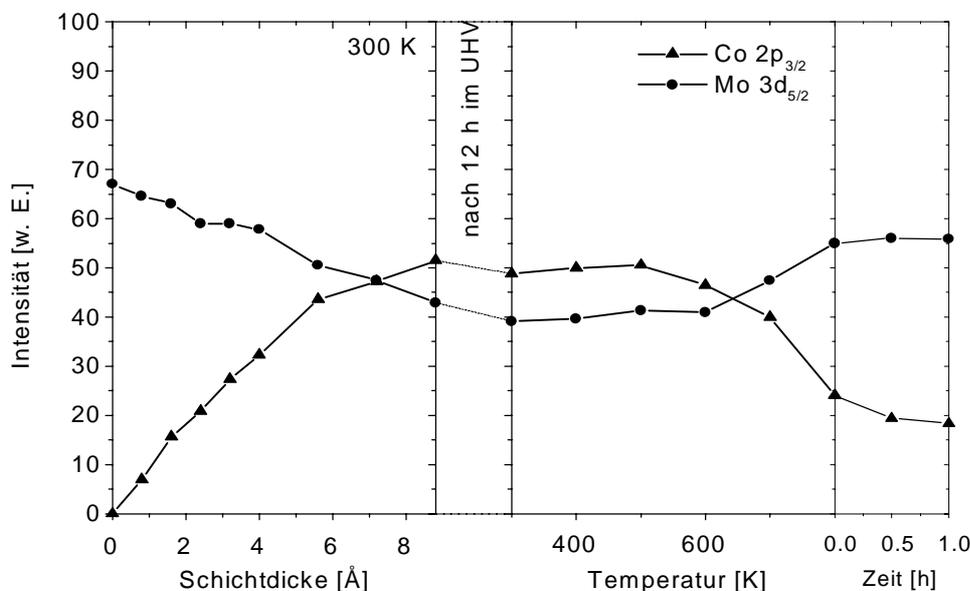


Abb. 5.18 Verlauf der Gesamtintensitäten von Mo 3d<sub>5/2</sub> und Co 2p<sub>3/2</sub>; links: Aufdampfphase bei 300 K, Mitte: Heizphase, des mit 8.8 Å Co belegten Substrats; rechts: Halten der Temperatur bei 800 K; für die Mo-Intensität ist der Korrekturfaktor von 2.03 berücksichtigt.

Die leichte Abnahme der Gesamtintensitäten während der 12 h im Vakuum hängt vermutlich mit Kontamination aus dem Restgas zusammen. Bei Temperaturerhöhung ist bis 500 K nur ein leichter Anstieg der Co- und Mo-Intensität zu erkennen, was durch die Desorption von adsor-

bierten Verunreinigungen erklärt werden kann. Erst ab 500 K steigt die Mo-Intensität, während die von Co fällt.

Um den Intensitätsverlauf genauer zu analysieren ist dieser in Abb. 5.19 für die einzelnen Mo  $3d_{5/2}$ - (a) und Co  $2p_{3/2}$ -Zustände (b) dargestellt, wobei die entsprechenden Linienanpassungen in Anhang A abgebildet sind. Die Intensität des  $\text{MoO}_3$ -Zustands nimmt einerseits aufgrund von Dämpfung durch die Co-Schicht, andererseits durch die eintretende Reaktion von Co mit dem Substrat ab. Wie auch beim '90 K-Experiment' bleiben die Intensitäten von Mo(VI), Mo(IV),  $\text{MoO}_2$  und Mo(V) ab einer Schichtdicke von ca. 4 Å relativ konstant.

Signifikante Unterschiede zum '90 K-Experiment' zeigen sich aber im Intensitätsverlauf der einzelnen Co-Spezies. Schon beim ersten Aufdampfschritt bei 300 K bildet sich Co(II), das bis zu einer Schichtdicke von 2,4 Å das intensivste Co-Signal ist. Weiterhin ist in Abb. 5.19 (b) zu erkennen, daß sich für CoO im Gegensatz zum 90 K Experiment eine signifikante Signalintensität nachweisen läßt, deren Betrag ab einer Schichtdicke von 5,6 Å abnimmt. Zusätzlich fällt auf, daß sich erst ab ca. 4 Å sowohl  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als auch metallisches Co(0) detektieren lassen. Beim Aufdampfen von Co bei 300 K (Abb. 5.19 (b)) ist die Intensität des Co(0)-Signals für eine Schichtdicke von 8,8 Å etwa halb so groß wie im Falle von 8,8 Å Co bei 90 K aufgebracht (vergl. Abb. 5.13 (b)).

Während des 12 stündigen Verbleibs im Vakuum ändern sich die Intensitäten der einzelnen Spezies relativ zueinander, was nur durch eine fortschreitende Reaktion, also einem kinetischen Effekt zu erklären ist.

Mit zunehmender Temperatur (bis 600 K) (Abb. 5.19) zeigen sich sowohl in den Mo  $3d_{5/2}$ -[43] als auch in den Co  $2p_{3/2}$ -Intensitäten kaum Änderungen. Von ca. 600 bis 800 K fallen die Co(0)-,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - und  $\text{MoO}_2$ -Intensitäten und die von Mo(VI), Mo(IV), Co(II) und CoO steigen an. Im Experiment bei 90 K zeigen sich diese Kurvenverläufe schon ab ca. 500 K, wobei bis 800 K die Intensität von Mo(IV) stärker steigt als in Abb. 5.19 (a) (Aufdampfen bei 300 K) zu sehen ist. Wird die Temperatur der Probe für 1 h auf 800 K gehalten, können noch folgende Spezies nachgewiesen werden: Mo(VI),  $\text{MoO}_3$ , Mo(V), Mo(IV), Co(II) und CoO. Offensichtlich reicht diese Temperatur auch nach 1 h nicht aus, den Endzustand des '90 K-Experiments' (Mo(VI),  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ , Co(II)) zu erreichen.

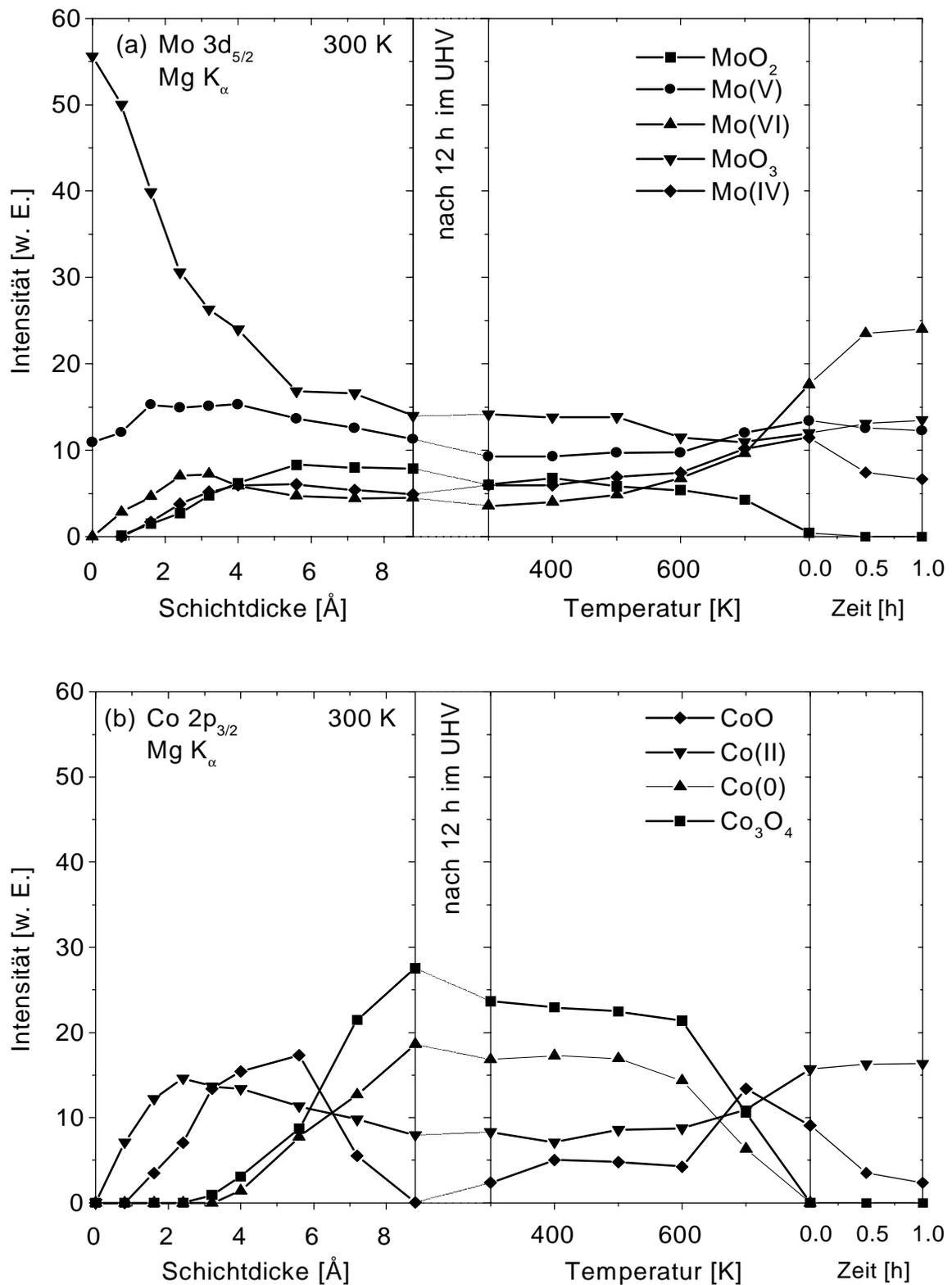


Abb. 5.19 Intensitätsverlauf der (a) Mo 3d<sub>5/2</sub>- und (b) Co 2p<sub>3/2</sub>-Zustände; links: Aufdampfphase bei 300 K, Mitte: Heizphase; rechts: Halten der Temperatur bei 800 K; Korrekturfaktor für Mo-Intensität: 2.03.

### 5.4.3 Intensitätsvergleich von Co(II), Mo(IV) und Mo(VI)

Ein Vergleich zwischen den Intensitäten von Co(II), Mo(IV) und Mo(VI) wird in Abb. 5.20 gezeigt. Darin ist im Gegensatz zu den Experimenten bei 90 K (vergl. Abb. 5.14) erkennbar, daß bis zu einer Schichtdicke von 2.4 Å alle drei Kurven ansteigen, wobei die Intensität von Co(II) stärker zunimmt als die der Mo-Komponenten. In diesem Bereich wird wohl das aufgebrauchte Co zu Co(II) oxidiert und reichert sich zunächst im oberflächennahen Bereich der Probe an. Bei höheren Bedeckungen tritt vermehrt die Signaldämpfung in den Vordergrund, was einen leichten Abfall der Intensität zur Folge hat. Dies ist auch anhand der eingezeichneten Kurven leicht zu erkennen, wobei der Co(II)-Graph sich zusehends der Mo(IV)-, bzw. Mo(VI)-Linie nähert. Aus dieser Annäherung ist zu schließen, daß die Reaktion von Co(0) zu Co(II) sich zumindest verlangsamt. Gleichzeitig findet aber Diffusion statt, was eine gleichmäßigere Verteilung des Co(II) innerhalb des Substrats fördert. Möglich wäre auch, daß Mo-Spezies (Mo(VI) und Mo(IV)) relativ zum Co(II) näher an die Oberfläche wandern.

Beim Heizen verhält sich der leicht ansteigende Kurvenverlauf der drei Komponenten analog den Experimenten aus Kapitel 5.3, Abb. 5.14. Insbesondere fällt die Intensität von Mo(IV) bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 800 K.

Zur genaueren Analyse ist in Abb. 5.21 das stöchiometrische Verhältnis von Co(II) zu Mo(VI) und Co(II) zu (Mo(VI) + Mo(IV)) dargestellt. Im ersten Fall (Co(II) : Mo(VI)) bewegt sich das Verhältnis während des Aufdampfens zwischen 2.6 und 1.8. Insgesamt ist aus dem Kurvenverlauf kein klarer Trend zu erkennen. Der Sprung des Verhältnisses während der 12 stündigen Lagerzeit ist durch die Abnahme der Mo(VI)-Intensität zugunsten der Mo(IV)-Intensität begründet (siehe Abb. 5.20).

Im zweiten Fall (Co(II) : (Mo(VI) + Mo(IV))) kann der Graph in zwei Bereiche unterteilt werden, einen mit starkem Abfall der Kurve und einen mit flacherem. Der starke Abfall ist geprägt durch zwei überlagernde Prozesse, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen.

Mit Beginn des Aufbringens von Co auf MoO<sub>3</sub> wird Co zu Co(II) oxidiert und MoO<sub>3</sub> reduziert (siehe auch Abb. 5.19). Das entstehende Co(II) ist vermutlich im oberflächennahen Bereich lokalisiert, während sich die reduzierten Molybdän-Spezies im Volumen befinden. Simultan zur Redox-Reaktion diffundiert das Co(II) in das Substrat. Dabei wird der Diffusionsprozeß dominant; das Co(II) verteilt sich gleichmäßiger innerhalb der MoO<sub>3</sub>-Schicht. Ein solcher Prozeß würde den starken Abfall des Graphen bis zu einer Schichtdicke von 3.2 Å erklären. Der

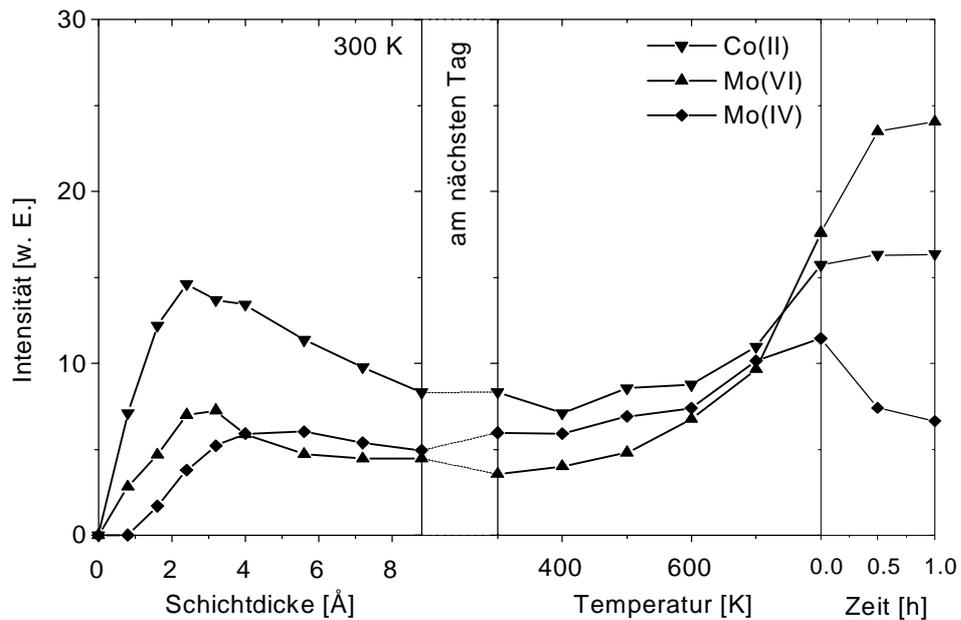


Abb. 5.20 Intensitätsverlauf der Co(II)-, Mo(VI) und Mo(IV)-Signale, links: Aufdampfphase bei 300 K, Mitte: Heizphase, des mit 8.8 Å Co belegten Substrats; rechts: Halten der Temperatur bei 800 K; für die Mo-Intensität ist der Korrekturfaktor von 2.03 berücksichtigt.

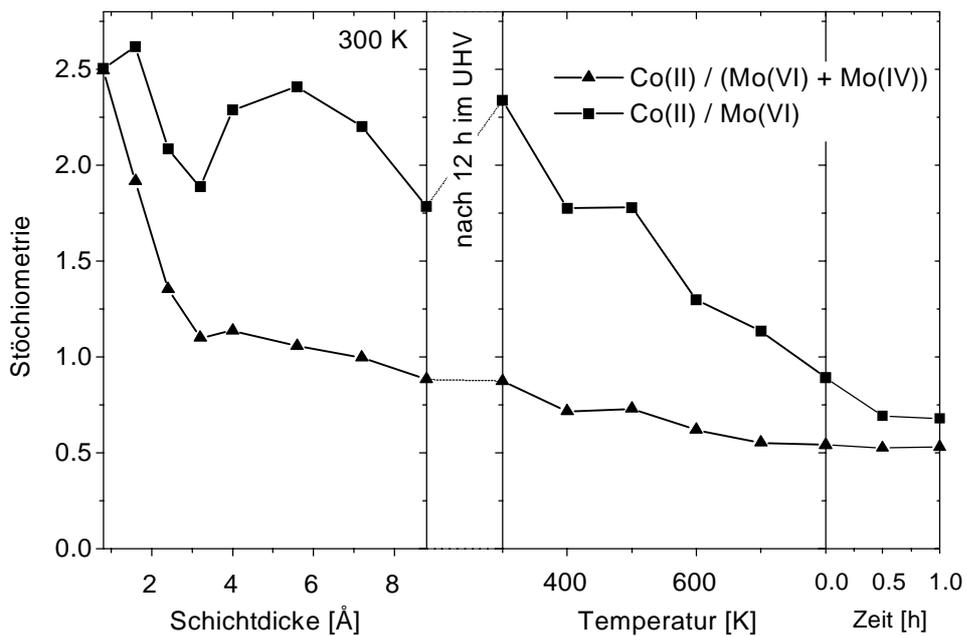


Abb. 5.21 Stöchiometrisches Verhältnis von Co(II) zu (Mo(VI) + Mo(IV)) bzw. Co(II) zu Mo(VI); Co bei 300 K aufgebracht und erwärmt.

flachere Abfall des Graphen läßt sich durch eine Abnahme der Bildung von Co(II) erklären, wobei sich die Diffusion des schon vorhandenen Co(II) weiter fortsetzt.

Bei Temperaturerhöhung weisen beide Kurven eine Abnahme des stöchiometrischen Verhältnisses auf. Die maßgebliche Komponente für diesen Kurvenverlauf ist Mo(VI), deren Intensität während der ganzen Heizperiode stärker ansteigt, als die von Co(II) oder Mo(IV) (siehe Abb. 5.20). Insgesamt ist zu erkennen, daß beide Kurven qualitativ den gleichen Verlauf aufweisen und sich offensichtlich einem Grenzwert nähern, der in etwa bei 0.5 liegt.

## 5.5 Aufdampfen von Cobalt bei 600 K und Erwärmen auf 800 K

Ein MoO<sub>3</sub>-Substrat wurde bei 600 K mit Cobalt bedampft und anschließend auf 800 K geheizt. Die Aufdampftrate betrug nominell 0.4 Å/min. Es wurde eine Schichtdicke von  $d = 36 \text{ \AA}$  erreicht. Die Probe wurde unter Verwendung von Al K<sub>α</sub>-Strahlung als Anregungsquelle mit einer Passenergie von 5 eV untersucht. Hier werden wie auch im Kapitel 5.4 Vergleiche zu den '90 K-Experimenten' bezüglich auftretender Spezies angestellt.

### 5.5.1 Diskussion der Meßdaten

Die Spektren der Mo-Region sind in Abb. 5.22 (a) dargestellt. Wie schon in den vorher beschriebenen Spektren ist auch hier an der niederenergetischen Flanke des dominanten Signals bei 232.7 eV ein kleine Schulter vorhanden, deren Intensität sich mit zunehmender Schichtdicke erhöht. Ab einer Schichtdicke von ca.  $8 \text{ \AA}$  wird das Spektrum sehr unstrukturiert und es sind nur noch zwei sehr breite Peaks bei ca. 232 und 234.7 eV erkennbar, die bei weiterer Bedeckung miteinander verschmelzen. Dies steht im Gegensatz zu den Spektren der Heizexperimente aus Kapitel 5.3 und 5.4 bei denen Co bei 90 bzw. 300 K aufgebracht wurde. Dort war bei 600 K ein dominanter Peak zu sehen, der an beiden Seiten von Schultern flankiert wurde. Nach dem letzten Aufdampfschritt bei  $36 \text{ \AA}$  (Abb. 5.22 (a)) sind wieder zwei Signale erkennbar, wobei die hochenergetische Flanke des 3d<sub>3/2</sub>-Peak flach ausläuft.

Die Spektren der Co-Region sind in Abb. 5.22 (b) präsentiert und zeigen die Spin-Bahn-Aufspaltung der Co 2p-Zustände. Bei einer niedrigen Co-Belegung bis ca.  $2 \text{ \AA}$  ist im Bereich des 2p<sub>3/2</sub>-Peaks ein Signal bei einer Bindungsenergie von ca. 781 eV mit dem dazugehörigen Shake up zu erkennen. Mit zunehmender Schichtdicke entwickelt sich noch ein weiterer Peak

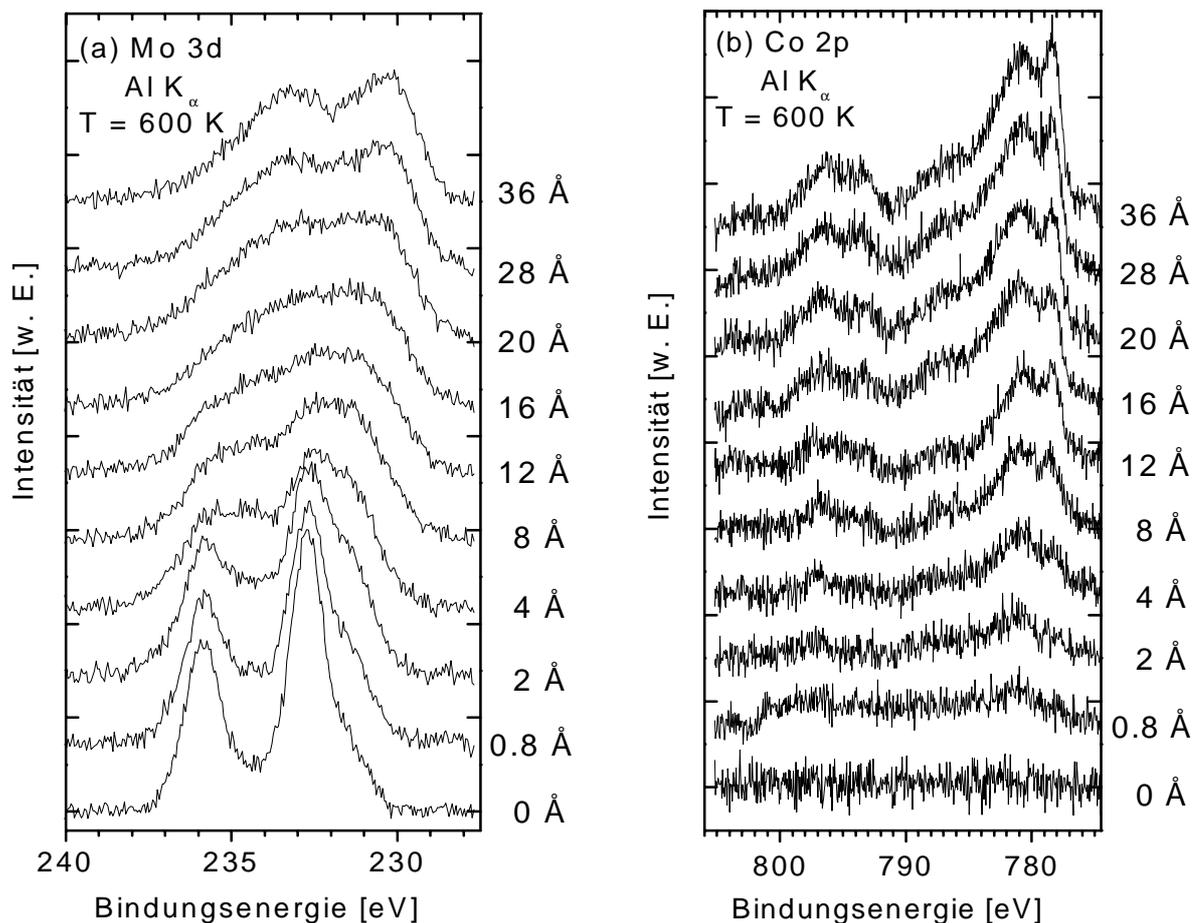


Abb. 5.22 (a) Mo 3d- und (b) Co 2p-Spektren mit unterschiedlicher Co-Bedeckung bei 600 K; Al  $K_{\alpha}$ -Anregung; die Skalierungen sind identisch.

bei 778.3 eV, dessen Intensität sich analog zum Signal bei ca. 781 eV mit der nominellen Schichtdicke erhöht. Im Vergleich zu den Co-Spektren der vorherigen Experimente (Kapitel 5.3 und 5.4) zeigt sich bezogen auf das Gesamtsignal eine wesentlich geringere Intensität des metallischen Peaks bei 778.3 eV.

Nachdem die Probe 12 h im Vakuum verblieb, wurde sie in mehreren Schritten auf 910 K geheizt. In Abb. 5.23 (a) sind die Mo 3d-Spektren zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur bilden sich bei 910 K wieder zwei Peaks, die aber im Vergleich zu Abb. 5.9 (a) (Co bei 90 K aufgebracht und auf 900 K erwärmt) nicht so scharf ausgebildet sind. Ergänzend dazu sind in Abb. 5.23 (b) die Co  $2p_{3/2}$ -Spektren abgebildet. Bei höheren Temperaturen vermindert sich analog zu den vorherigen Experimenten die Intensität des Peaks bei 778.3 eV. Allerdings fällt auf, daß das Signal selbst bei 910 K noch klar zu erkennen ist. Dies ist insofern erstaunlich, als

bei den Messungen, die in Kapitel 5.3 und 5.4 (Abb. 5.9 (b) und Abb. 5.17 (b)) beschrieben sind, schon bei 800 K kein Peak bei 778.3 eV mehr vorhanden war. Anzumerken ist hierbei, daß die Schichtdicke hier in etwa doppelt so groß ist wie im '90K-Experiment' (Kapitel 5.3).

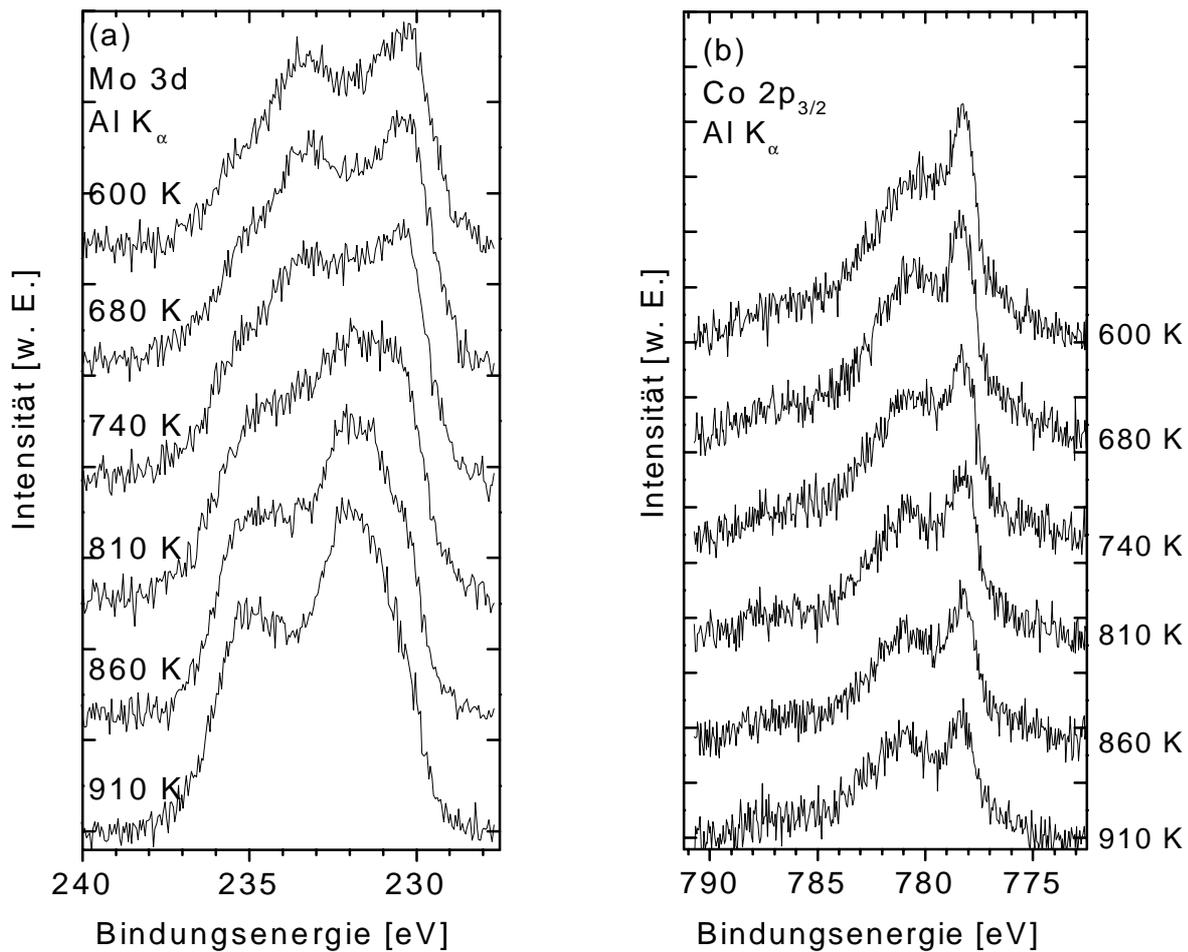


Abb. 5.23 (a) Mo 3d- und (b) Co 2p-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen; Substrat ist mit nominell 3 6Å Co belegt; Al K $\alpha$ -Anregung.

### 5.5.2 Intensitätsverlauf der einzelnen Komponenten

In Abb. 5.24 ist der Verlauf der Gesamtintensität der Mo 3d $_{5/2}$ - und Co 2p $_{3/2}$ -Signale dargestellt. Mit Zunahme der Co-Schichtdicke ist nur eine ca. 15%ige Dämpfung der Mo-Intensität festzustellen, während die Co-Intensität stark zunimmt. Möglicherweise finden bei dieser Temperatur Diffusionsprozesse statt, wobei die oberflächennahen Schicht an Sauerstoff verarmt. Ein Indiz dafür ist der etwa 30%ige Anteils der Mo(IV)-Komponente (Abb. 5.25) am Gesamtsignal. Im Vergleich zum Mo(VI) benötigt Mo(IV) in etwa 33% weniger Sauerstoffio-

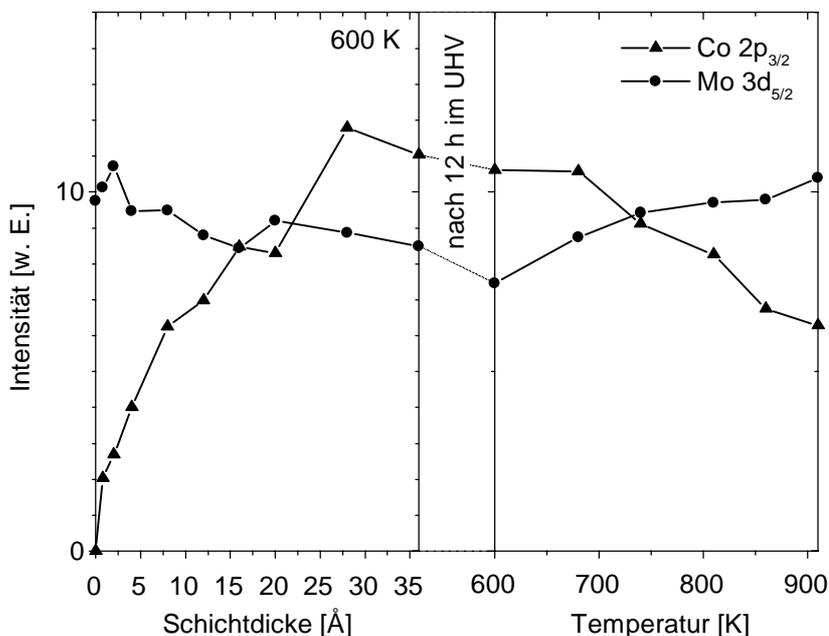


Abb. 5.24 Verlauf der Gesamtintensitäten von Mo 3d<sub>5/2</sub> und Co 2p<sub>3/2</sub>; bei der Mo-Intensität ist der Korrekturfaktor von 2.04 berücksichtigt.

nen um die Elektroneutralität sicherzustellen. Zusätzlich ist scheint hier die Tendenz zum 3-dimensionalen Wachstum stärker ausgeprägt zu sein als beim '300 K-Experiment'.

Die Intensitäten der einzelnen Spezies ist einer Linienanpassung entnommen, die in Anhang A abgebildet ist. Auftragungen der Intensitätsverläufe einzelner Mo- und Co-Spezies sind zur genaueren Analyse in Abb. 5.25 (a) und (b) dargestellt. Nach dem Aufbringen von Co fällt die MoO<sub>3</sub>-Intensität drastisch, während die von Mo(V) und Mo(VI) stark steigen (Abb. 5.25 (a)). Bei einer Schichtdicke von 8 Å zeigt der Mo(V)-Peak die höchste Intensität und das Mo(VI)-Signal liegt in etwa gleich auf mit dem von MoO<sub>3</sub>. Bei höheren nominellen Co-Schichtdicken (> 8 Å) steigt noch die Mo(IV)- und MoO<sub>2</sub>-Intensität, während die des MoO<sub>3</sub> im gleichen Maße fällt. Die restlichen Mo-Spezies zeigen nur kleine Änderungen in ihrem Kurvenverlauf.

In Abb. 5.25 (b) sind Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Co(0) die einzigen Co-Spezies, deren Intensität während des Aufdampfens kontinuierlich ansteigt; alle anderen erreichen nach einigen Ångström einen Grenzwert der dann in etwa gehalten wird.

In keinem der bei niedrigeren Temperaturen (90 und 300 K) durchgeführten Aufdampfexperi-

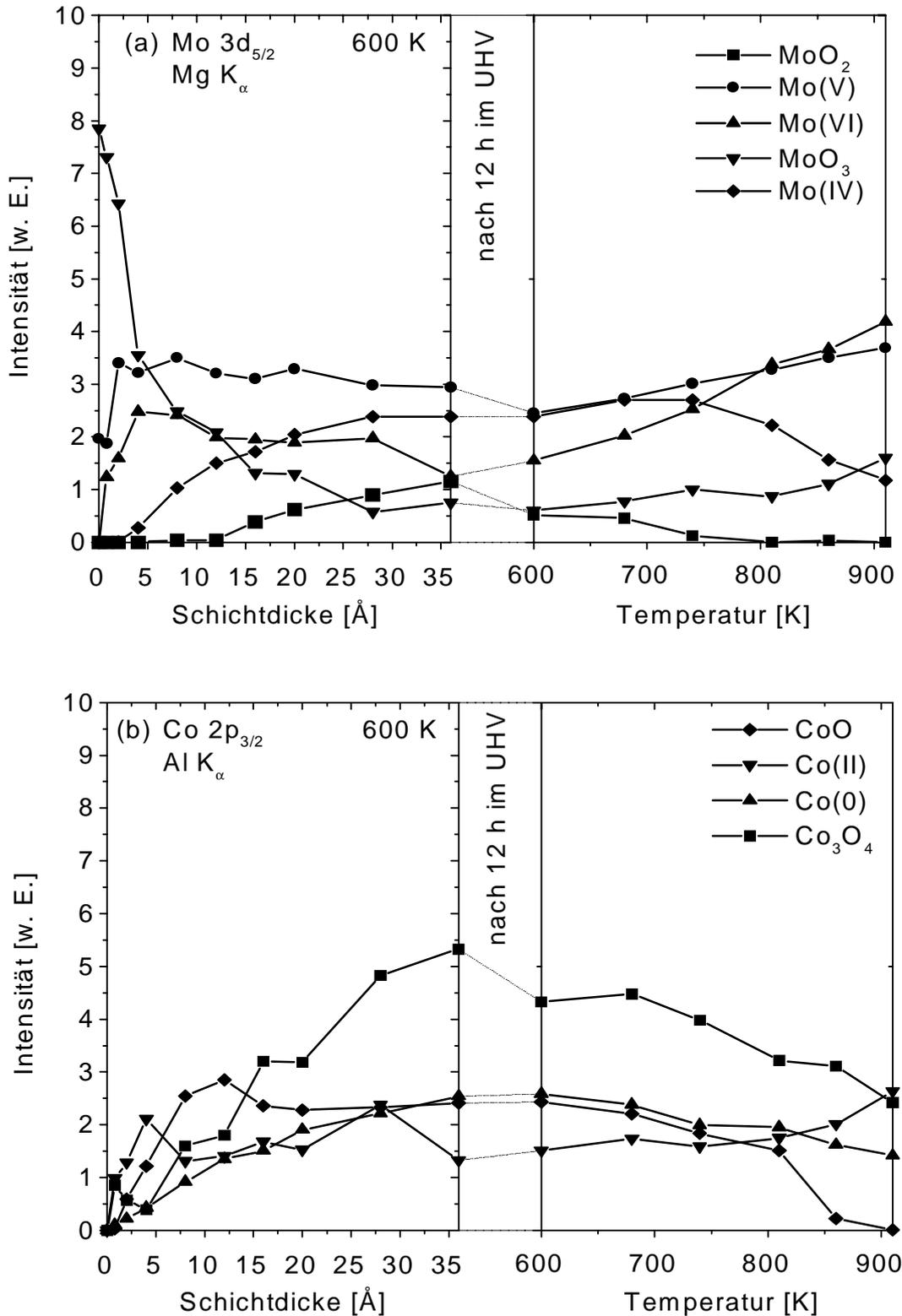


Abb. 5.25 Intensitätsverlauf einzelner Spezies bei unterschiedlichen nominalen Co-Schichtdicken; (a) Mo  $3d_{5/2}$ -Zustände; (b) Co  $2p_{3/2}$ -Zustände; Korrekturfaktor für die Mo-Intensität: 2.04.

menten war der Anteil der reagierten Co- und Mo-Spezies so hoch wie im hier beschriebenen Versuch, was auch zu erwarten war. Ein Vergleich mit den jeweiligen Heizexperimenten (vergl. Abb. 5.13 und Abb. 5.19) bei 600 K und den entsprechenden Schichtdicken zeigt viele Gemeinsamkeiten, wie einen hohen Mo(V)- und geringen MoO<sub>2</sub>-Anteil.

Die Unterschiede der relativen Intensitäten lassen sich zumindest teilweise durch den Fortgang der Reaktion (kinetischer Effekt) erklären. Im Unterschied zu den Heizexperimenten, bei denen nach Erreichen der jeweiligen Temperatur die Probe vor der Messung abkühlte, lag die Proben temperatur im Aufdampfexperiment permanent bei 600 K. Somit konnte sich die Reaktion eher einem Gleichgewicht nähern, als bei den vorherigen Experimenten. Der weitere Intensitätsverlauf der '90-' und '3 0 0K-Experimente' bei höheren Temperaturen zeigt die Tendenz der Entwicklung einzelner Spezies, wenn die Probe länger bei 600 K geheizt worden wäre.

Wird die Temperatur der mit nominell 3 6Å bedeckten Probe bis auf 9 1 0K erhöht, steigen die Intensitäten von Mo(V), Mo(VI) und MoO<sub>3</sub>, sowie Co(II). Parallel dazu verringern sich die Signale von Mo(IV), MoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CoO, wobei MoO<sub>2</sub> und CoO bei 910 K nicht mehr nachweisbar sind. Verwunderlich ist aber, daß bei 910 K immer noch Co(0) eindeutig nachweisbar ist. Bei den Experimenten in Kapitel 5.3 und 5.4 konnte ab einer Temperatur von 800 K kein metallisches Cobalt mehr detektiert werden. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann eventuell durch den strukturellen Aufbau der Oberfläche und den vorkommenden Spezies erklärt werden, die eine weitere Reaktion und Diffusion von Co verhindern und somit als Diffusionssperre für das metallische Co fungieren.

### 5.5.3 Intensitätsvergleich von Co(II), Mo(IV) und Mo(VI)

In Abb. 5.26 sind die Intensitäten von Mo(VI), Mo(IV) und Co(II) gegenübergestellt. Hier ist nochmals zu sehen, daß die Intensitäten während des Aufdampfens nahezu parallel verlaufen. Dies war auch schon bei den vorherigen Experimenten (Kapitel 5.3 und 5.4) feststellbar. Erst bei Temperaturerhöhung steigt die Intensität von Mo(VI) und Co(II), während die von Mo(IV) bei T > 700 K fällt. Auch dieses Verhalten ist analog zu den vorherigen Versuchen.

Zur genaueren Analyse ist in Abb. 5.27 das stöchiometrische Verhältnis von Co(II) zu Mo(VI) und Co(II) zu (Mo(VI) + Mo(IV)) abgebildet. Mit Zunahme der Schichtdicke steigt der Quotient aus Co(II) : Mo(VI) von ca. 0.8 auf 1.1 leicht an. Bei Temperaturerhöhung fällt dann das

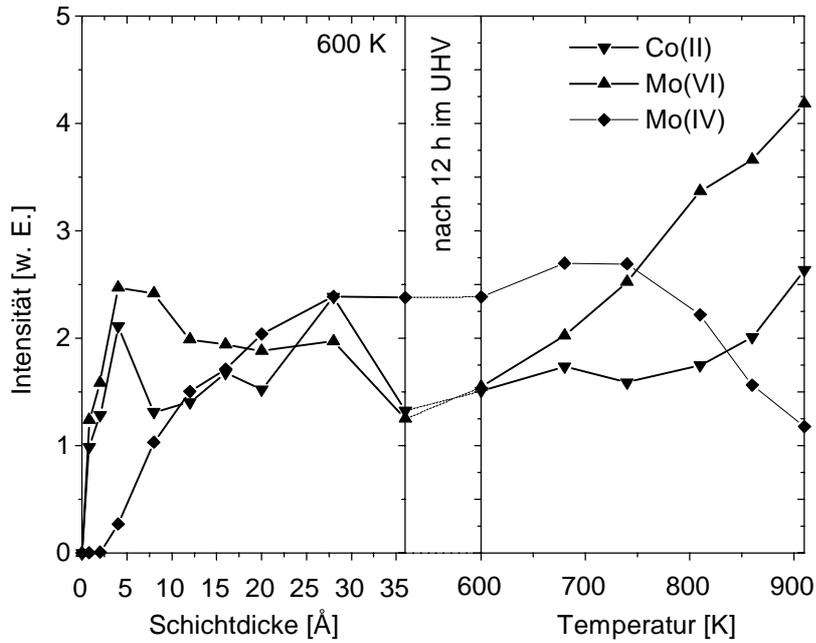


Abb. 5.26 Intensitätsverlauf der Co(II)-, Mo(VI)- und Mo(IV)-Signale, bei den Mo-Intensitäten ist der Korrekturfaktor von 2.04 berücksichtigt.

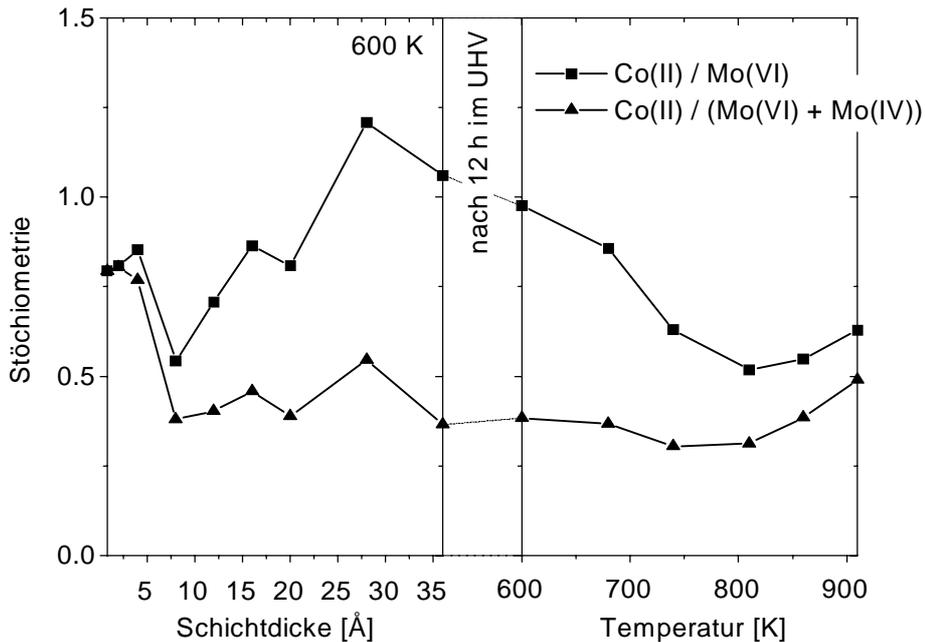


Abb. 5.27 Stöchiometrisches Verhältnis von Co(II) zu (Mo(VI) + Mo(IV)) bzw. Co(II) zu Mo(VI).

Verhältnis auf einen Wert von 0.5 bis 0.6 ab. In diesem Bereich ( $T > 600$  K) bildet sich vermehrt Mo(VI), während die Co(II)-Konzentration sich nur geringfügig erhöht (Abb. 5.26). Für den Quotienten  $\text{Co(II)} : (\text{Mo(VI)} + \text{Mo(IV)})$  zeigt sich anfänglich ein Rückgang von 0.8 auf etwa 0.4, was hauptsächlich auf die Zunahme der Mo(IV)-Spezies zurückzuführen ist. Bei Temperaturerhöhung bewegt sich das Verhältnis dann zwischen ca. 0.4 und 0.5. Im Vergleich zum stöchiometrischen Verhältnis bei 800 K aus den Kapiteln 5.3 und 5.4 zeigt sich, daß sich allen drei Fällen in etwa der selbe Wert einstellt.

## 5.6 Aufdampfen von Cobalt bei 800 K

Auf eine  $\text{MoO}_3$ -Probe wurde in mehreren Schritten bei 800 K Cobalt aufgedampft. Dabei wurde eine nominelle Aufdampftrate von  $0.4 \text{ \AA}/\text{min}$  eingestellt. Die maximal aufgebrauchte Schichtdicke betrug  $5.2 \text{ \AA}$ . Die Probe wurde mittels XPS charakterisiert, wobei  $\text{Mg K}_\alpha$ -Anregung verwendet wurde.

### 5.6.1 Diskussion der Meßdaten

In Abb. 5.28 (a) sind die Mo 3d-Spektren (800 K) bei unterschiedlichen Co-Schichtdicken dargestellt. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Experimenten in Kapitel 5.3, 5.4 und 5.5 können während des Aufdampfens von Co nur geringfügige Änderungen in der Spektrenform erkannt werden. Die Spin-Bahn aufgespaltenen Mo 3d-Signale zeigen nur eine Vergrößerung der Halbwertsbreite, eine Schulter an der niederenergetischen Seite ist nicht zu sehen.

In den dazugehörigen Co  $2p_{3/2}$ -Spektren ist über den gesamten Bedeckungsbereich nur ein Peak bei 781.1 eV mit dem entsprechenden Shake up vorhanden. Bei den Aufdampfexperimenten mit niedrigerer Temperatur, konnte ab einer Schichtdicke von  $4 \text{ \AA}$  ein Signal bei 778.3 eV registriert werden. Im '600 K-Experiment' war bei einer Proben temperatur von 800 K noch immer ein Peak bei 778.3 eV zu erkennen, allerdings bei einer höheren Schichtdicke.

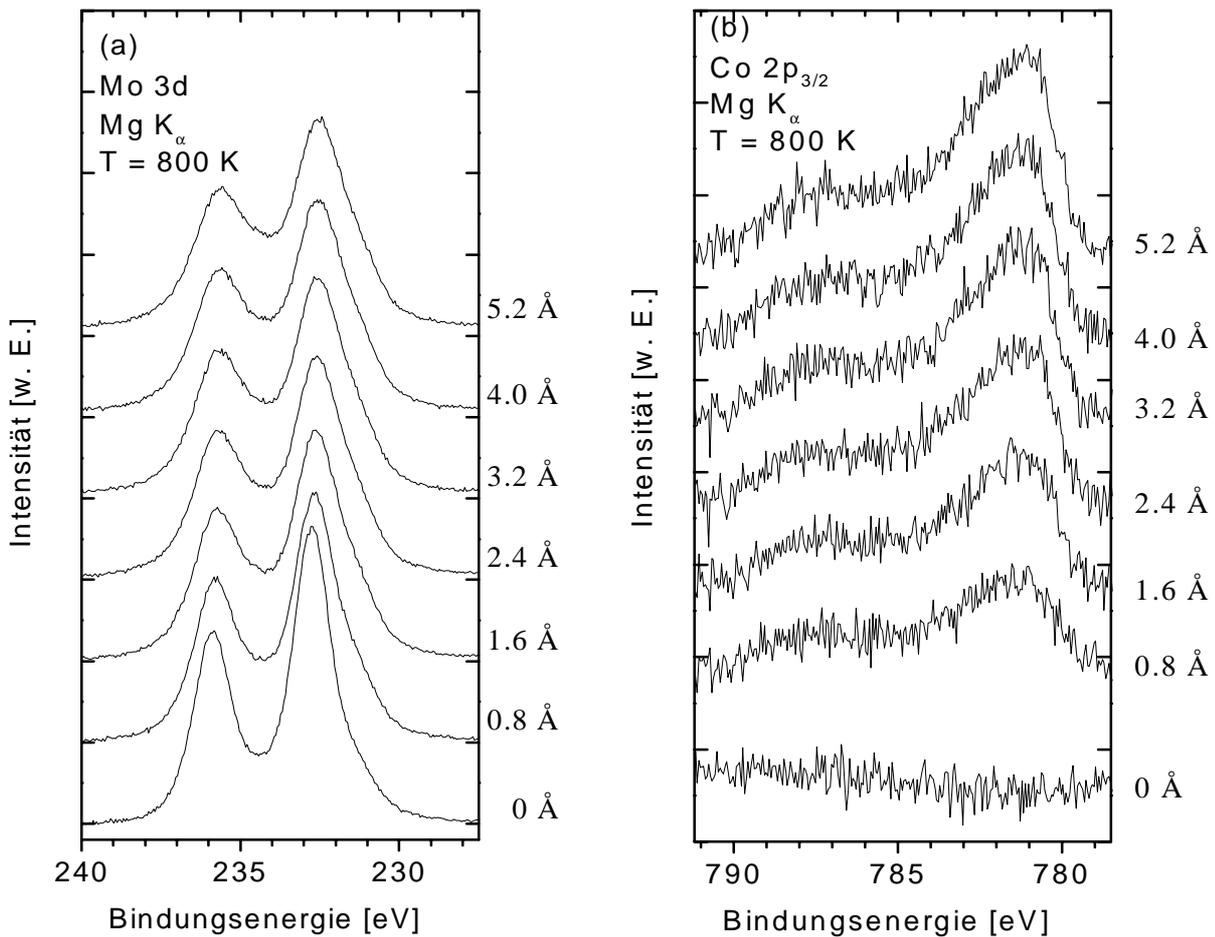


Abb. 5.28 (a) Mo 3d- und (b) Co 2p-Spektren bei unterschiedlichen Co-Bedeckungen; Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung.

### 5.6.2 Intensitätsverlauf der einzelnen Komponenten

Die Gesamtintensitäten des Mo  $3d_{5/2}$ - und Co  $2p_{3/2}$ -Signals sind in Abb. 5.29 dargestellt. Die Dämpfung des Mo-Signals ist nur schwach und liegt im Bereich von 10%. Der Anstieg der Co-Intensität ist ebenfalls sehr gering. Beiden Kurvenverläufen und den Spektren (Abb. 5.28) ist zu entnehmen, daß unmittelbar nach dem Aufbringen von Co auf das MoO<sub>3</sub>-Substrat die Redox-Reaktion einsetzt und die entstehenden Co-Ionen ins Substrat diffundieren.

Aus der Linienanalyse, die im Anhang A abgebildet ist, kann der Intensitätsverlauf der einzelnen Spezies erhalten werden (Abb. 5.30). Aus Abb. 5.30 (a) ist zu erkennen, daß nur drei verschiedene Mo-Spezies vorhanden sind. Die Intensität von Mo(V) bleibt während des gesamten

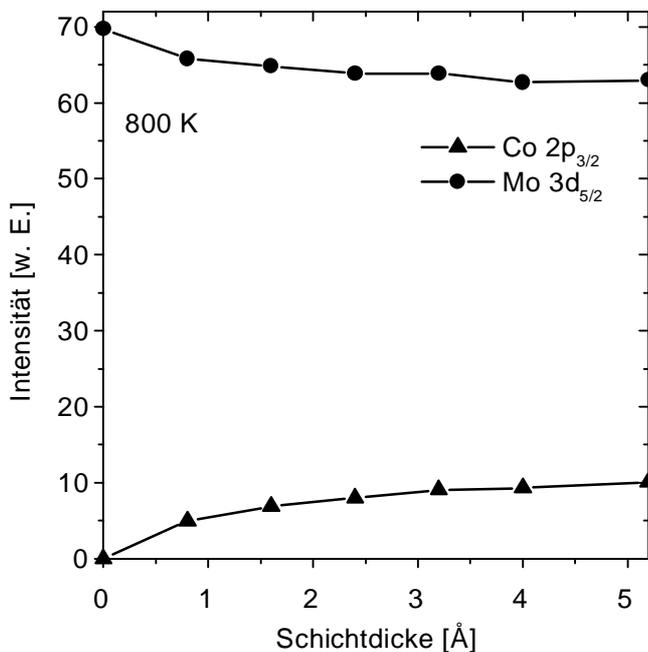


Abb. 5.29 Verlauf der Gesamtintensitäten von Mo 3d<sub>5/2</sub> und Co 2p<sub>3/2</sub>; bei der Mo-Intensität ist der Korrekturfaktor von 2.03 berücksichtigt.

Aufdampfvorgangs konstant, die von MoO<sub>3</sub> nimmt wie zu erwarten ab, während die von Mo(VI) ansteigt [43]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der verschiedenen Heizexperimente (Kapitel 5.3, 5.4 und 5.5), bei denen für T = 800 K die Mo(V)- und Mo(VI)-Intensitäten ähnlich waren, ist hier das Mo(VI)-Signal in etwa doppelt so groß wie das von Mo(V). Aus Abb. 5.30 (b) läßt sich entnehmen, daß nur Co(II) vorkommt, dessen Intensität zunimmt.

In Abb. 5.31 sind nochmals die Intensitätsverläufe von Co(II) und Mo(VI) zum direkten Vergleich dargestellt. Daraus ist klar erkennbar, daß sich beide Intensitäten mit Zunahme der Schichtdicke parallel entwickeln. Wird das Verhältnis zwischen Co(II) und Mo(VI) gebildet, ergibt sich eine Kurve, die um einen Wert von  $0.5 \pm 0.05$  schwankt, was innerhalb des in Kapitel 5.2 ermittelten Fehlers liegt. Ein Vergleich mit den vorherigen Experimenten zeigt, daß sich bei hohen Temperaturen (> 800 K) der Quotient Co(II) : (Mo(VI) + Mo(IV)) immer einem Grenzwert von ca. 0.5 annähert.

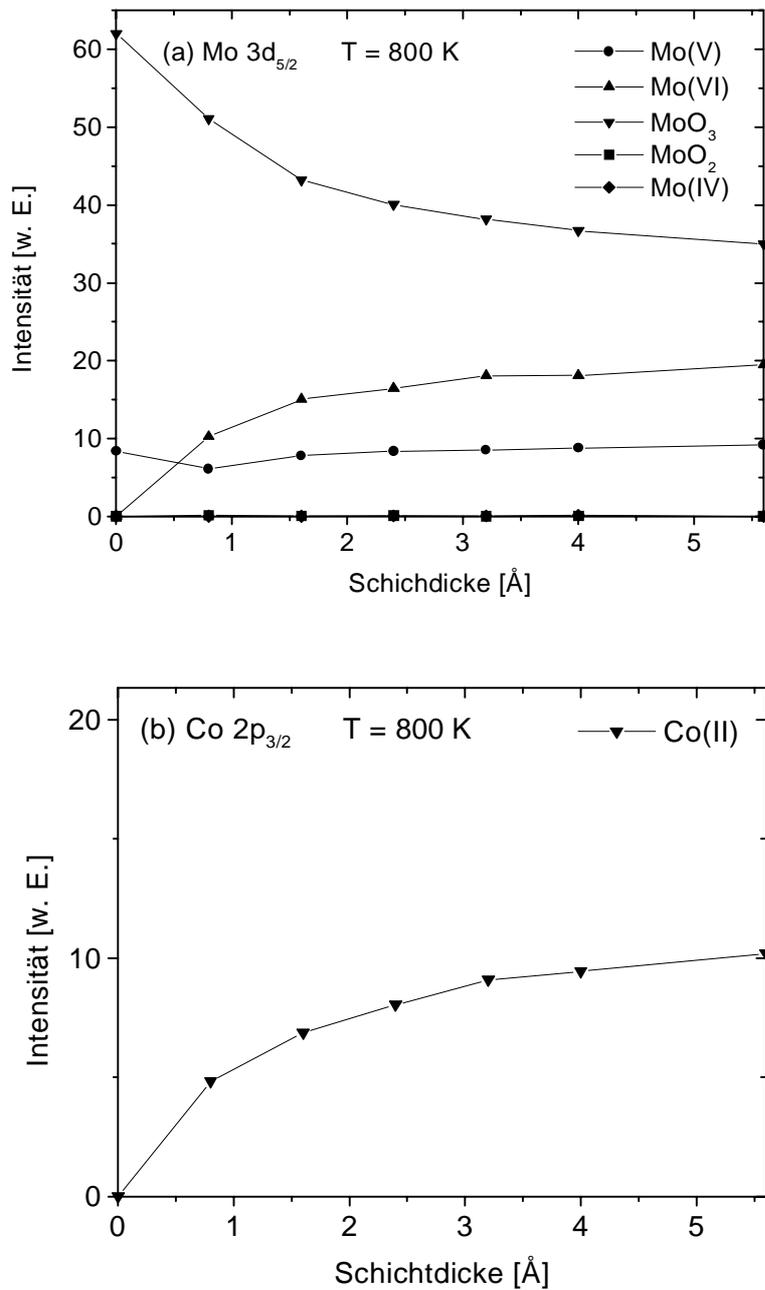


Abb. 5.30 Intensitätsverlauf einzelner Spezies bei unterschiedlichen nominalen Co-Schichtdicken; (a) Mo  $3d_{5/2}$ -Zustände; (b) Co  $2p_{3/2}$ -Zustand; bei den Mo  $3d_{5/2}$ -Intensitäten ist der Korrekturfaktor (2.03) berücksichtigt.

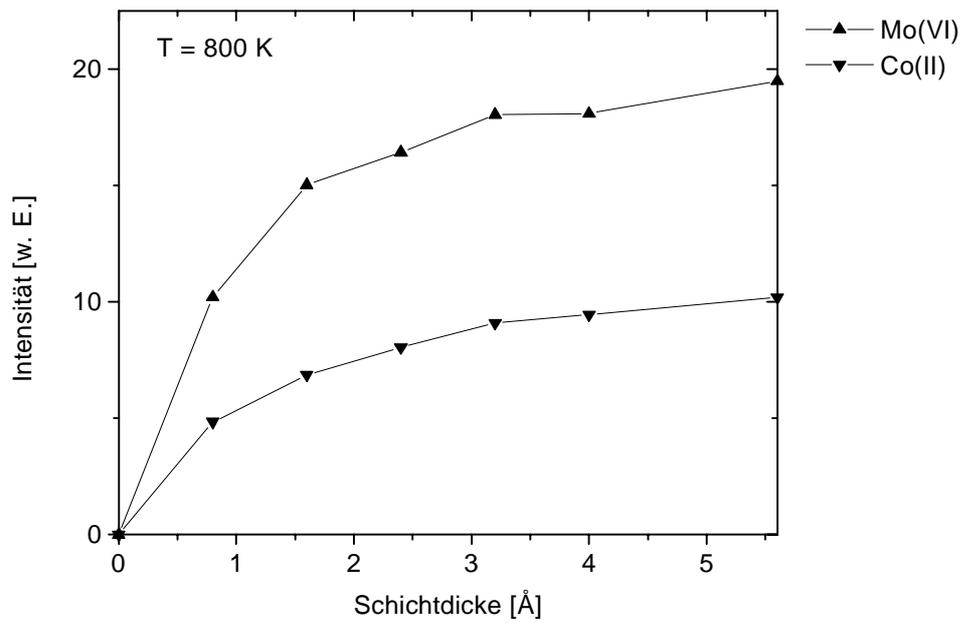


Abb. 5.31 Intensitätsverlauf des Co(II)- und Mo(VI)-Signals, bei der Mo-Intensität ist der Korrekturfaktor von 2.03 berücksichtigt.

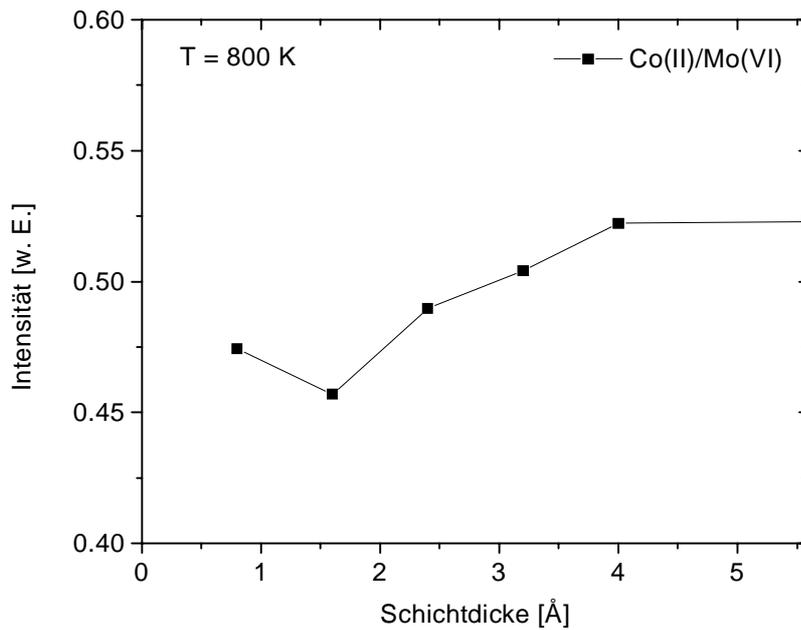


Abb. 5.32 Stöchiometrisches Verhältnis von Co(II) zu Mo(VI).

## 5.7 Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Resultate

Die Bindungsenergien der unterschiedlichen Mo  $3d_{5/2}$ - und Co  $2p_{3/2}$ -Komponenten sind in Tab. 5 aufgelistet.

**Tabelle 5: Bindungsenergien der einzelnen Mo- und Co-Spezies**

<i>Spezies</i>	<i>Bindungsenergie der Mo <math>3d_{5/2}</math>- bzw. Co <math>2p_{3/2}</math>- Zustände [eV]</i>	<i>Arbeitshypothese</i>	<i>Literaturwert der Bindungsenergie (Verbindung)</i>
MoO <sub>3</sub>	232.7	MoO <sub>3</sub>	[44]: 232.65 eV (MoO <sub>3</sub> ) [40]: 232.5 eV (MoO <sub>3</sub> ) [36]: 232.6 eV (MoO <sub>3</sub> )
Mo(VI)	232.2	CoMoO <sub>4</sub>	[44]: 232.2 eV (CoMoO <sub>4</sub> )
Mo(V)	231.1	Mo(V)	[44]: 231.1 eV (Mo(V)) [40]: 231.2 eV (Mo(V))
Mo(IV)	230.2	-	[44]: 230.1 eV (ohne Zuordnung)
MoO <sub>2</sub>	229.6	MoO <sub>2</sub>	[44]: 229.2 eV (MoO <sub>2</sub> ) [40]: 230.0 eV (MoO <sub>2</sub> )
Co(0)	778.3	metallisches Co	[42]: 778.3 eV (metallisches Co)
CoO	780.4	CoO	[44]: 780.2 eV (CoO) [42]: 780.4 eV (CoO)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	780.1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[42]: zwischen 779.6 und 780.1 eV (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
Co(II)	781.2	CoMoO <sub>4</sub>	[44]: 780.8 eV (CoMoO <sub>4</sub> )

Im folgenden wird der Einfluß von Temperatur und Schichtdicke auf das relative Verhältnis der einzelnen Spezies gezeigt. In Abb. 5.33 ist für vier Spezies der Molenbruch (hier: Verhältnis einer Mo-Spezies :  $\Sigma(\text{Mo-Spezies})$ , analoges gilt für die Co-Spezies) gegen die Temperatur aufgetragen. Die jeweilige Temperatur zu Beginn des Graphen entspricht der Präparationstemperatur. Zusätzlich ist die nominelle Schichtdicke des aufgetragenen Cobalts für jede Präparationstemperatur in Klammern angegeben. In Abb. 5.33 (a) sind die Kurvenverläufe von Mo(VI) und MoO<sub>2</sub> dargestellt. Beide Molenbrüche zeigen für alle Experimente unabhängig von der Schichtdicke oder Präparationstemperatur jeweils ein einheitliches Temperaturverhalten. Gleiches gilt für die Co(II)-Komponente, deren Kurvenverlauf in Abb. 5.33 (b) zu sehen

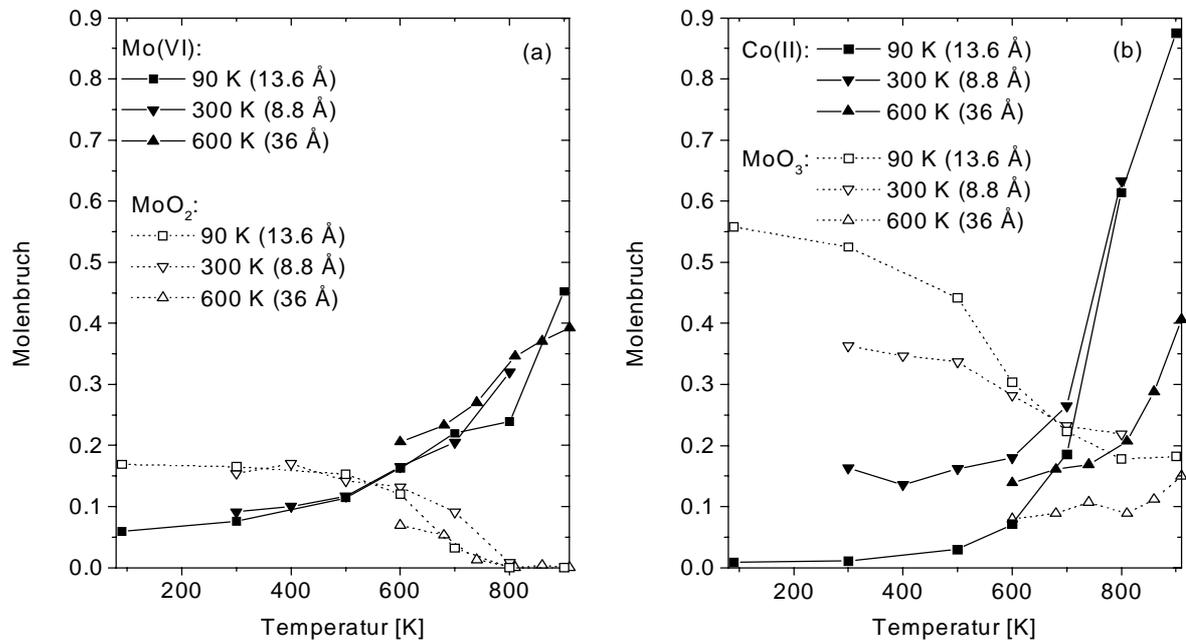


Abb. 5.33 Verlauf des Molenbruchs von (a) Mo(VI), MoO<sub>2</sub>, und (b) MoO<sub>3</sub>, Co(II) bei unterschiedlichen Temperaturen.

ist. Der Molenbruch von Co(II) für die 600 K-Präparation erreicht bei höheren Temperaturen (> 700 K) nicht den hohen Anteil der beiden anderen Präparationstemperaturen. Dies liegt daran, daß im '600 K-Experiment' (vergl. Kapitel 5.5) bei 910 K immer noch Co(0) nachweisbar ist.

Der Graph für die MoO<sub>3</sub>-Komponente aus Abb. 5.33 (b) zeigt ebenso wie die beiden anderen Mo-Spezies aus Abb. 5.33 (a), daß sich der Molenbruch bei höheren Temperaturen (> 700 K) einem gemeinsamen Wert (ca. 0.2) nähert. Die Unterschiede zu Beginn der jeweiligen Graphen lassen sich durch das Fortschreiten der stattfindenden Redoxreaktionen (kinetischer Effekt) erklären. Einen ausgeprägte Schichtdickenabhängigkeit wurde nicht festgestellt.

Der Verlauf des Molenbruchs von Mo(V) ist in Abb. 5.34 (a) dargestellt. Bei Temperaturen über 600 K ist bei höheren nominellen Schichtdicken ist auch der Mo(V)-Anteil erhöht. Daraus ist die Abhängigkeit der Mo(V)-Spezies von der aufgetragenen Menge Cobalts zu erkennen. In Abb. 5.34 (b) ist der Molenbruch von Mo(IV) gegen die Temperatur aufgetragen. Der Mo(IV)-Anteil erreicht bei Temperaturen über 600 K und einer Vorbelegung von 8.8 Å nicht mehr den Anteil, der bei einer nominellen Belegung von 13.6 und 36 Å erlangt wird. Daraus

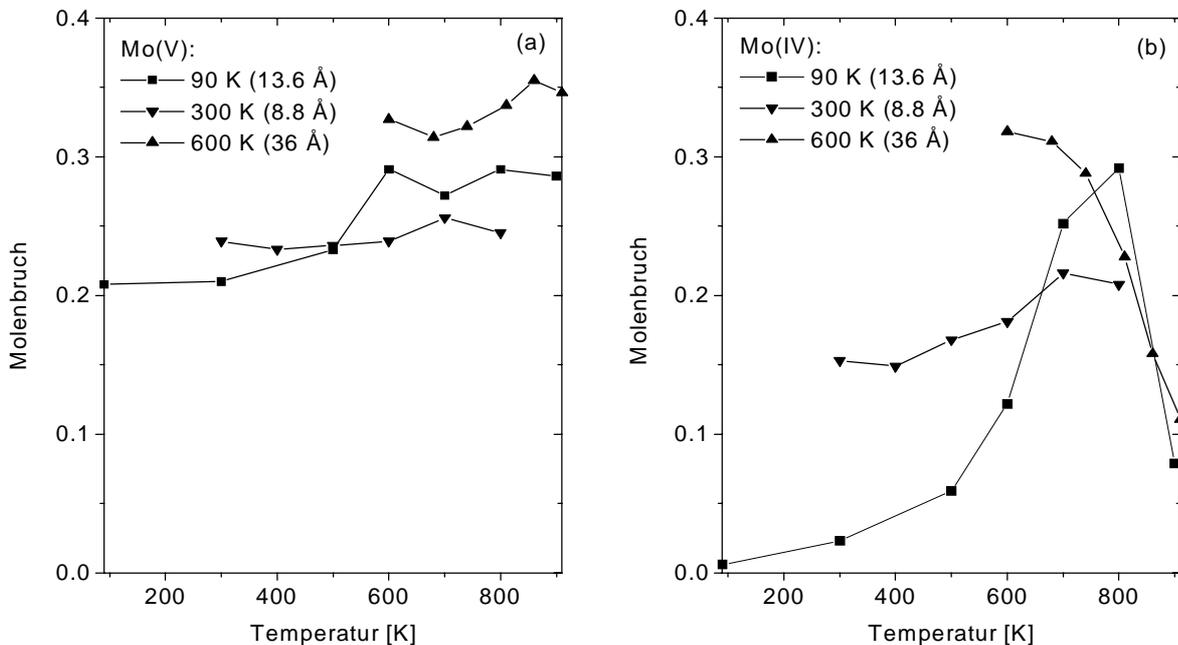


Abb. 5.34 Verlauf des Molenbruchs von (a) Mo(V) und (b) Mo(IV) bei unterschiedlichen Temperaturen.

läßt sich eine gewisse Schichtdickenabhängigkeit feststellen. Offensichtlich reicht eine Schichtdicke von 8.8 Å Cobalt nicht aus, um einen ähnlich hohen Anteil an Mo(IV) zu bilden wie bei höheren Schichtdicken (13.6 und 36 Å). Der Mo(IV)-Anteil mit einer Belegung von 13.6 Å erreicht mit zunehmender Temperatur einen Maximalwert (bei 800 K) um dann wieder abzufallen. Dieser scheint bei einer Aufdampftemperatur von 600 K und einer Schichtdicke von 36 Å schon erreicht zu sein, denn die entsprechende Kurve zeigt bei Temperaturerhöhung keinen Anstieg mehr, sondern lediglich einen Abfall.

Für die drei verbliebenen Co-Spezies ist der Molenbruch in Abb. 5.35 dargestellt. Der Co(0)- und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Anteil bleibt einer Präparationstemperatur von 600 K über den gezeigten Temperaturbereich innerhalb einer 10%igen Schwankungsbreite konstant, während der Anteil für die beiden anderen Präparationstemperaturen (90 und 300 K) mit steigender Temperatur auf Null bzw. ca. 0.1 abfällt.

Der Verlauf des Molenbruchs von CoO mit Temperaturerhöhung ist ebenso von der jeweiligen Präparationstemperatur abhängig. Ein Indiz dafür ist, daß bei einer Präparationstemperatur von 300 K (8.8 Å Schichtdicke) ein höherer CoO-Anteil (bei T=800 K) erreicht wird als bei einer Präparationstemperatur von 600 K (36 Å).

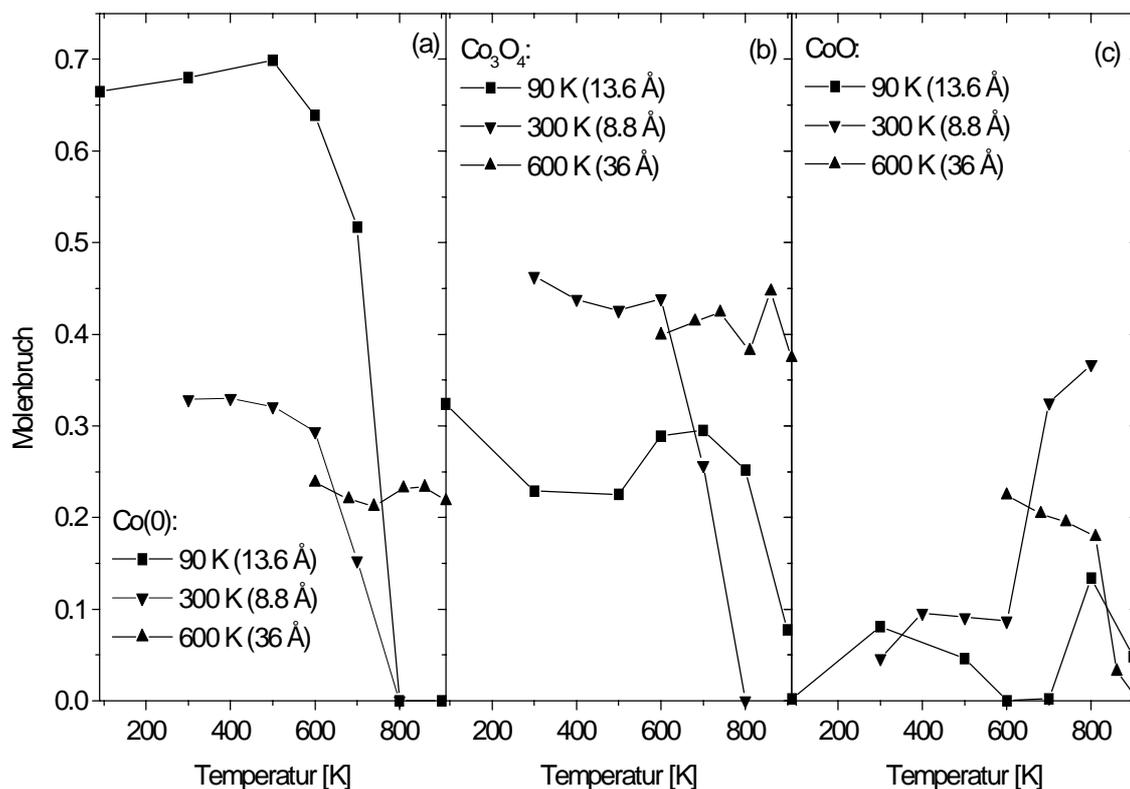


Abb. 5.35 Verlauf des Molenbruchs von (a) Co(0), (b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und (c) CoO bei unterschiedlichen Temperaturen.

Für die Ausbildung einzelner Spezies sind Diffusionsprozesse notwendig. Sie treten für die verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark in den Vordergrund. In Abb. 5.36 ist ein vereinfachtes Modell möglicher Diffusionsprozesse für die verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Linienstärke der Pfeile zeigt an, wie stark die jeweilige Spezies diffundiert, wobei hier nur qualitative Aussagen möglich sind. Bei 90 K entsteht neben den reduzierten Mo-Spezies vorwiegend Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als Reaktionsprodukt. Dies macht die Diffusion von Sauerstoffionen erforderlich, die offensichtlich schon bei 90 K stattfindet. Bei 300 K kommt noch die Diffusion von Cobaltionen hinzu, was an der Co(II)-Intensität zu sehen ist. Die Diffusion von Cobaltionen ist dann bei 800 K der dominierende Prozeß, was am Fehlen von CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu erkennen ist. Nicht auszuschließen ist eine zusätzliche Diffusion von Mo; die vorliegenden Experimente geben jedoch darauf keinen Hinweis. Zusätzlich ist in Abb. 5.36 noch die Tendenz zu vermehrtem 3-dimensionalem Wachstum skizziert, wie sie aus den Gesamtintensitäten (Abb. 5.12, 5.18 und 5.24) abgeleitet werden kann.

Bei allen durchgeführten Heizexperimenten konnte bei hohen Temperaturen ein stöchiometri-

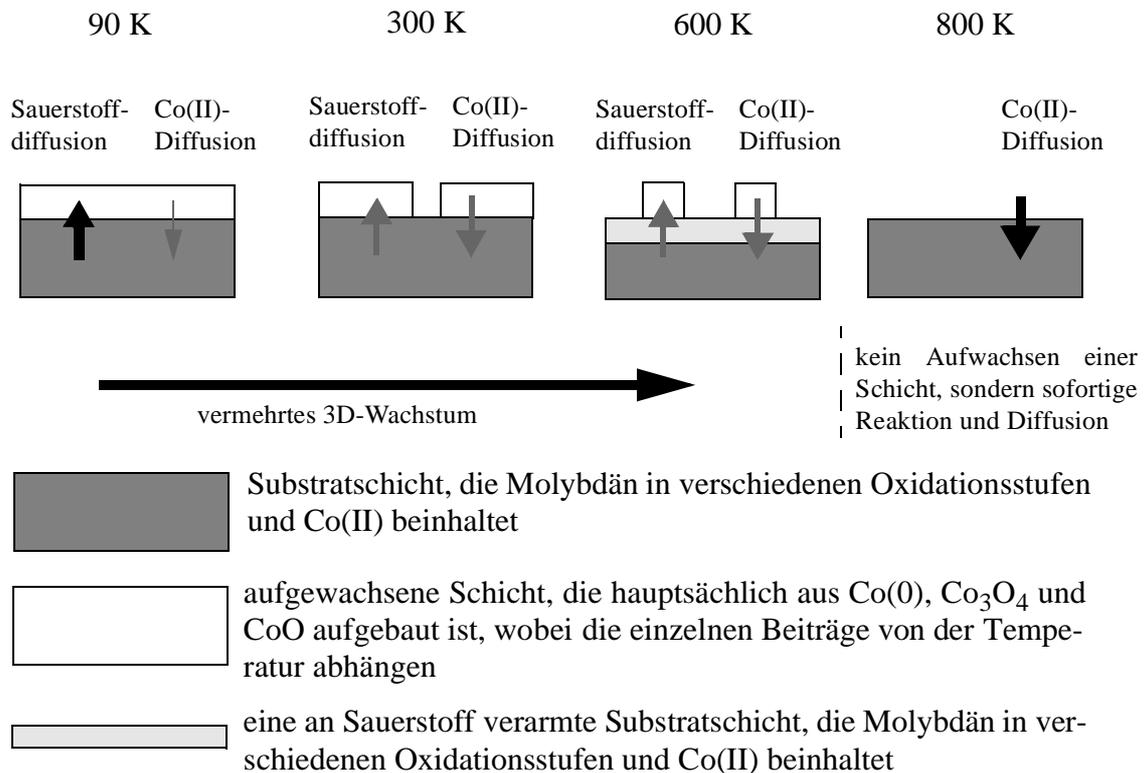


Abb. 5.36 Vereinfachtes Modell möglicher Diffusionsprozesse; die Stärke der Pfeile deutet das Ausmaß der Diffusion an. Es ist die Substrattemperatur des jeweiligen Aufdampfexperiments angegeben.

ches Verhältnis von ca.  $\text{Co(II)} : (\text{Mo(VI)} + \text{Mo(IV)}) = 0.5 : 1$  ermittelt werden. Insbesondere ergab das Aufdampfexperiment bei 800 K einen Quotient von  $\text{Co(II)} : \text{Mo(VI)} = 0.5 : 1$ , wobei hier Mo(IV) nicht nachweisbar war. Daraus und aus den jeweiligen Kurvenverläufen kann geschlossen werden, daß sowohl Mo(VI) als auch Mo(IV) von Co(II) beeinflußt werden. Dies weicht von der bisherigen Annahme [43, 46] ab, daß bei hohen Temperaturen (ca. 800 K)  $\text{CoMoO}_4$  entsteht, was einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{Co(II)} : \text{Mo(VI)} = 1 : 1$  entspräche. Allerdings müssen hier nochmal auf die Unsicherheiten und Fehlerquellen bei der quantitativen Auswertung hingewiesen werden, die in Kapitel 5.2 erwähnt wurden. Da die Apparatur nicht auf eine Quantifizierung optimiert wurde, kann die Auswertung durchaus mit einem großen Fehler behaftet sein. Dennoch besteht Anlaß, die bestehenden Annahmen über Bildung von  $\text{CoMoO}_4$  bei hohen Temperaturen (ca. 800 K) einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen.

## 6 Beschreibung der Systeme Fe auf Si(111) und Ir auf Si(100)

Um einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Systeme zu bekommen, wird im folgenden Silizium und im Anschluß daran Eisen- bzw. Iridiumsilyd vorgestellt.

### 6.1 Eigenschaften von Silizium

Silizium ist ein Element der 4. Hauptgruppe und besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ne}]3s^23p^2$ . Die s- und p-Orbitale der Valenzschale bilden  $sp^3$ -Hybridorbitale, analog zum Kohlenstoff in Diamantmodifikation. Sie sind tetraedrisch angeordnet und schließen einen Winkel von  $109^\circ$  ein.

In der normalen Modifikation besitzt Silizium die Struktur des Diamantgitters (Abb. 6.1). Dieses besteht aus zwei flächenzentrierten Würfeln, die entlang ihrer Raumdiagonalen um  $1/4$  verschoben sind. Die Elementarzelle beinhaltet 8 Atome, wobei jedes Si-Atom von 4 weiteren Atomen tetraedrisch umgeben ist. Die Gitterkonstante beträgt  $5.43 \text{ \AA}$  [47]. Die in Abb. 6.1 eingezeichnete hellgraue Fläche zeigt einen Schnitt entlang der [111]-Ebene, die dunkelgraue einen entlang der [100]-Ebene.

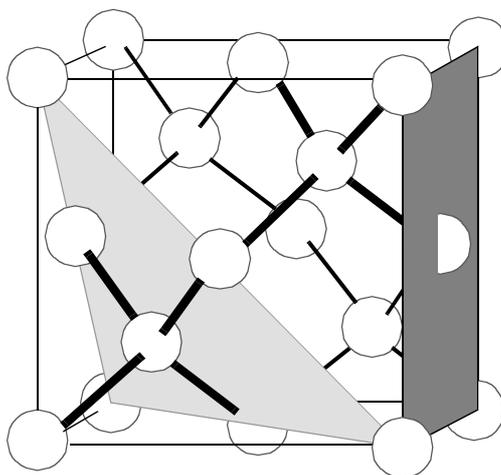


Abb. 6.1 Silizium-Einheitszelle, hellgrau ist ein Schnitt entlang der Si(111)-Fläche, dunkelgrau entlang der Si(100)-Ebene dargestellt.

### 6.1.1 Die (7x7)-Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche

Die Si(111)-Oberfläche bildet verschiedene Rekonstruktionen aus, wobei die thermodynamisch stabilste die (7x7)-Oberflächenrekonstruktion ist [48]. Abb. 6.2 zeigt eine Auf- und eine Seitenansicht des Dimer-Adatom-Stacking Fault (DAS)-Modells [48] der (7x7)-Struktur. Die

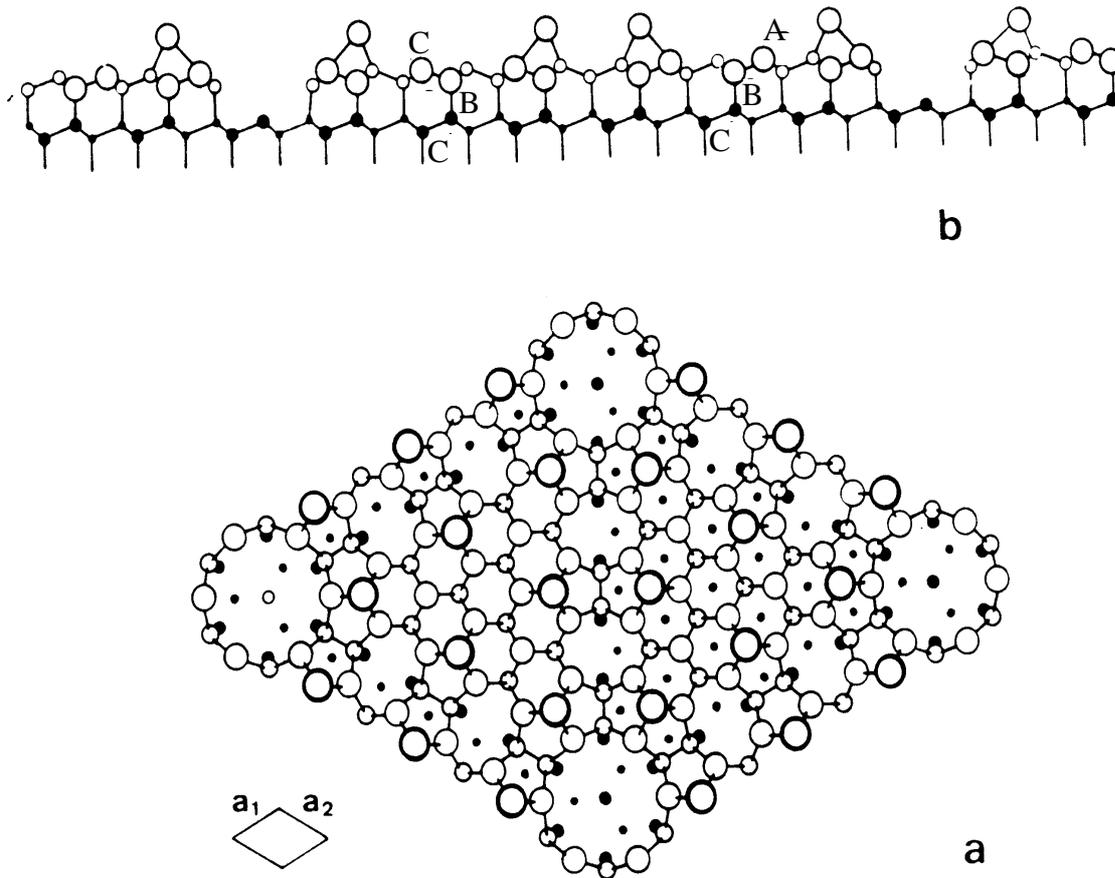


Abb. 6.2 (7x7)-Einheitszelle der Si(111)-(7x7)-Oberfläche nach dem DAS-Modell [48]. In der Aufsicht (a) sind die Atome mit zunehmender Höhe mit größeren Kreisen gekennzeichnet. Zusätzlich ist die Oberflächeneinheitszelle der unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche zum Vergleich angegeben. In (b) ist der Querschnitt mit den Stapelfolgen gezeigt.

rekonstruierte Si(111)-Oberfläche besitzt 12 Adatome (dicke Kreise), die auf Lochplätzen sitzen. Am Rand der Einheitszelle befinden sich 6 Dimere und in der Mitte weitere 3. An den Ecken bilden sich in der obersten Lage Leerstellen (corner holes) aus. Zusätzlich tritt noch ein Stapelfehler auf. In der einen Hälfte der Einheitszelle ist eine Stapelfolge vom Typ ABC, in der

anderen vom Typ CBC. Die (7x7)-Einheitszelle von Si(111) enthält 19 halbbesetzte Orbitale (dangling bonds), 12 davon sind an den Adatomen, eines im corner hole lokalisiert. Weitere 6 befinden sich an Atomen der obersten Stapellage, die keine Bindung mit Adatomen eingehen. Die elektronische Struktur der rekonstruierten Si(111)-(7x7)-Oberfläche zeigt metallischen Charakter [49, 50].

### 6.1.2 Die (2x1)-Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche

Im Vergleich zur Si(111)-(7x7)-Oberfläche zeigt die Si(100)-Fläche (Abb. 6.3) eine weniger komplizierte Rekonstruktion. Die oberste Lage zeigt gewöhnlich eine zweidomänige (2x1)-Rekonstruktion, wobei die Domänen um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Zur Absättigung freier Valenzen entstehen Dimere, die die Überstruktur bilden.

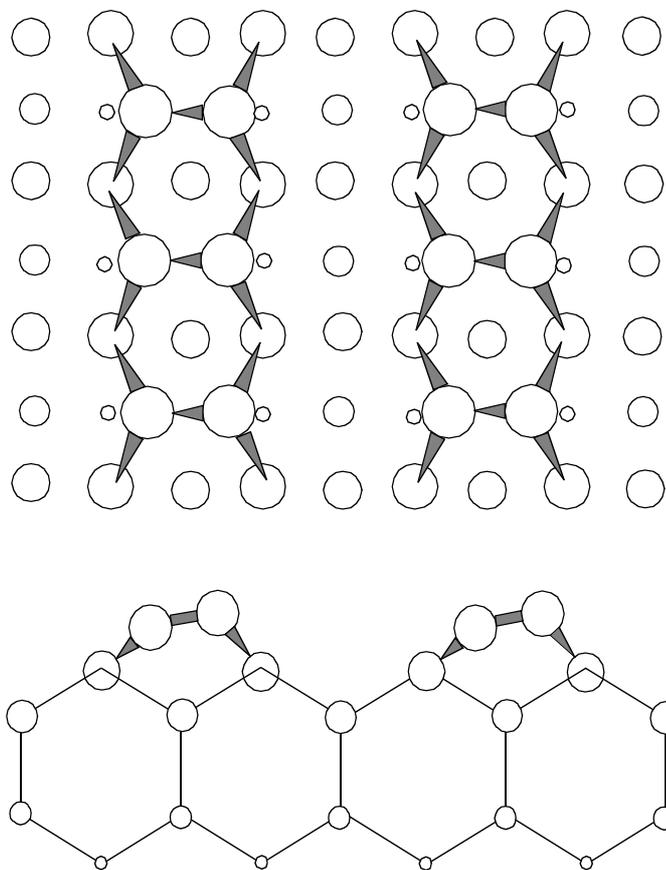


Abb. 6.3 Aufsicht und Seitenansicht auf einer Domäne der (2x1)-rekonstruierten Si(100)-Oberfläche nach [51].

An monoatomaren Stufen dreht sich die Orientierung der Dimerreihen um  $90^\circ$ . Die Dimere selbst zeigen eine Abweichung von der parallelen Ausrichtung zur Oberfläche (buckling) [51]. An fehlgeschnittenen Oberflächen mit einer Neigung von mehr als 4 Grad treten Doppelstufen auf. Sie bewirken eine zweifache Drehung der Dimerreihen. Bei Kristallen, die fehlgeschnitten sind, wird im LEED-Bild nur eine Domäne der (2x1)-Oberfläche gesehen. In dieser Arbeit wurde keine fehlgeschnittene Oberfläche verwendet, deshalb ist im LEED-Bild eine zweidomänige (2x1)-Rekonstruktion zu erkennen.

## 6.2 Präparation einer sauberen rekonstruierten Si-Oberfläche

Siliziumwafer sind von einer nativen Oxidschicht bedeckt, die durch die Reaktion von Silizium mit dem Luftsauerstoff entsteht. Diese dünne Passivierungsschicht muß nach dem Einbau des Wafers in die UHV-Kammer entfernt werden. Dabei ist es wichtig vor dem eigentlichen Reinigungsprozeß den Probenträger bei Temperaturen um 800 bis 900 K gut auszugasen. Letztendlich soll der Hintergrunddruck bei diesen Temperaturen  $1 \times 10^{-9}$  mbar nicht überschreiten. Anschließend kann durch schnelles Heizen auf ca. 1500 K die Oxidschicht entfernt und die Oberflächenrekonstruktion hergestellt werden. Mit Hilfe des Heizprozesses synproportioniert das native  $\text{SiO}_2$  mit Si zu SiO [7]. SiO ist bei diesen Temperaturen im UHV flüchtig und wird abgepumpt [52].

## 6.3 Übergangsmetall-Silizid

Es ist bekannt, daß die Grenzflächenreaktion von Silizium mit Übergangsmetallen zu Siliziden führt. Mittels dieser Reaktion wird die Silizium-Metall-Phasengrenze durch ein Silizid-Interface getrennt. Der Übergang vom Silizium- zum Metallgitter wird durch das Silizid vermittelt [53]. Es bildet sich eine saubere Kontaktfläche aus, wobei vorher vorhandene Verunreinigungen von der Grenzfläche verdrängt werden [54]. Die Eigenschaften der gebildeten Silizide sind unter anderem vom Metall, der Temperatur und den Abscheidungsbedingungen abhängig. Gewöhnlich tritt die Silizierung bei höheren Temperaturen ( $> 300$  K) ein, bei ultradünnen Schichten kann sie allerdings schon unterhalb der Raumtemperatur stattfinden [53]. Die jeweiligen Silizide werden nacheinander gebildet, d. h. wird ein Silizid bestimmter Stöchiometrie oder Struktur gebildet, verschwindet entweder die metallische Phase oder ein zuvor gebildetes

Silizid. Oftmals ist zu beobachten, daß Si auf die Silizidoberfläche segregiert [53].

Die elektronischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften von Metallsiliziden werden im wesentlichen von der energetischen Lage und dem Besetzungsgrad der Metall-d-Orbitale bestimmt. Das Molekül-Orbital-Schema von Übergangsmetallsiliziden ist in Abb. 6.4 dargestellt. Im reinen Metall bilden die d-Orbitale ein Band nahe am Fermi-niveau aus. Die Stärke der mit dem Silizium ausgebildeten Bindung variiert mit dem Besetzungsgrad des Bandes, ist also auch mit der Stellung des Metalls im Periodensystem verknüpft. Sind die d-Orbitale bzw. das Band nur halb besetzt, wird die stärkste Bindung ausgebildet. Bei der Silizidbildung reagieren die Si 3p-Orbitale mit dem d-Band des Metallgitters, was zu einer Aufspaltung der d-Orbitale führt. Die einhergehende Schwächung der Metallbindung wird durch eine Bindung und Rehybridisierung der Silizium sp-Valenzzustände mit den d-Metallzuständen kompensiert. Es bilden sich bindende und antibindende(\*) Hybridorbitale in der Nähe des Fermi-Niveaus, sowie ein nichtbindendes Metall-d-Band aus. Die energetische Lage der antibindenden Orbitale entscheidet darüber, ob das gebildete Silizid metallischen oder halbleitenden Charakter aufweist. Der Besetzungsgrad der Orbitale entscheidet über die Stabilität des Silizids oder des silizidähnlichen Interfaces [53, 54].

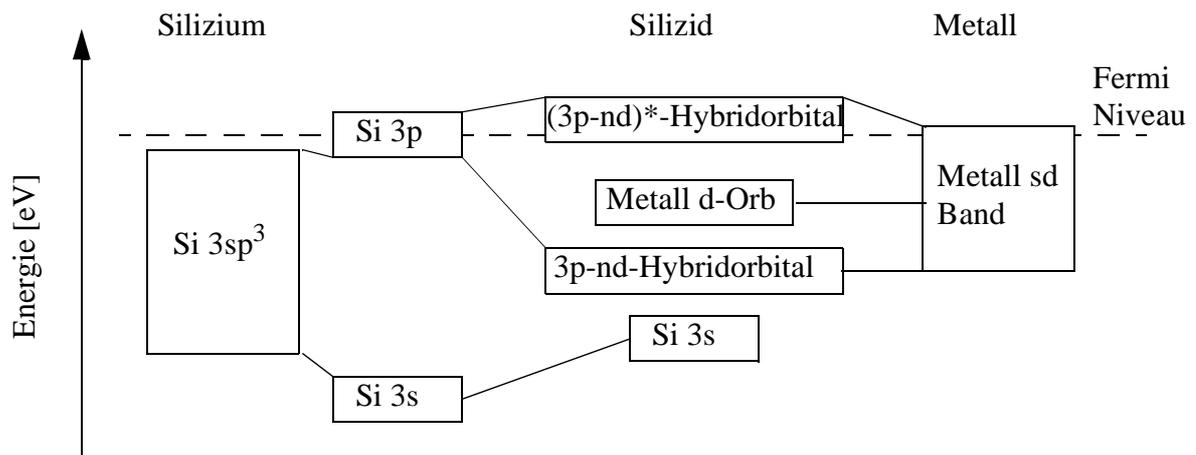


Abb. 6.4 Schematische Darstellung des Molekül-Orbital-Schema der Silizidbildung nach [54].

### 6.3.1 Eisensilizid

Eisen ist ein Übergangsmetall mit der Ordnungszahl 26 und der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ . Es kristallisiert im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1180 K in der  $\alpha$ -Modifikation als kubisch-raumzentriertes Gitter (bcc). Bei höheren Temperaturen geht die  $\alpha$ -Phase in eine  $\gamma$ -Phase über, die ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (fcc) aufweist.

Eisen bildet mit Silizium Verbindungen, die als stabile Volumenphasen mit unterschiedlichen Stöchiometrien im Phasendiagramm (Abb. 6.5) wiederzufinden sind. Wird reinem Eisen Sili-

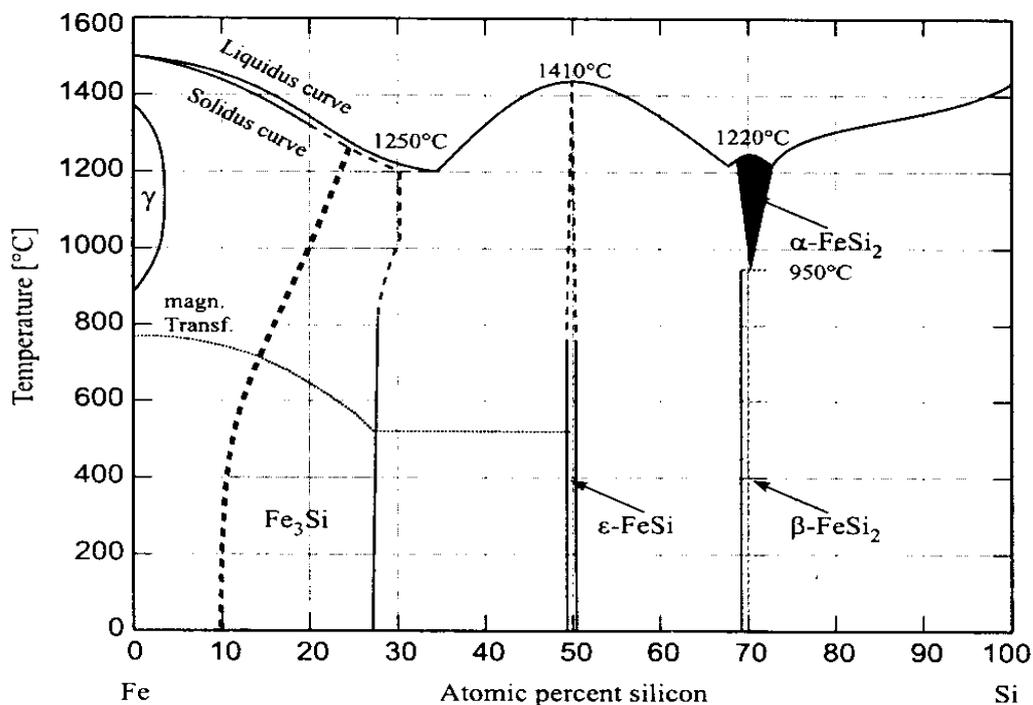


Abb. 6.5 Volumenphasendiagramm des binären Systems Si und Fe nach [55].

zium als Beimischung zugesetzt, so baut sich dieses unregelmäßig in das Gitter ein. Bei einem Siliziumanteil von 25% bildet sich die  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase [56]. Wird der Siliziumgehalt auf 50% erhöht, entsteht ein Eisenmonosilizid. Dieses  $\epsilon\text{-FeSi}$  [57] ist ein Isolator, dessen Struktur sich vom NaCl-Gitter ableiten läßt [58]. Wird das Verhältnis Silizium zu Eisen auf 2:1 gesteigert, treten zwei Disilizid-Phasen auf. Als Hochtemperaturphase entsteht das tetragonale  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , das einen metallischen Charakter aufweist [59]. Die Struktur, die oberhalb von 1220 K stabil

ist, bleibt durch sehr schnelles Abkühlen auf 300 K erhalten. Wird langsam gekühlt, findet eine Transformation von  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> zu  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> statt. Die entstehende Phase hat halbleitenden Charakter und kristallisiert als orthorhombisches Gitter. Das Bandgap von  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> beträgt  $E_g = 0.89$  eV [60]. Die Einheitszelle läßt sich durch leichte Verschiebung der Atome aus der CaF<sub>2</sub>-Struktur herleiten. Der CaF<sub>2</sub>-Typ wird im Volumenkristall nicht realisiert, weil in dieser Struktur die Zustandsdichte (DOS) der Eisen-d-Bänder am Fermi-niveau stark erhöht ist. Eine Verzerrung des Gitters bewirkt eine Aufspaltung der Zustände, analog der Jahn-Teller-Verzerrung bei Komplexverbindungen. Damit geht einher, daß sowohl die Zustandsdichte am Fermi-niveau, als auch die Gesamtenergie des Systems sinkt [60].

Neben den Volumenphasen können bei dünnen Schichten auch Oberflächenphasen beobachtet werden. Bei epitaktisch gewachsenem Eisensilizid auf Si(111) wird dieses durch das Substrat pseudomorph stabilisiert. Es tritt sowohl eine Mono-, als auch eine Disilizidphase auf, die beide metastabil sind und sich ab einer kritischen Schichtdicke in die jeweilig stabile Volumenphase umwandeln. Aus dem Oberflächen-Phasendiagramm (Abb. 6.6) ist zu erkennen, daß sich bei einer Temperatur von 550 K eine Monosilizidphase ausbildet. Sie ist auch am Auftreten eines (1x1)-LEED-Bildes zu identifizieren. Bei höheren Temperaturen (800 K) schreitet

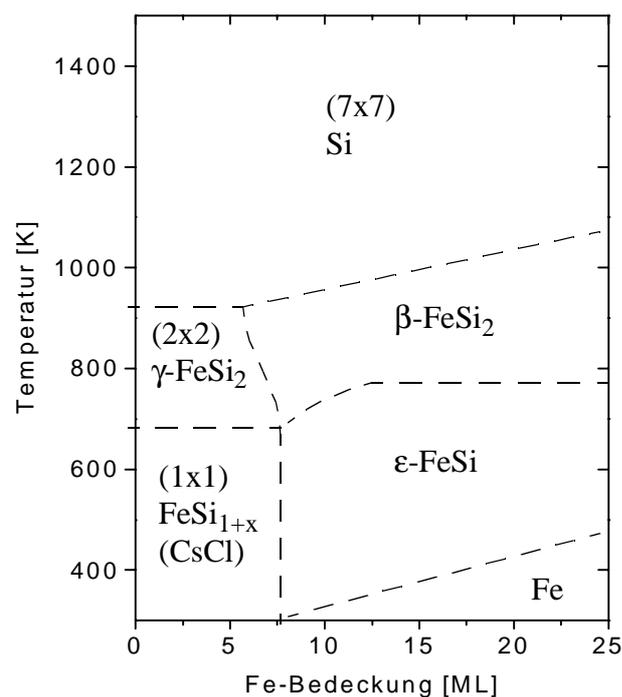


Abb. 6.6 Oberflächen-Phasendiagramm von Fe/Si(111) nach [30].

die Reaktion fort und es bildet sich ein Disilizid, das im LEED eine (2x2)-Rekonstruktion zeigt [30]. Wird die Probe weiter geheizt, bildet sich wieder die (7x7)-rekonstruierte Siliziumoberfläche aus. Beide Oberflächenphasen haben metallischen Charakter und bilden Strukturen mit

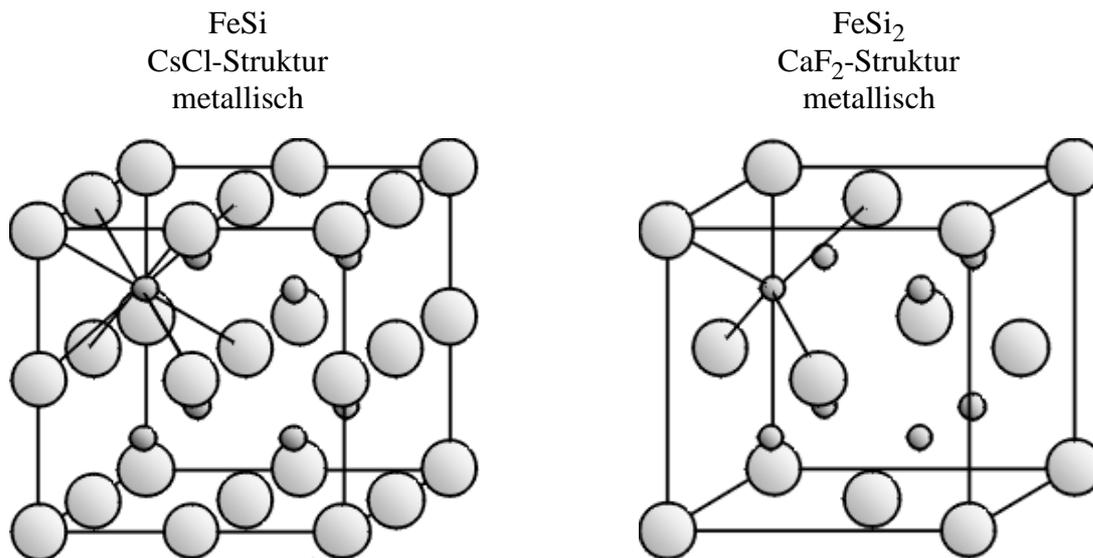


Abb. 6.7 Strukturen der metastabilen Oberflächenphasen des Systems Fe/Si(111).

einem kubischen Grundgitter (Abb. 6.7). Das Monosilizid besitzt eine CsCl-Struktur und wächst in [111]-Richtung auf dem Si(111)-Substrat [61]. Die Gitterfehlانpassung beträgt dabei ca. 2%. Das Disilizid besitzt eine CaF<sub>2</sub>-Struktur und hat bezüglich der Si(111)-Fläche eine Gitterfehlانpassung von weniger als 1% [62]. Bei Temperaturen zwischen 550 und 800K können Silizide mit Stöchiometrien zwischen 1 : 1 und 1 : 2 auftreten. Diese Verbindungen haben eine CsCl-Defektstruktur, bei der einzelne Eisenplätze unbesetzt bleiben [63].

Die einzelnen Gitterparameter der metastabilen Oberflächenphasen sind in Tab. 6 dargestellt.

**Tabelle 6: Metastabile Phasen [30]**

<i>Phase</i>	<i>Strukturtyp</i>	<i>Gitterparameter</i>	<i>Eigenschaften</i>
$\gamma\text{-FeSi}_2$	CaF <sub>2</sub> (kubisch)	$a = 5.426 \text{ \AA}$	metallisch
FeSi <sub>x</sub> ( $1 \leq x \leq 2$ )	CsCl (kubisch)	$a = 2.710 \text{ \AA}$	metallisch

Die Reaktion am Si(111)-Fe-Interface findet schon bei Raumtemperatur statt [63]. Bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage verdrängt das Eisen die Silizium-Adatome. Die freien Silizium-Atome diffundieren an der Oberfläche und zerstören graduell die (7x7)-Rekonstruktion. Bei höheren Bedeckungen (> 1 ML) bilden sich Eisencluster [64], zwischen denen Silizium diffundiert [65]. Generell scheint Silizium die Tendenz zu haben die Silizidschicht zu terminieren [63]. Geringe oxidische Verunreinigungen auf dem Siliziumsubstrat, wie Suboxide beeinträchtigen die Silizidbildung kaum. Eine dünne  $\text{SiO}_x$ -Schicht am Interface bewirkt, daß während der Silizierung maßgeblich Eisen diffundiert [66]. Erst bei hohen Temperaturen (1230 K) kann es zum Einbau von Sauerstoff ins Silizidgitter kommen [67]. Eventuell vorhandene Eisenoxid-Verbindungen bewirken bei höheren Temperaturen (550 K) an der Fe-Si-Grenzfläche eine Redox-Reaktion unter Bildung von  $\text{SiO}_2$  und metallischem Eisen [68].

### 6.3.2 Iridiumsilizid

Iridium wird der Gruppe der Platinmetalle zugeordnet. Es hat die Ordnungszahl 45 und die Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]4d^85s^1$ . Es hat einen Schmelzpunkt von 2727 K. Iridium bildet ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc), wobei die Einheitszelle vier Atome besitzt [69].

Mit Silizium bildet Iridium eine Vielzahl von Siliziden als Volumenkristall. Die Stöchiometrie reicht von siliziumarmen bis hin zu siliziumreichen Phasen (Abb. 6.8). Bei einem Siliziumgehalt von 25% bildet sich das tetragonale  $\text{Ir}_3\text{Si}$ , das im  $\text{U}_3\text{Si}$ -Strukturtyp kristallisiert [70]. Wird der Anteil weiter erhöht, entsteht eine  $\text{Ir}_2\text{Si}$ -Phase, die dem  $\text{Ni}_2\text{Si}$ -Strukturtyp zugeordnet wird [70]. Bei einer Zunahme des Siliziumanteils wird der siliziumreiche Teil des Phasendiagramms (Abb. 6.8) erreicht. Iridiummonosilizid ( $\text{IrSi}$ ) bildet ein orthorhombisches Gitter und ist dem  $\text{MnP}$ -Strukturtyp zugehörig [70].  $\text{Ir}_4\text{Si}_5$  kristallisiert im monoklinen  $\text{Rh}_4\text{Si}_5$ -Strukturtyp. Der Volumenkristall zeigt metallisches Verhalten [71]. Nachdem das Verhältnis Si : Ir weiter gesteigert wird, entsteht metallisches  $\text{Ir}_3\text{Si}_4$  [71]. Dieses Silizid bildet eine orthorhombische Struktur vom Typ  $\text{Rh}_3\text{Si}_4$ . Bei weiterer Verschiebung der Stöchiometrie zugunsten von Silizium wird  $\text{Ir}_3\text{Si}_5$  erhalten, dessen Einheitszelle monoklin ist [72]. Es besitzt halbleitenden Charakter [71]. Das Silizid mit dem höchsten Siliziumanteil ist  $\text{IrSi}_3$ . Die monokline Modifikation ist bei Temperaturen unterhalb von 1265K die stabilere, während oberhalb eine orthorhombische Modifikation vorliegt. Die Eigenschaften beider Modifikationen sind semimetallisch bzw. die eines stark dotierten Halbleiters [73].

Auf Siliziumoberflächen sind in der Literatur nur einige wenige Silizide beschrieben worden. Beim Versuch iridiumreiche Silizide auf Siliziumoberflächen zu präparieren ist selbst nach tagelangem Heizen bei 623 K keine Silizierung eingetreten, wird jedoch 14 Wochen geheizt, so entsteht IrSi [74]. Das Monosilizid wird schneller durch Heizen von Iridium auf Silizium(100) bei 670 bis 770 K erhalten. Wird die Probe weiter bei Temperaturen von 770 bis 1270 K erwärmt bildet sich IrSi<sub>1,75</sub> [74]. Diese Phase ist halbleitend mit einer Bandlücke von  $1.2 \pm 0.1$  eV [75]. Nach längeren Heizperioden bei 1270 K geht die halbleitende Phase in IrSi<sub>3</sub> über. In der Literatur ist die Ausbildung einer amorphen Schicht bei Raumtemperatur zwischen dem Si(100)-Substrat und dem aufgetragenen Iridium beschrieben [76]. Bei weiterer Erwärmung (> 670 K) geht diese langsam in eine polykristalline Schicht über [77].

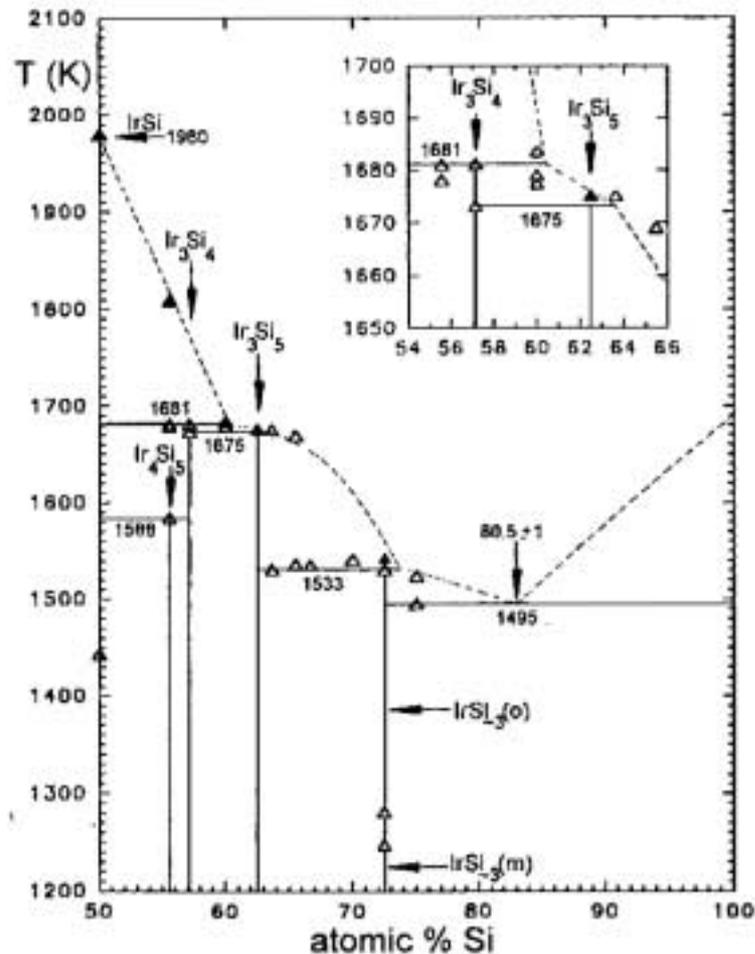


Abb. 6.8 Phasendiagramm des binären Systems Ir und Si nach Allevalo et al. [73].

Als primären Schritt der Iridiumsilizidbildung adsorbiert Iridium auf der Si-Oberfläche. Es werden Si-Si-Bindungen zugunsten der energetisch bevorzugten Ir-Si-Bindung gebrochen. Die so freigesetzten Si-Atome bilden mit Iridium schon bei Raumtemperatur eine amorphe Schicht. Iridium diffundiert nicht durch diese Schicht, was das Schichtwachstum limitiert. Bei höherer Temperatur (770K) beginnen Si-Atome in die Iridiumschicht zu diffundieren [76].

Der Wachstumsprozeß der IrSi und IrSi<sub>1,75</sub>-Bildung bei  $T \leq 770$  K ist diffusionskontrolliert, wobei hauptsächlich Silizium diffundiert. Die Aktivierungsenergie beträgt bei IrSi ca. 1.9 eV und bei IrSi<sub>1,75</sub> in etwa 2.1 eV [74]. Das Wachstum von IrSi<sub>3</sub> ist durch Nukleation gekennzeichnet. Es wird eine schnelle Diffusion an den Korngrenzen angenommen, wobei auch die Metallatome beteiligt sind. Zusätzlich tritt eine langsamere Umwandlung von Verbindungen mit geringerem Si-Gehalt zu IrSi<sub>3</sub> innerhalb des Kornes auf [74].

Bei leichten Verunreinigungen mit SiO<sub>2</sub> wird die Wechselwirkung zwischen Ir und Si anfänglich verlangsamt. Dies trifft besonders bei niedrigeren Temperaturen zu. Das gebildete Silizid ist gegen Oxidation relativ inert [74].



## 7 Eisen auf Si(111)

In Vorexperimenten an der Laborapparatur ist die Präparation von dünnen Eisensilizid-Filmen optimiert worden. Die ermittelten Parameter dienen als Grundlage zur Probenpräparation für Messungen am Elektronenspeicherring in Berlin (BESSY).

In einer Apparatur des BMBF Verbund 5, die in [12] und in Kapitel 2.4 beschrieben ist, sind bei BESSY II an der Beamline U 125-1/PGM Spektren zur Silizidbildung gemessen worden.

Weiterhin wurden winkelabhängige Messungen bei BESSY I an der Beamline TGM 1 in einer UHV-Kammer (siehe Kapitel 2.3) der Arbeitsgruppe Menzel aus München [11] durchgeführt.

### 7.1 Präparation der Oberflächenphasen

Bei der Präparation dünner Silizidschichten (siehe Kapitel 6.2) wurde in mehreren Schritten Eisen bei Raumtemperatur auf die gereinigte und rekonstruierte Si(111)-(7x7)-Oberfläche aufgebracht und anschließend geheizt. In Abb. 7.1 sind die XP-Spektren des Experiments dargestellt.

Die Spin-Bahn aufgespaltenen Zustände von Silizium (Si  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$ ) sind nur in einer leichten Asymmetrie des Peaks zu erkennen. Beim Vergleich der Si 2p-Zustände (Abb. 7.1(a)) vor dem Aufbringen von Eisen und nach dem Erwärmen der Schicht, kann festgestellt werden, daß keine chemische Verschiebung zu sehen ist. Gleiches gilt für die Spektren der Fe 2p-Region in Abb. 7.1 (b). Auch dort ist keine Verschiebung zwischen den Fe 2p-Peaks der bei Raumtemperatur aufgetragenen Fe-Schicht und nach dem Erwärmen der Probe auf 570 bzw. 820 K zu erkennen. Es kann lediglich eine Zunahme der Peakintensitäten festgestellt werden.

Eine Auftragung der Intensitäten wie sie in Abb. 7.2 dargestellt ist, zeigt mit zunehmender Bedeckung eine deutliche Dämpfung der Si 2p- und ein Ansteigen der Fe 2p-Intensität. Beim Erwärmen der Probe sinkt hingegen die Fe 2p-Intensität, während die des Si 2p-Signals steigt.

In Abb. 7.3 sind die LEED-Bilder nach den jeweiligen Präparationsschritten gezeigt. Nach dem schrittweisen Aufdampfen von Eisen wird die (7x7)-Rekonstruktion (a) der sauberen Si(111)-Oberfläche zunehmend diffus. Bei einer Bedeckung von nominell  $5.6 \text{ \AA}$  können die Grundstrukturreflexe des Si-Gitters noch schwach erkannt werden (b). Der Untergrund wird heller im Vergleich zum Bild der Si-(7x7)-Rekonstruktion. Nach dem Erwärmen des mit Fe

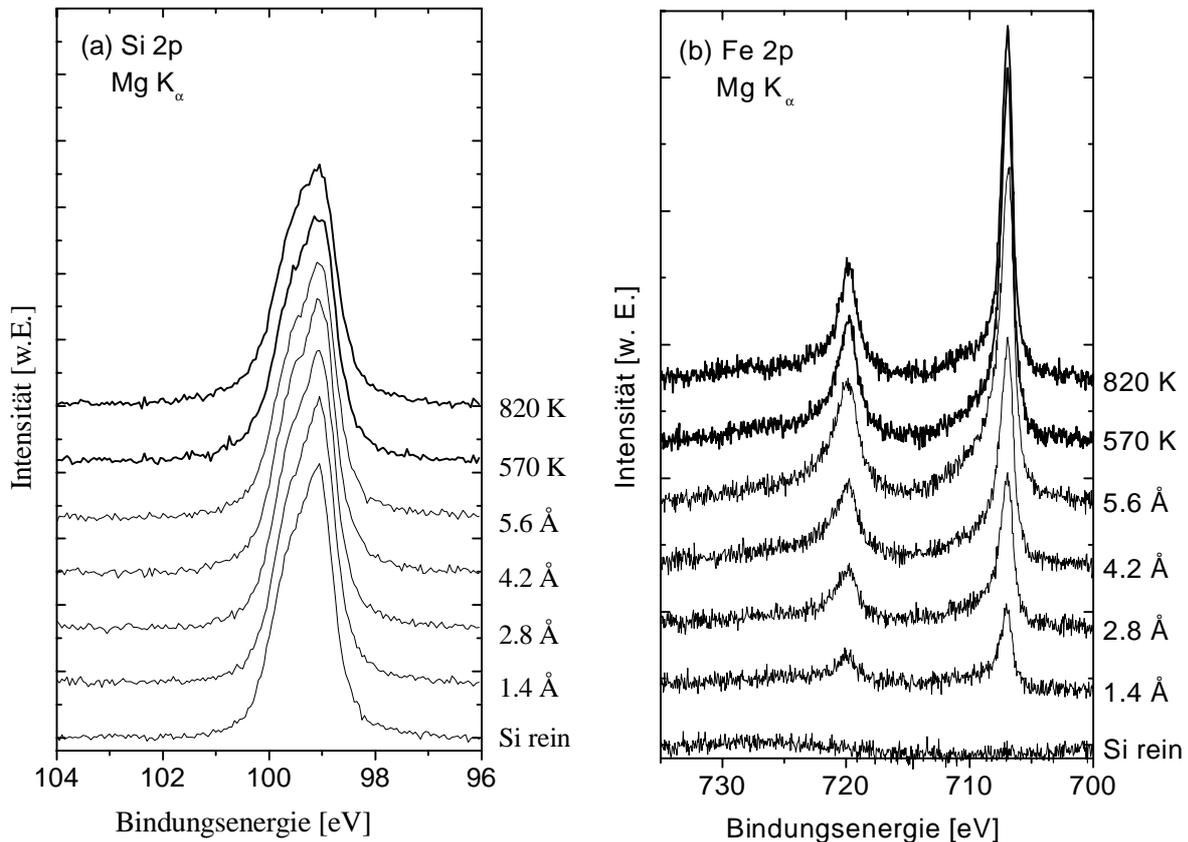


Abb. 7.1 (a) Si 2p-; (b) Fe 2p-Region; bei unterschiedlichen Eisenbelegungen und Temperaturen; Anregungsstrahlung: Mg  $K_{\alpha}$ ; die Intensitätsskalen sind identisch.

belegten Si(111)-Substrats für 10 min auf 570 K ist ein (1x1)-LEED-Bild (c) zu erkennen. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 820 K zeigt sich eine (2x2)-Rekonstruktion (d). Wird das Substrat noch stärker erhitzt, erscheint wieder die (7x7)-Oberflächenrekonstruktion der Si(111)-Probe (a). Die Qualität der LEED-Bilder nimmt mit mehrmaligem Durchlaufen des Zyklus ab.

Mit Hilfe der aufgenommenen LEED-Bilder ist es möglich durch den Vergleich mit der Literatur weitergehende Aussagen zu treffen. Wie die LEED-Aufnahme (c) belegt, zeigt die Oberfläche eine (1x1)-Rekonstruktion. Dies deutet auf die Ausbildung eines Eisenmonosilizid hin [30, 63]. Es also kann davon ausgegangen werden, daß bei der Erwärmung der mit Fe belegten Si-Oberfläche eine Diffusion der einzelnen Spezies und eine Silizierung stattfindet. Die Zunahme der Si- und die gleichzeitige Abnahme der Fe-Intensität nach dem ersten Heizschritt bestärken

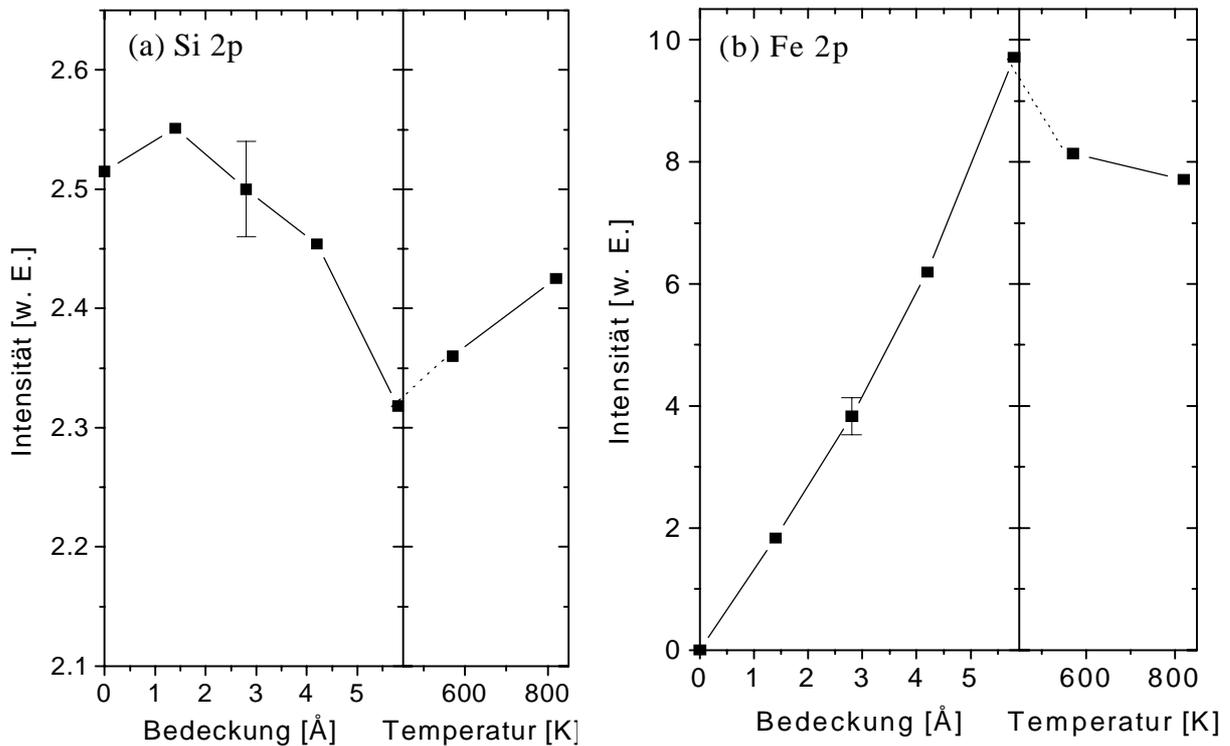


Abb. 7.2 Auftragung der Intensitäten des (a) Si 2p- und (b) Fe 2p-Signals.

diese Vermutung und deuten auf einen Diffusionsprozeß [61] hin. Quantitative Aussagen zur Intensitätsabnahme des Si-Signals, bzw. über das stöchiometrische Verhältnis von Si zu Fe können nicht gemacht werden, weil das Si-Volumen-Signal mit der Laborquelle nicht von anderen auftretenden Si-Spezies unterscheidbar ist. Aus dem selben Grund kann auch die Silizierung im Labor nicht spektroskopisch verfolgt werden. Die auftretende Intensitätsverminderung des Eisens ist ebenfalls nicht besonders aussagekräftig, um einen Hinweis auf die Silizierung zu erhalten. Die geringe Abnahme der Eisenintensität kann darauf zurückzuführen sein, daß das Fe beim Aufbringen auf die Si-Oberfläche dreidimensionale Inseln bildet [64, 65]. Beim Erwärmen können einerseits sowohl Diffusionsprozesse, als auch die Silizierung dazu führen, daß die Fe-Intensität verringert wird, andererseits kann sich das Fe auf der Oberfläche verteilen, was die Intensität des Fe-Signals erhöhen würde. Die beobachtete Abnahme der Signalintensität resultiert wohl aus beiden Effekten. Dies bedeutet, daß auch aus dem Verhalten des Fe-Peaks keine Rückschlüsse auf eine bestimmte Stöchiometrie gezogen werden können. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 820 K ist eine (2x2)-Oberflächenrekonstruktion

beobachtbar. Diese weist auf die Ausbildung von  $\text{FeSi}_2$  ( $\text{CaF}_2$ ) hin [30, 63]. Die Erhöhung des Verhältnisses Si : Fe im Vergleich zum Monosilizid belegen auch die XP-Spektren. Bezüglich der Stöchiometrie können keine weiteren Aussagen getroffen werden. Die Begründung hierfür folgt den Ausführungen zum Monosilizid, insbesondere kann der Silizium-Volumen-Peak nicht vom Disilizid unterschieden werden.

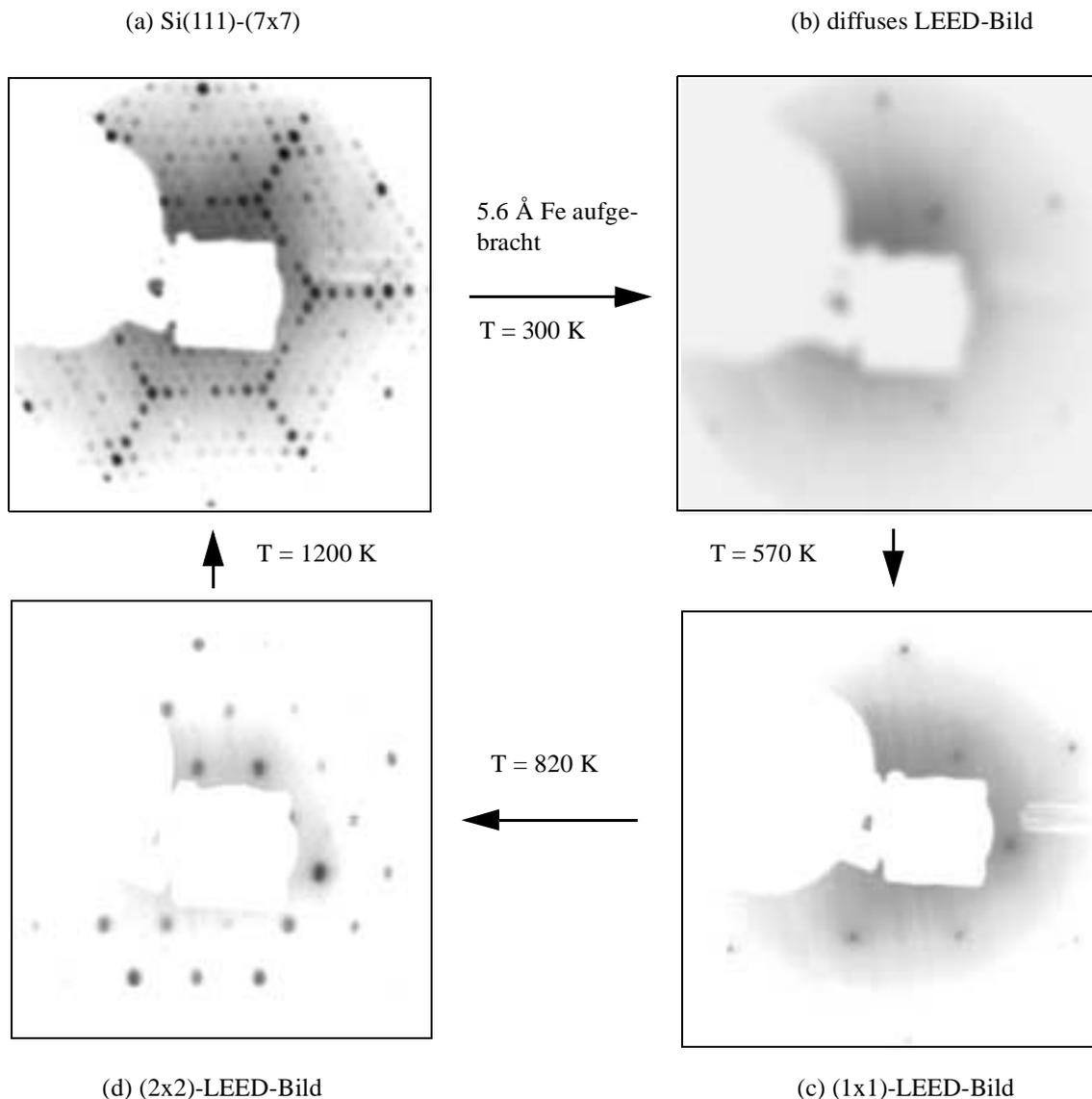


Abb. 7.3 (a)  $(7 \times 7)$ -Rekonstruktion der  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche ( $E = 75 \text{ eV}$ ); (b) diffuses LEED-Bild nach dem Aufbringen von nominal  $1 \text{ 5.6 \AA Fe}$  bei  $300 \text{ K}$  ( $E = 77 \text{ eV}$ ); (c)  $(1 \times 1)$ -Oberflächenrekonstruktion nach Erwärmen auf  $570 \text{ K}$  für  $10 \text{ min}$  ( $E = 77 \text{ eV}$ ); (d)  $(2 \times 2)$ -LEED-Bild nach Heizen auf  $820 \text{ K}$  ( $E = 76 \text{ eV}$ ).

## 7.2 Reaktion von Fe mit Si bei Temperaturvariation

Um die Reaktion von Eisen auf einer Si(111)-Oberfläche mit hochaufgelöster Rumpfniveau-Spektroskopie zu beobachten, wurden Messungen an der Beamline U 125 1-PGM bei BESSY II durchgeführt. Dafür stand ein Spektrometer AR 65 zur Verfügung [12]. Die kombinierte Auflösung aus Analysator und Monochromator war kleiner als 150 meV. Speziell für diese Kammer wurde eine Präparationskammer und ein Probenhalter konstruiert. Aufgrund zwingender Vorgaben bezüglich des Transfersystems konnte die Temperatur während der Präparation nicht direkt gemessen werden, wie schon in Kapitel 2.4 beschrieben. Eine vorherige Bestimmung der Heizparameter mittels eines modifizierten Probenhalters ermöglichte es Temperaturen, wenn auch mit großen Fehlern (die Abweichungen können durchaus 50 bis 60 K betragen), anzugeben. Als Orientierung diente weiterhin das Erscheinen einer geordneten (1x1)-Oberflächenstruktur. Die (2x2)-Phase konnte aufgrund der ungenauen Temperatur-Ansteuerung nicht präpariert werden.

Ergänzend werden Messungen von BESSY I präsentiert, die mit einer UHV-Kammer der Arbeitsgruppe Menzel durchgeführt wurden. Im Gegensatz zu den BESSY II-Messungen konnte hier die Temperatur exakt gemessen und eingestellt werden. Die Auflösung betrug 400 meV.

### 7.2.1 Messungen zur Silizidbildung

Auf die geordnete Si(111)-(7x7)-Oberfläche wurden nominell  $1 \text{ 0}\text{\AA}$  (für eine kubisch dichteste Packung entspricht dies ca. 5 ML) Eisen aufgebracht und erwärmt. In Abb. 7.4 (a) sind die Si 2p- und (b) die Fe 3p-Spektren dargestellt. Für die Spektren D sind im unteren Bildausschnitt Spektrenanpassungen gezeigt.

In Spektrum A der Abb. 7.4 (a) ist das Signal der sauberen, rekonstruierten Si(111)-(7x7)-Oberfläche zu sehen. Deutlich sind, im Gegensatz zu den Labormessungen (Abb. 7.1 (a) in Kap. 7.1), die beiden elektronischen Si  $2p_{3/2}$  und Si  $2p_{1/2}$  Zustände zu erkennen. Zusätzlich kann ein schwaches und breites Si 2p-Signal zwischen 101.0 und 103.5 eV erkannt werden, das im folgenden mit  $O_{\text{Si}}$  bezeichnet wird. In Abb. 7.4 ist der  $O_{\text{Si}}$ -Beitrag als gepunktete Linie angedeutet. Das Spektrum B in Abb. 7.4 (a) wurde nach der Deposition von nominell  $10\text{\AA}$  Fe bei 300 K aufgenommen. Das Si-Signal zeigt die erwartete Abschwächung der Intensität. Weiterhin kann ein neuer Peak an der niederenergetischen Seite bei 99 eV beobachtet werden.

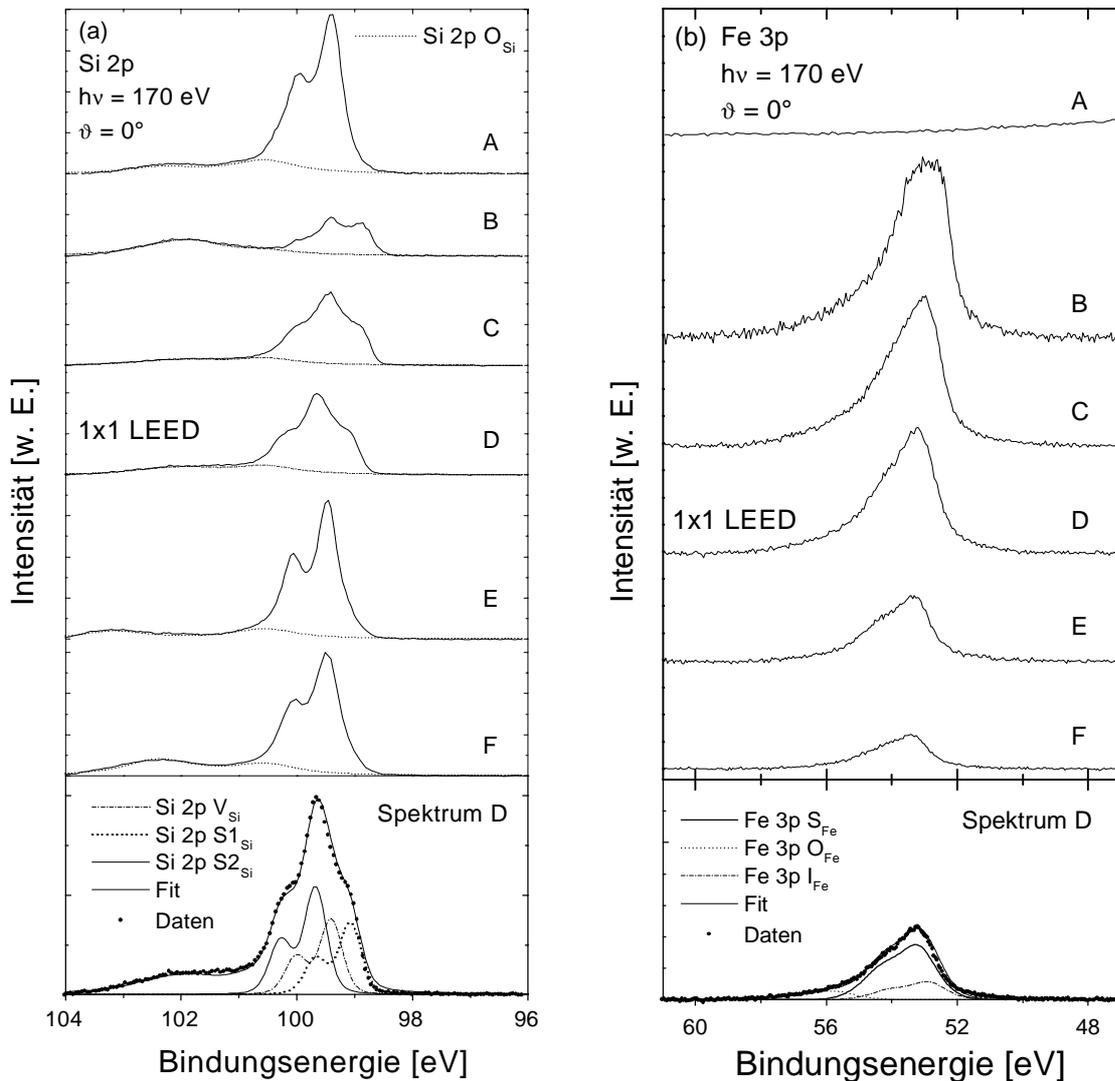


Abb. 7.4 (a) Si 2p-Spektren, unten: Spektrenanpassung für Spektrum D ohne  $O_{Si}$ -Komponenten; (b) Fe 3p-Spektren, Spektrenanpassung für Spektrum D; für beide Meßbereiche gilt: Anregungsenergie 170 eV, normale Emission, bei  $T = 300$  K gemessen; Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten Si(111)-(7x7)-Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von nominell 10 Å Fe, C nach dem Erwärmen auf 410 K für 150 s, D auf 410 K für 420 s, E auf 500 K für 150 s und F auf 800 K für 90 s.

Nach wie vor ist das  $O_{Si}$ -Signal zu erkennen. Nachfolgendes Aufheizen der Probe auf 410 K für 150 s führt zu einer deutlichen Änderung der Linienform (C). Es ist jetzt ein Hauptpeak bei ca. 99.5 eV vorhanden, der sowohl auf der nieder-, wie auch auf der hochenergetischen Seite von einer Schulter flankiert wird. Die Intensität der  $O_{Si}$ -Komponente verringert sich. Wird für

420 s auf 410 K erwärmt (D), verschiebt sich der dominante Peak des Si 2p-Bereichs von Spektrum C zu D leicht zu höheren Energien, während die eigentliche Linienform nahezu unverändert bleibt. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 500 K können in E zwei klar separierte Signale erkannt werden. Weiterhin ist ein Peak zu sehen, der wiederum  $O_{Si}$  zuzuordnen ist. Spektrum F wurde nach Erwärmen auf 800 K erhalten und zeigt eine ähnlich Linienform wie A, nur mit geringerer Intensität. Der  $O_{Si}$ -Peak ist im Vergleich zum reinen Si intensiver.

Das Fe-Spektrum (A) des reinen Si in Abb. 7.4 (b) zeigt keine Fe-3p-Emission. Nach dem Aufbringen von nominell 10 Å Fe bei 300 K ist im Spektrum B der Fe-Region ein breiter asymmetrischer Peak zu erkennen. Er gewinnt mit der Erwärmung auf 410 K für 150 s von B nach C an Schärfe, behält aber weiterhin die asymmetrische Form. Bei nochmaligem Heizen auf 410 K für 420 s (Spektrum D) ist der Ansatz einer Schulter in der asymmetrischen Flanke zu erahnen. Ansonsten sind kaum Unterschiede zum Spektrum C festzustellen. Bei  $T = 500$  K gewinnt die Schulter an Profil (Spektrum E), während die Gesamtintensität abnimmt. Noch höhere Temperaturen (800 K) bewirken, daß der Fe-Peak kleiner wird und die Schulter nicht mehr zu erkennen ist (Spektrum F).

Für die Spektren D der Si- und Fe-Region sind exemplarisch für alle anderen Spektren Linienanpassungen gezeigt. In Abb. 7.4 (a) (unten) ist zu erkennen, daß die Si-Signalform durch drei verschiedene Si-Spezies mit ihren Spin-Bahn aufgespaltenen Komponenten gebildet wird: ein  $V_{Si}$ -, ein  $S1_{Si}$ - und ein  $S2_{Si}$ -Zustand. Die Hauptkomponente ist das  $S2_{Si}$ -Signal mit einer Bindungsenergie des Si  $2p_{3/2}$ -Peaks bei 99.7 eV, gefolgt von  $V_{Si}$ -Zustand bei 99.4 und  $S1_{Si}$  bei 99.1 eV. Die Linienanpassung der Fe-Region (Abb. 7.4 (b) unten) zeigt ebenfalls 3 Spezies, von denen die mit der Bindungsenergie des Fe  $3p_{3/2}$ -Peaks bei 53.2 eV ( $S_{Fe}$ ) die dominierende ist. Daneben ist noch ein Signal bei 52.6 ( $I_{Fe}$ ) und eines bei 55.8 eV ( $O_{Fe}$ ) dargestellt.

Die nach jedem Heizschritt bei BESSY gemessenen LEED-Bilder zeigten für das reine Si(111) eine (7x7)-Oberflächenrekonstruktion, die nach dem Aufdampfen von Fe verschwand. Es war lediglich ein diffuses LEED-Bild zu erkennen. Nach dem Erwärmen des Substrats auf 410 K für 150 s deutete sich schon eine (1x1)-LEED-Struktur an, die nach weiteren Heizen für 420 s bei  $T = 410$  K klar zu erkennen war. Die erhaltene LEED-Aufnahme war äquivalent zu dem im Labor erhaltenen Bild (Abb. 7.3 (c)). Im Verlauf weiterer Heizschritte konnten keine zusätzlichen LEED-Bilder beobachtet werden, insbesondere ist es nicht erreicht worden, die (2x2)-Phase zu präparieren.

### 7.2.2 Interpretation der Spektren bei der Silizidbildung

Aus den auftretenden Oberflächenrekonstruktionen und den dabei vorgegebenen Präparationsbedingungen kann im Vergleich mit der Literatur [30, 59, 63] davon ausgegangen werden, daß eine Silizierung stattfindet. Als Arbeitshypothese kann zunächst eine erste Zuordnung erfolgen. Aufgrund der (1x1)-Oberflächenrekonstruktion werden demnach die Zustände  $S1_{Si}$  und  $S1_{Fe}$  einem FeSi mit CsCl-Struktur zugeordnet.

Zur weiteren Analyse werden die Intensitäten der einzelnen Spektren betrachtet. Der Verlauf der Gesamtintensitäten von Si 2p und Fe 3p ist in Abb. 7.5 dargestellt, wobei in erster Nähe-

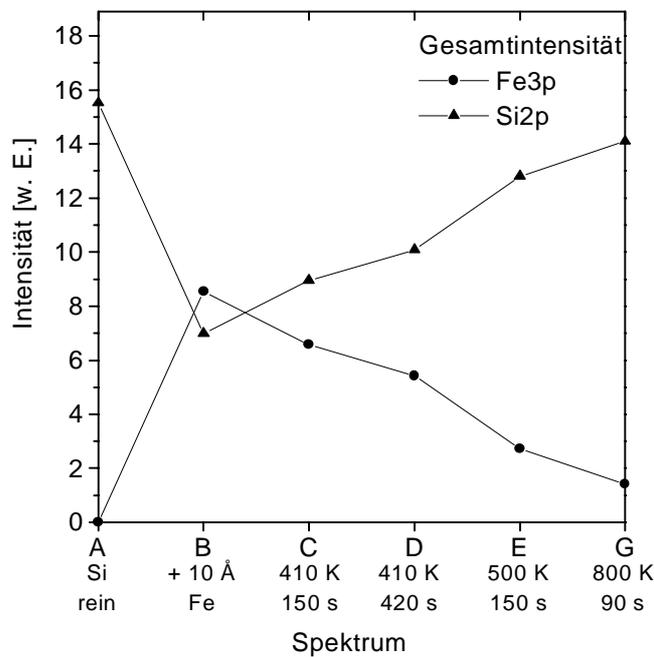


Abb. 7.5 Gesamtintensität von Si 2p- und Fe 3p-Zuständen unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte und der mittleren freien Wegstrecke der austretenden Elektronen (Tab. 7). Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten Si(111)-(7x7)-Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von nominell 10 Å Fe, C nach dem Erwärmen auf 410 K für 150 s, D auf 410 K für 420 s, E auf 500 K für 150 s und F auf 800 K für 90 s.

rung die Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte und der mittleren freien Weglängen berücksichtigt werden (Tab. 7). Deutlich ist die Abnahme des Si- und die Zunahme des Fe-Signals nach dem Aufbringen der Eisenschicht zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur steigt die

Intensität des Si-Signals wieder an, während die des Eisens abfällt. Am Ende der Meßsequenz hat sich die Fe 3p-Intensität stark reduziert, während die Si 2p-Intensität fast den Ausgangswert erreicht hat.

**Tabelle 7: Wirkungsquerschnitt [78] und mittlere freie Weglänge [79]**

<i>Wirkungsquerschnitt [<math>10^6</math> barns] bei <math>h\nu = 170</math> eV</i>		<i>mittlere freie Weglänge der aus- tretenden Elektronen [<math>\text{\AA}</math>]</i>	
<i>Si 2p</i>	<i>Fe 3p</i>	<i>Si 2p</i>	<i>Fe 3p</i>
3.3	0.95	4.06	5.32

Eine detailliertere Betrachtung des Intensitätsverlaufs ist in Abb. 7.6 gezeigt. Es sind die einzelnen Zustände, die zur Linienanalyse benötigt wurden sowohl für die Si 2p- (a), als auch für die Fe 3p-Spektren (b) dargestellt. Nach dem Aufbringen von Fe ist ein Signal ( $V_{\text{Fe}}$ ) bei  $E_b = 52.6$  eV dominierend, welches metallischem Eisen zugeordnet werden kann [78]. Das Si-Volumensignal ( $V_{\text{Si}}$ ) bei 99.4 eV nimmt deutlich ab. Trotz der Eisenbedeckung besitzt es immer noch deutlich Intensität; dies kann durch Ausbildung von Eisenclustern auf der Oberfläche erklärt werden [64, 65].

Allerdings treten auch schon bei Raumtemperatur Diffusionsprozesse zwischen Fe und Si auf [63]. Dies läßt sich am Auftreten eines Peaks mit einer Bindungsenergie von 52.9 eV ( $I_{\text{Fe}}$ ) und auch in der Si 2p-Region durch einen Peak bei 98.9 eV ( $I_{\text{Si}}$ ) erkennen. Beide können einem Fe/Si-Interface zugeordnet werden, wobei nach der Bindungsenergie von  $I_{\text{Si}}$  zu urteilen, der Eisenanteil im Interface größer ist als der Siliziumanteil [80]. Nach dem ersten Erwärmen (C) verschwindet der Fe-Volumenzustand ( $V_{\text{Fe}}$ ) sofort und der Peak bei 53.2 eV ( $S_{\text{Fe}}$  im Fe-Spektrum) steigt stark an. Zeitgleich steigen auch  $S1_{\text{Si}}$  und  $S2_{\text{Si}}$  an. Der Interfacezustand ( $I_{\text{Fe}}$ ) bei 52.9 eV bleibt in etwa konstant. Das entsprechende Si 2p-Signal ( $I_{\text{Si}}$ ) bei 98.9 eV ist ebenso nahezu unverändert. Beim zweiten Heizschritt (4 1 0K für 4 2 0s; Spektrum D) rekonstruiert die Oberfläche und es zeigt sich ein (1x1)-LEED-Bild. Sie weist somit die größte Ordnung in dieser Meßsequenz auf. Die Spektren, die von dieser Oberfläche aufgenommen wurden, zeigen, daß die Intensitäten der Si-Signale bei 99.1 ( $S1_{\text{Si}}$ ) und 99.7 eV ( $S2_{\text{Si}}$ ) simultan ansteigen. Im Spektrum D wird das Intensitätsmaximum der Zustände  $S1_{\text{Si}}$  und  $S2_{\text{Si}}$  sowie des Fe-Peaks bei 53.2 eV ( $S_{\text{Fe}}$ ) erreicht. Diese Signale werden den sich bildenden Eisensiliziden zugeordnet.

Zum einen spricht die (1x1)-Oberflächenrekonstruktion dafür, zum anderen weisen die Bin-

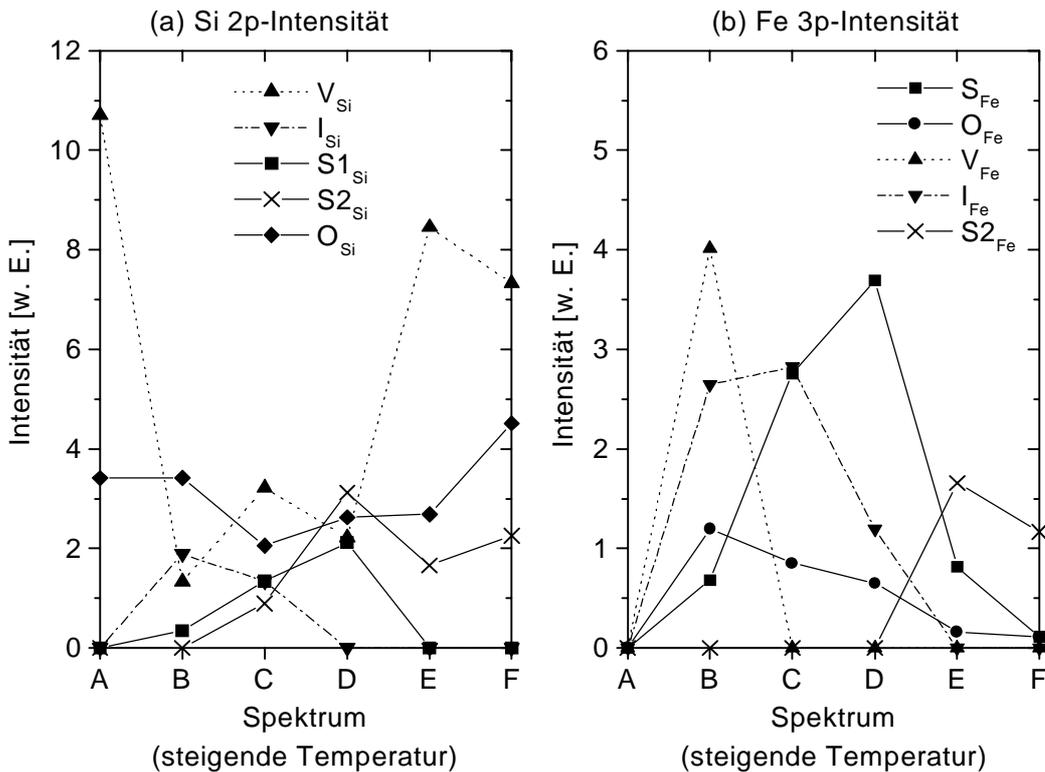


Abb. 7.6 Intensitätsverlauf der einzelnen (a) Si 2p- und (b) Fe 3p-Zustände, die sich aus der Linienanpassung ergeben; mit Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte und der mittleren freien Weglängen (Tab. 7). Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten Si(111)-(7x7)-Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von nominell  $10 \text{ \AA}$  Fe, C nach dem Erwärmen auf  $410 \text{ K}$  für  $150 \text{ s}$ , D auf  $410 \text{ K}$  für  $420 \text{ s}$ , E auf  $500 \text{ K}$  für  $150 \text{ s}$  und F auf  $800 \text{ K}$  für  $90 \text{ s}$ .

dungsenergien von  $S1_{Si}$  und  $S_{Fe}$  auf die Ausbildung eines Monosilizid hin [80]. Bezüglich des  $S1_{Si}$ -Zustands läßt sich eine chemische Verschiebung relativ zum Volumensignal von  $-0.3 \text{ eV}$  feststellen. Die verbleibende Intensität von  $V_{Si}$  zeigt an, daß sich wohl keine geschlossene Silizidschicht bildet. Möglicherweise sind Bereiche der Oberfläche durch die Gegenwart der Suboxide ausgespart. Zusätzliches Erwärmen der Probe auf  $500 \text{ K}$  (E) resultiert in einem Anstieg des  $V_{Si}$ -Peaks bei  $99.4 \text{ eV}$ . Die Intensitäten der beiden Zustände  $S1_{Si}$  und  $S2_{Si}$  fallen wieder ab, wobei der  $S1_{Si}$ -Zustand vollständig verschwindet. Gleichzeitig gewinnt ein neues Fe-Signal bei  $53.4 \text{ eV}$  ( $S2_{Fe}$ ) auf Kosten von  $S_{Fe}$  an Intensität.  $S2_{Fe}$  kann eventuell einem strukturell anders aufgebauten Silizid zugeordnet werden, oder aber den Beginn einer Phasenumwandlung anzeigen. In der Silizium-Region kann kein neuer Zustand separiert werden, als

einzigem Silizid-Zustand bleibt  $S_{2Si}$  erhalten. Bei 800 K fällt die Intensität des Si-Volumensignals. Das  $S_{2Si}$ -Signal steigt leicht an, während  $S_{2Fe}$  leicht abfällt.

Neben den beschriebenen Peaks tritt sowohl im Si- als auch Fe-Spektrum jeweils ein Zustand  $O_{Si}$  bzw.  $O_{Fe}$  auf. In der Si-Region kann dem breiten Signal ( $O_{Si}$ ) zwischen 101 und 103.5 eV ein  $SiO_x$  zugeordnet werden [81]. Nach dem Aufbringen von Fe bleibt die Intensität von  $SiO_x$  konstant, zusätzlich kann in der Fe-Region ein Peak ( $O_{Fe}$ ) bei 55.8 eV nachgewiesen werden, der einer Eisenoxid-Spezies entspricht. Sie zeigt im Vergleich zum Volumenzustand eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien [82]. Diese zusätzliche Verunreinigung mit Sauerstoff ist wahrscheinlich durch den Aufdampfprozeß verursacht worden. Das Ausbleiben der Signaldämpfung des  $SiO_x$ -Peaks kann durch eine katalytisch induzierte Oxidation von Si erklärt werden [68]. Für diesen Sachverhalt spricht die Abnahme des Fe-Oxid-Signals mit steigender Temperatur. Die Intensität des  $SiO_x$ -Peaks sinkt nach dem ersten Heizschritt, was erstmalig gegen eine Oxidation von Silizium spricht. Wird aber zugrundegelegt, daß das Si-Oxid bei der Silizierung vom Interface entfernt wird [54] und vermutlich auf der Oberfläche Cluster bildet, kann dieser vermeintliche Widerspruch aufgelöst werden. Simultan zur Oxidation von Si könnten sich  $SiO_x$ -Cluster ausbilden [68]. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Intensität des Fe-Oxid-Signals ab und die des  $SiO_x$  nimmt zu, was einer Redox-Reaktion von Si und dem Fe-Oxid entspricht. Bei den Spektren E (500 K) und F (800 K) sind nur noch kleine Beiträge des Fe-Oxids zu beobachten, während das  $SiO_x$ -Signal von E nach F noch deutlich zulegt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß bei diesen Temperaturen die  $SiO_x$ -Cluster zerfallen oder die Probe durch das Heizen zusätzlich mit Sauerstoff, der vom Halter desorbiert, kontaminiert wird.

Die Zuordnung der einzelnen Si 2p- bzw. Fe 3p-Peaks zum jeweiligen Silizid wird durch eine quantitative Auswertung der Intensitäten des Spektrums D aus Abb. 7.4 gestützt. In Abb. 7.7 ist die Intensitätsentwicklung der für das Silizid relevanten Si 2p- ( $E_b = 99.1$  und  $99.7$  eV) und Fe 3p-Signale ( $E_b = 53.2$  eV) unter Berücksichtigung des Wirkungsquerschnitts und der mittleren freien Weglänge dargestellt (Tab. 7).

Mit zunehmender Temperatur steigen die Fe- und Si-Intensitäten der Silizidphase an, bis im Spektrum D (410 K für 420 s) ein Maximum erreicht ist. Die gleichzeitige Ausbildung eines (1x1)-LEED-Bildes zeigt, daß in diesem Spektrum der Ordnungsgrad am höchsten ist. Im Vergleich mit der Literatur [80] zeigt sich, daß der Zustand  $S_{1Si}$  bei 99.1 eV einem FeSi zuzuord-

nen ist. Fraglich bleibt noch die Herkunft von  $S_{2Si}$ . In Abb. 7.7 ist der Intensitätsverlauf von  $S_{Fe}$ ,  $S_{1Si}$  und  $S_{2Si}$  dargestellt. Es fällt sofort auf, daß die Intensität des Eisenzustands  $S_{Fe}$  größer ist als die von  $S_{1Si}$ . Bei der Ausbildung einer reinen FeSi-Phase, sollten aber beide Intensitäten in etwa gleich groß sein. Unter dieser Annahme muß das  $S_{Fe}$ -Signal neben dem Beitrag

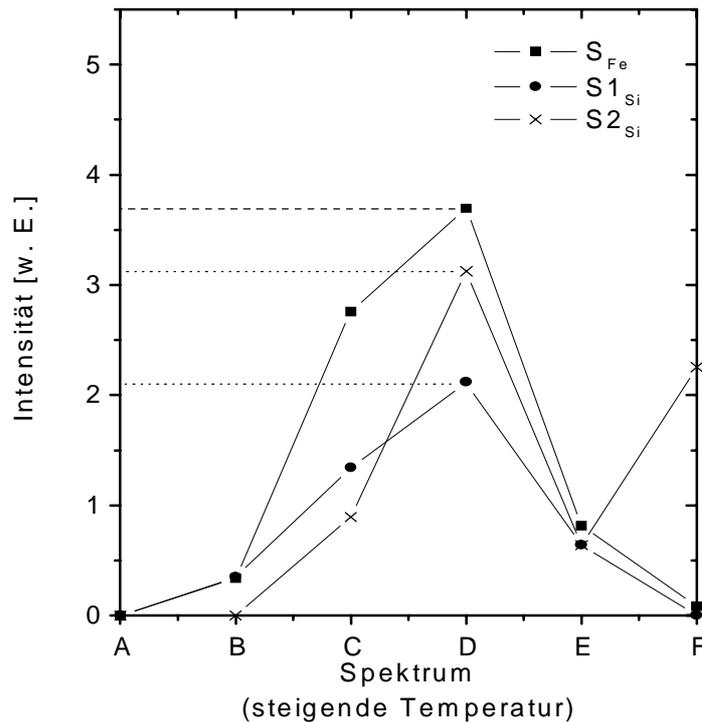


Abb. 7.7 Intensitätsverlauf des  $S_{Fe}$ - ( $E_b = 53.2$  eV) und  $S_{1Si}$ -, sowie  $S_{2Si}$ -Signals ( $E_b = 99.1$  bzw.  $99.7$  eV). Das Spektrum D zeigt die  $(1 \times 1)$ -LEED-Struktur. Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten Si(111)-(7x7)-Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von nominell  $10 \text{ \AA}$  Fe, C nach dem Erwärmen auf  $410 \text{ K}$  für  $150 \text{ s}$ , D auf  $410 \text{ K}$  für  $420 \text{ s}$ , E auf  $500 \text{ K}$  für  $150 \text{ s}$  und F auf  $800 \text{ K}$  für  $90 \text{ s}$ .

von FeSi auch einen Beitrag eines weiteren Silizids enthalten, dem das  $S_{2Si}$ -Signal zugeordnet wird [80]. Eine Möglichkeit dafür ist eine  $FeSi_2$  (CsCl)-Defektstruktur [63]. In Abb. 7.8 (a) ist der Verlauf von  $S_{2Si}$  im direkten Vergleich mit der Intensität von  $S_{Fe}$  abzüglich  $S_{1Si}$  gezeigt. Das daraus erhaltene Verhältnis von  $S_{2Si} / (S_{Fe} - S_{1Si})$  ist in Abb. 7.8 (b) dargestellt. Hier ist deutlich zu sehen, daß der Quotient von Spektrum C über D nach E steigt. Während des Heizens bildet sich eine Struktur aus, deren Stöchiometrie sich mit zunehmender Temperatur

ändert. Im Spektrum D (410 K für 420 s), bei dem die Ordnung der Oberfläche am größten ist und ein (1x1)-LEED-Bild erscheint, ist das Verhältnis  $S_{2Si} / (S_{Fe} - S_{1Si}) = 2$ . Zumindest hier kann davon ausgegangen werden, daß zusätzlich zur FeSi-Phase eine FeSi<sub>2</sub>-Silizidphase in

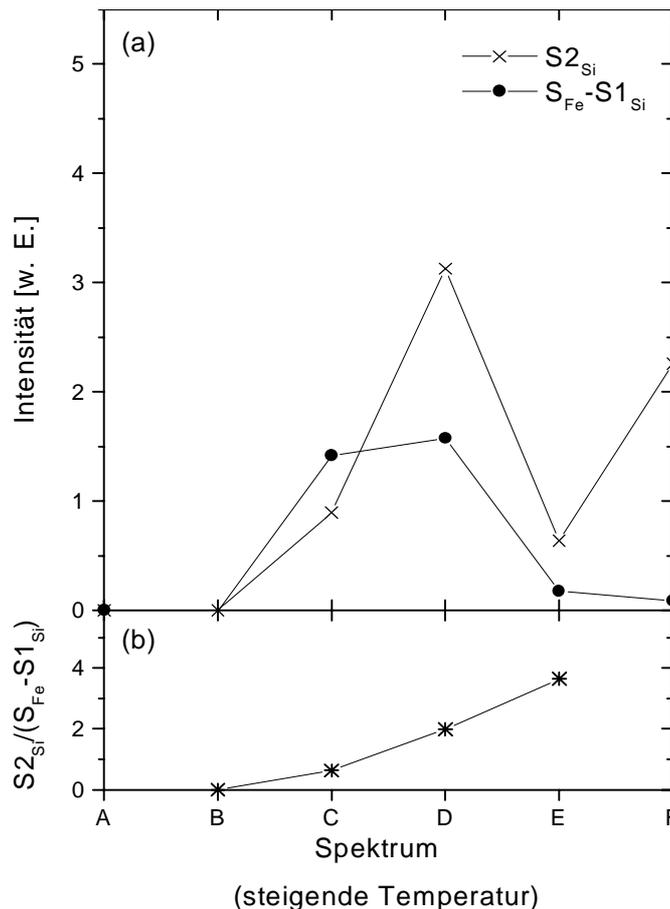


Abb. 7.8 (a) Intensitätsverlauf von  $S_{2Si}$  und  $(S_{Fe} - S_{1Si})$  und (b) Verhältnis von  $S_{2Si} / (S_{Fe} - S_{1Si})$ ; Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten Si(111)-(7x7)-Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von nominell 10 Å Fe, C nach dem Erwärmen auf 410 K für 150 s, D auf 410 K für 420 s, E auf 500 K für 150 s und F auf 800 K für 90 s.

einer CsCl-Defektstruktur kristallisiert, in der entweder einzelne Fe-Plätze unbesetzt sind [63] oder jede zweite Fe-Lage fehlt [63]. Die Oberflächenrekonstruktion wird durch das Auftreten einer solchen Defektstruktur nicht beeinflusst. Im Spektrum C ergibt sich ein Verhältnis kleiner 1. Dies bedeutet, daß Eisen leicht im Überschuß vorhanden ist. Offensichtlich zeigt dies den Beginn der Ausbildung der Defektstruktur von Spektrum D an. Bei höheren Temperaturen

(Spektrum E und F) können die Intensitäten der  $S_{Fe}$ -Kurve nicht allein betrachtet werden, weil sich hier ein weiterer Eisenzustand ( $S2_{Fe}$ ) zeigt (siehe Abb. 7.6 (b)). Auch wenn bei  $S2_{Si}$  keine Verschiebung der Bindungsenergie feststellbar ist, könnte sich dennoch eine strukturelle Änderung im Silizid ergeben, die jedoch mit den hier vorhandenen Daten weder qualitativ noch quantitativ zu beschreiben ist. Aus diesem Grund kann für die letzten beiden Spektren (E und F) keine Aussage über die Bildung möglicher Silizide getroffen werden.

Die ermittelten Bindungsenergien und die im Text verwendeten Abkürzungen der einzelnen Spezies sind in Tab. 8 noch einmal zusammengefaßt. Ergänzend dazu sind noch Literaturwerte angegeben.

**Tabelle 8: Zuordnung der einzelnen Fe 3p- und Si 2p-Zustände**

<i>Bindungsenergie [eV] der <math>p_{3/2}</math>-Zustände (Bezeichnung)</i>	<i>Spezies</i>	<i>Bemerkung</i>	<i>Literatur Bindungsenergie (BE) [eV]</i>
52.6 ( $V_{Fe}$ )	Fe-Volumen		52.8 [80]
52.9 ( $I_{Fe}$ )	Fe in Si-Matrix	anfängliche Diffusion (schon bei 300 K)	
53.2 ( $S_{Fe}$ )	Fe-Silizid	FeSi und FeSi <sub>2</sub> (CsCl) nicht unterscheidbar	53.2 (570 K) [80]
53.4 ( $S2_{Fe}$ )	Fe-Silizid	evtl. Übergang zu einer anderen Struktur	53.3 (670-770 K) 53.5 (870 K) [80]
55.8 ( $O_{Fe}$ )	Fe-Oxid		
98.9 ( $I_{Si}$ )	Si in Fe-Matrix		98.8 segregierte Si-Atome [80]
99.1 ( $S1_{Si}$ )	FeSi (CsCl)		99.0 [80]
99.4 ( $V_{Si}$ )	Si-Volumen	aus den Fits erhalten: $\Delta E(\text{Si } 2p_{3/2,1/2})[\text{eV}] = 0.6$ ; Lit.: 0.57 [80]; 0.595 [84]	99.1 [80]; 99.36 [83]
99.7 ( $S2_{Si}$ )	FeSi <sub>2</sub> (CsCl)		
<100 ( $O_{Si}$ )	SiO <sub>x</sub>		Si <sup>1+</sup> bis 3+ BE: Si 2p <sub>3/2</sub> + 1 bis 3 eV [81]

### 7.2.3 Winkelintegrierende XPS-Messungen von Silizid-Oberflächenphasen

Ergänzend zu den Messungen, die in Kap. 7.2.1 präsentiert wurden, sind bei BESSY I in einer UHV-Kammer der Arbeitsgruppe Menzel (München) [11] weitere Untersuchungen durchgeführt worden. Die Silizidschichten konnten in dieser Kammer gut präpariert werden, insbesondere stellte das Einstellen der Temperatur kein Problem dar. Aufgrund der schlechteren Auflösung (400 meV) im Vergleich zu den Messungen bei BESSY II sind die Peakbreiten naturgemäß größer. Insbesondere sind die Spin-Bahn aufgespaltenen Si 2p-Signale im Spektrum nicht separiert. Für die im folgenden dargestellten Spektren betrug der Akzeptanzwinkel des Analysators  $90^\circ$ .

Auf die reine rekonstruierte Si(111)-Oberfläche wurden nominell  $11.5 \text{ \AA}$  (für eine kubisch dichteste Packung entspricht dies ca. 6 ML) Fe aufgedampft und auf 570 bzw. 850K erwärmt um die jeweilige Oberflächenrekonstruktion, (1x1) bzw. (2x2) zu erhalten. In Abb. 7.9 sind die Si 2p- (a) und Fe 3p-Spektren (b) dargestellt. Sie konnten mit der gleichen Spin-Bahn-Aufspaltung der  $p_{3/2}$ - und  $p_{1/2}$ -Zustände wie die Spektren aus Abb. 7.4 angepaßt werden. Die Spektren der (1x1) rekonstruierten Oberfläche werden im folgenden mit  $S1_{Si}$  bzw.  $S1_{Fe}$  bezeichnet, die der (2x2) rekonstruierten mit  $S3_{Si}$  bzw.  $S3_{Fe}$ . Die Fe-Spektren wurden mit dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte ( $Si : Fe = 4.9 : 0.6$ ) im jeweiligen Energiebereich skaliert. Die mittleren freien Weglängen ( $\lambda$ ) müssen nicht extra berücksichtigt werden, weil die kinetische Energie der Photoelektronen sowohl bei der Si-, als auch bei der Fe-Anregung um die 30 eV beträgt. Es sind hier also keine Unterschiede in  $\lambda$  zu erwarten.

Das Spektrum der reinen Siliziumprobe weist einen Peak auf, der auf der höherenergetischen Seite eine leichte Asymmetrie zeigt, die den Si  $2p_{1/2}$ -Zustand andeutet. In der Einhüllenden sind noch die Peaks der Linienanpassung für die Si  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Zustände eingezeichnet. Nach dem Aufbringen von Fe und Erwärmen der Probe zeigt sich die (1x1)-Oberflächenrekonstruktion und die Intensität des Si-Signals wird im Vergleich zur sauberen Si-Oberfläche gedämpft. Der Si  $2p_{3/2}$ -Peak verschiebt sich relativ zum reinen Si um 0.4 eV zu niedrigeren Energien. Wird das Substrat auf 850 K erhitzt, kann wieder eine Zunahme der Si-Intensität ( $S3_{Si}$ ) festgestellt werden. Zudem formiert sich eine (2x2)-Rekonstruktion. Eine Verschiebung des Si  $2p_{3/2}$ -Zustands relativ zum  $S1_{Si}$ -Signal kann nicht festgestellt werden.

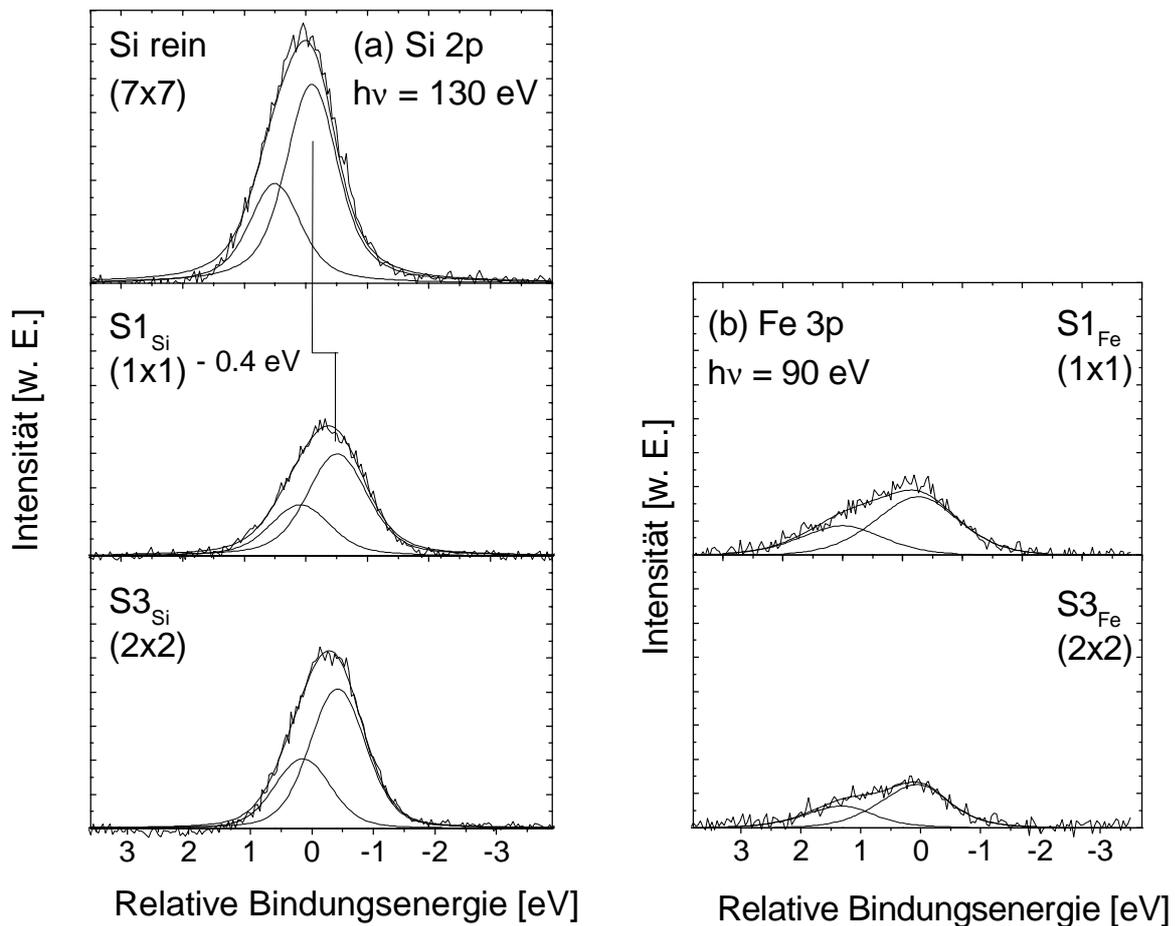


Abb. 7.9 Winkelintegrierte Spektren der verschiedenen Eisensilizid-Oberflächenphase; Photonenenergie: 130 eV für (a) Si 2p- und 90 eV für (b) Fe 3p-Spektren; die Spektren sind auf den Untergrund normiert; Die Bindungsenergien der Siliziumspektren sind relativ zur Bindungsenergie des Si  $2p_{3/2}$ -Zustands von Si(111), die der Eisenspektren relativ zum Fe  $3p_{3/2}$ -Peak der  $S1_{Fe}$ -Phase angegeben; Skaliert wurden die Fe 3p-Spektren mit dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte Si : Fe = 4.9 : 0.6 [78] bei den jeweiligen Photonenenergien; gemessen bei BESSY I mit einer UHV-Apparatur aus der Arbeitsgruppe Menzel (München) [11] Lichteinfall:  $45^\circ$ .

#### 7.2.4 Interpretation der winkelintegrierten Messungen

Die Diskussion der Messungen in Kapitel 7.2.2 legt nahe, daß das FeSi der (1x1)-Oberflächenrekonstruktion zugeordnet werden kann. Die chemische Verschiebung des Si  $2p_{3/2}$ -Signals von FeSi bezüglich der sauberen Si-Oberfläche, lag bei den BE SSI-II-Messungen bei -0.3 eV. Sie

steht in guter Übereinstimmung mit den BESSY I-Messungen, deren Verschiebung  $-0.4$  eV beträgt.

Die Signale  $S_{3\text{Si}}$  und  $S_{3\text{Fe}}$  wurden von einer (2x2)-rekonstruierten Oberfläche gemessen. Die (2x2)-Rekonstruktion kann mit einer  $\text{FeSi}_2$ -Phase in Verbindung gebracht werden [30, 63], deren Einheitszelle dem  $\text{CaF}_2$ -Typ entspricht. Eine chemische Verschiebung relativ zur  $\text{FeSi}$ -Phase kann weder im Si- noch im Fe-Spektrum nachgewiesen werden.

Die quantitative Auswertung der Spektren unterstützt die jeweilige Zuordnung. Als stöchiometrisches Verhältnis für das Monosilizid kann unter Berücksichtigung des Wirkungsquerschnitts ein Wert von  $\text{Si} : \text{Fe} = 1.2 : 1$  ermittelt werden, für das Disilizid ergab die Berechnung  $\text{Si} : \text{Fe} = 2.6 : 1$ . In Tab. 9 werden die Intensitätsverhältnisse der Spektren, die bei BESSY I und II gemessen wurden, gegenübergestellt. Es fällt auf, daß das Si-Signal bei den BESSY I-

**Tabelle 9: Si 2p- und Fe 3p-Intensitäten unter Berücksichtigung des Wirkungsquerschnitts**

<i>Oberflächenphasen</i>	<i>Messungen bei BESSY I</i>		<i>Messungen bei BESSY II</i>	
	<i>Si 2p-Intensität</i>	<i>Fe 3p-Intensität</i>	<i>Si 2p-Intensität</i>	<i>Fe 3p-Intensität</i>
$\text{FeSi}_1$ -(1x1)	1.2	1	1	1
$\text{FeSi}_2$ -(1x1) (Spektrum D)	-	-	2	1
$\text{FeSi}_2$ -(2x2)	2.6	1	-	-

Messungen eine etwa 20 bzw. 30% höhere Intensität zeigt als die erwartete, wenn die entsprechende Stöchiometrie des Mono- bzw. Disilizids zugrunde gelegt wird. Silizium neigt dazu, die Silizidschicht zu terminieren [63]. Dies kann als Erklärung für den vermeintlich größeren Si-Anteil im Silizid herangezogen werden. Mit den verwendeten Photonenenergien von 130 bzw. 90 eV ist die Oberflächenempfindlichkeit der Messung stark ausgeprägt, was eine höhere Intensität des Si-Peaks erwarten läßt. Bei den Messungen bei BESSY II kann keine erhöhte Si-Intensität festgestellt werden, wobei hier aufgrund der Koexistenz zweier Phasen größere Fehlerbalken anzunehmen sind. Die Spektren wurden im Gegensatz zu den BESSY I-Messungen, die winkelintegrierend gemessen wurden, in normaler Emission mit einer Anregungsenergie

von 170 eV aufgenommen. Deshalb können zusätzlich bezüglich der Oberflächenempfindlichkeit und eventuell auftretender Beugungseffekte [14] Unterschiede auftreten.

Anhand der bei BESSY I aufgenommenen LEED-Bilder kann davon ausgegangen werden, daß die Silizid-Phasen gut präpariert werden konnten. Dies wird auch durch die Spektren in Abb. 7.9 unterstützt. Die Linienanpassung weist nicht auf das Auftreten weiterer Si bzw. Fe-Spezies hin. Insbesondere kann kein zu höheren Bindungsenergien verschobenes Si-Signal beobachtet werden was nach Kapitel 7.2.2 ein Indiz für eine Silizid-Phase mit einer CsCl-Defektstruktur wäre. Eine solche Phase kann als Übergang von FeSi mit CsCl-Gitter zu FeSi<sub>2</sub> mit CaF<sub>2</sub>-Gitter angesehen werden kann. Weiterhin ist aus den Fits zu erkennen, daß bei beiden Silizidspektren (Abb. 7.9) kein Hinweis mehr auf das Siliziumvolumensignal vorliegt. Offensichtlich konnte hier jeweils eine relativ homogene Schicht präpariert werden, deren Dicke größer ist als die Ausdringtiefe der Photoelektronen. Auch die ermittelte Stöchiometrie gibt keinen Hinweis auf weitere Silizide.

### 7.3 Oberflächenbandstruktur von FeSi und FeSi<sub>2</sub>

Die hier gezeigten winkelabhängigen Messungen am System Fe / Si(111) wurden bei BESSY I am TGM-1 mit einer UHV-Kammer aus der Gruppe von Menzel in München durchgeführt [11]. Die in den Kapiteln 7.2.3 und 7.2.4 dargestellten und diskutierten Spektren sind direkt vor den Untersuchungen zur Oberflächenbandstruktur aufgenommen worden. Aus den vorherigen Ausführungen (Kapitel 7.2.3 und 7.2.4) geht hervor, daß zwei Oberflächensilizidphasen präpariert wurden, nämlich FeSi(CsCl)-(1x1) und FeSi<sub>2</sub>(CaF<sub>2</sub>)-(2x2), indem nominell 11.5 Å Fe auf die Si(111)-(7x7)-Oberfläche abgeschieden und entsprechend erwärmt wurden. Von den erhaltenen Phasen wurden die Valenzbandspektren mit verschiedenen Anregungsenergien gemessen.

#### 7.3.1 Ermittlung der Brillouinzonengrenzen

Um eine Auswertung der winkelabhängigen Messungen zu ermöglichen, müssen die reziproken Längen der Einheitszelle von Silizium berechnet werden. Da FeSi(CsCl) epitaktisch auf der Si(111)-Oberfläche aufwächst, können die Längen der Siliziumeinheitszelle (Abb. 7.10) zur Ermittlung der reziproken Längen in den Symmetrierichtungen  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  herangezogen werden.

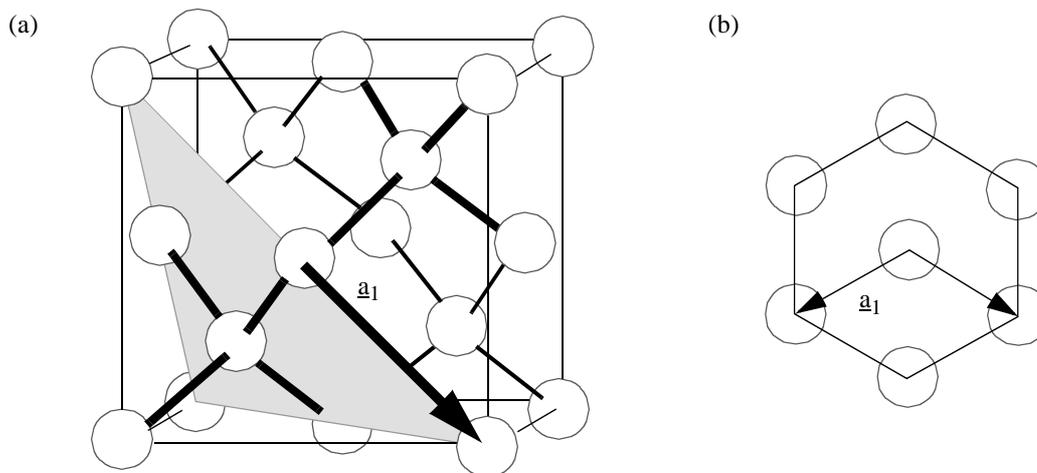


Abb. 7.10 (a) Silizium Einheitszelle mit der  $[111]$ -Millerebene (graue Fläche);  
(b) Aufsicht der  $[111]$ -Ebene;  $\underline{a}_1$  ist der Einheitsvektor der unrekonstruierten  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten von relaxiertem  $\text{FeSi}(111)$  mit  $\text{Si}(111)$  liefert eine Gitterfehl-anpassung von 2.3%, was in guter Übereinstimmung mit [61] ist. In Abb. 7.11 ist das schematische Beugungsbild der  $\text{FeSi}(\text{CsCl})-(1 \times 1)$ -Phase dargestellt. Die Reflexe des LEED-Bildes der epitaktisch gewachsenen Schicht liegen exakt auf den Positionen der Grundstrukturreflexe von  $\text{Si}(111)$ . Um den 00-Reflex ist die erste Brillouin-Zone eingezeichnet. Weiterhin sind die reziproken Gittervektoren  $\underline{a}_1^*$  und  $\underline{a}_2^*$ , sowie die ausgezeichneten Symmetriepunkte im  $k$ -Raum markiert.

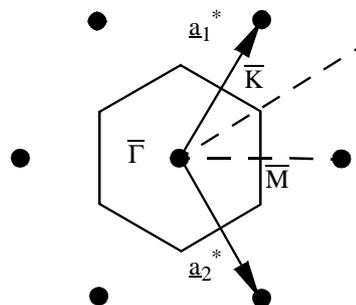


Abb. 7.11 Schematisches Beugungsbild von  $\text{FeSi}$  mit der dazugehörigen erste Brillouinzone und den reziproken Gittervektoren der Oberflächeneinheitszelle; die Reflexe liegen auf der gleichen Position wie die Grundstrukturreflexe einer  $\text{Si}(111)$ -Oberfläche.

Im folgenden sind die relevanten Größen und Rechenschritte aufgeführt, die zur Ermittlung der reziproken Längen in den Richtungen  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  (24) und  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  (25) benötigt werden.

FeSi(CsCl)-Gitterkonstante  $a = 2.78 \text{ \AA}$  siehe Tab. 6

FeSi-Volumenkristall-(111)-Ebene  $a_1 = \sqrt{2}a = 3.93 \text{ \AA}$

Si(fcc)  $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$

Si(111)  $a_1 = \frac{a_0}{\sqrt{2}} = 3.84 \text{ \AA}$

$$a^* = \frac{2\pi}{a_1} = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\bar{\Gamma} - \bar{M} = 0.818 \text{ \AA}^{-1} \quad (24)$$

$$\bar{\Gamma} - \bar{K} = 0,945 \text{ \AA}^{-1} \quad (25)$$

Die FeSi<sub>2</sub>-Oberflächenphase zeigt ein (2x2)-LEED-Bild, was bedeutet, daß die Beträge der reziproken Gittervektoren nur halb so groß sind wie die der FeSi-Phase.

### 7.3.2 Winkelabhängige Messungen

Um die elektronische Oberflächenbandstruktur der beiden metastabilen epitaktischen Eisensilizide zu bestimmen, wurden bei BESSY I winkelaufgelöste Valenzband-Spektren bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen. Die mit einer Anregungsenergie von 30 eV detektierten ARUP-Spektren der FeSi-(1x1)-Phase sind in Abb. 7.12 gezeigt. Die Spektrenserie in Abb. 7.12 (a) ist entlang des Azimuts  $[1 \ 1\bar{2}]$  ( $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ ) gemessen worden, die Serie in Abb. 7.12 (b) entlang  $[0 \ 1 \ \bar{1}]$  ( $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ ). Beide Messungen sind von einem nur schwach dispergierenden Peak knapp unterhalb des Fermi-niveaus dominiert. Er zeigt eine leichte Asymmetrie an der höherenergetischen Flanke, deren Ausprägung je nach Emissionswinkel variiert. Dies wird besonders in Abb. 7.12 (b) deutlich, die zeigt, daß sich bei einem Emissionswinkel von 30°

anstelle der Asymmetrie eine Schulter ausbildet. In beiden Meßserien können also mindestens zwei Signale knapp unterhalb des Fermi-niveaus erkannt werden. Die Bindungsenergie des intensiveren Signals ( $A_1$ ) liegt bei 0.5, die des anderen ( $A_2$ ) bei 1.5 eV. Zusätzlich sind zwei weitere Signale bei Bindungsenergien von 6 ( $B_1$ ) und 7 eV ( $B_2$ ) in Abb. 7.12 (a) und (b) zu erkennen. Sie sind nur schwach ausgeprägt und kaum voneinander separiert. Auch diese Signale zeigen nur eine leichte Dispersion mit Variation des Emissionswinkels.

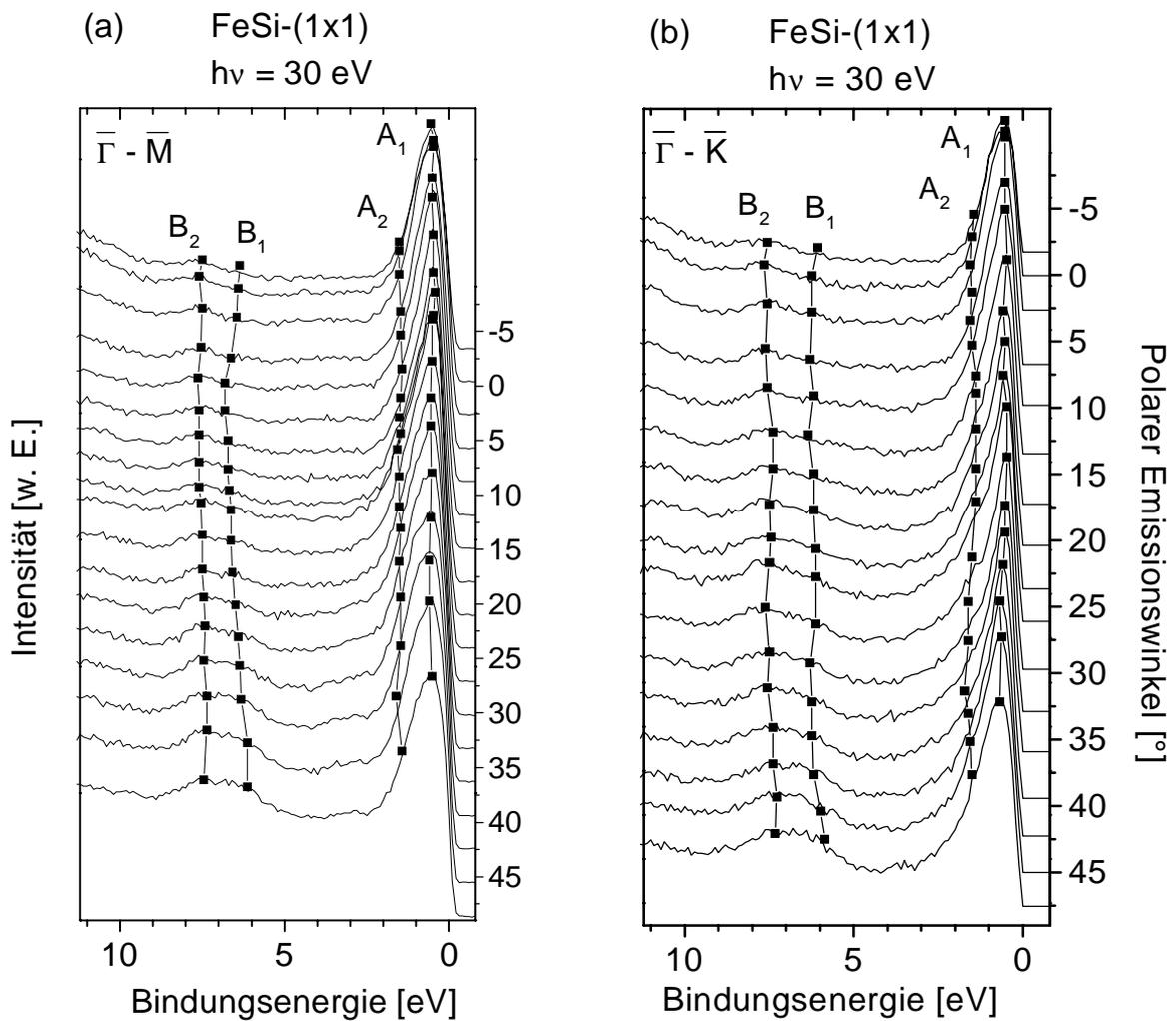


Abb. 7.12 Winkelabhängige Valenzbandspektren der FeSi-(1x1)-Oberflächenphase in (a)  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ - und (b)  $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ -Richtung für Emissionswinkel relativ zur Probennormalen von  $-3$  bis  $+47^\circ$ . Die jeweiligen Photonenergien sind angegeben (Lichteinfall:  $45^\circ$ ,  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ : Azimut  $[11\bar{2}]$ ,  $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ : Azimut  $[01\bar{1}]$ ).

Die Spektren der  $\text{FeSi}_2$ -(2x2)-Phase sind in Abb. 7.13 dargestellt. Auch hier wurde jeweils mit einer Photonenenergie von 30 eV in Richtung  $[1\ 1\ \bar{2}]$  (Abb. 7.13 (a)) und  $[0\ 1\ \bar{1}]$  (Abb. 7.13 (b)) gemessen. In beiden Spektrenserien befindet sich bei Bindungsenergien um 0.9 eV ein schwach dispergierender Peak ( $C_1$ ). Auch dieses Signal zeigt an der höherenergetischen Seite eine Asymmetrie, die auf einen weiteren Zustand hinweist. Je nach Emissionswinkel kann bei der Disilizid-Phase beobachtet werden, daß sich der Zustand vom intensiveren Signal ( $C_1$ ) separiert und eine Schulter bei 1.5 eV ( $C_2$ ) ausbildet.

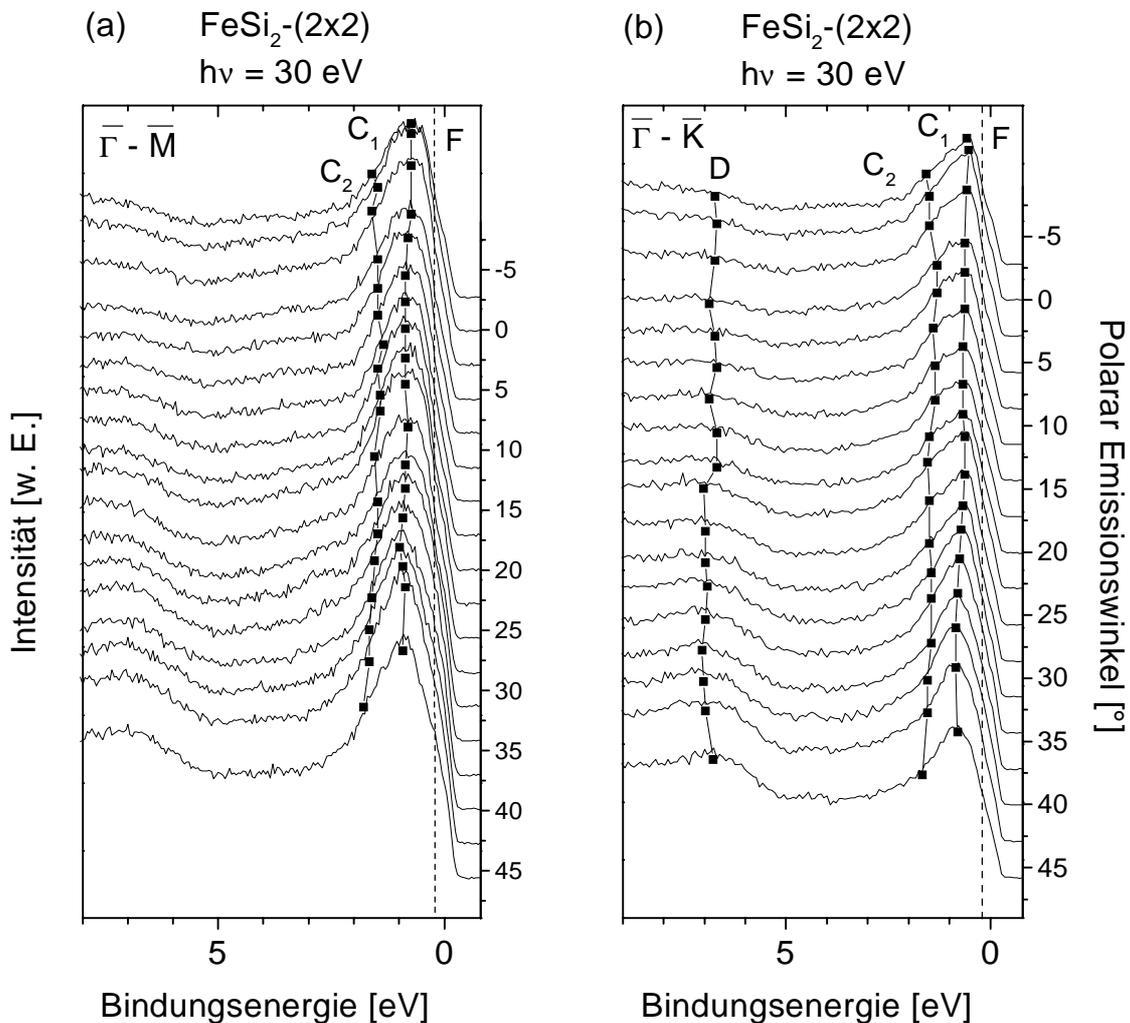


Abb. 7.13 Winkelabhängige Valenzbandspektren der  $\text{FeSi}_2$ -(2x2)-Oberflächenphase in (a)  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ - und (b)  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ -Richtung für Emissionswinkel relativ zur Probennormalen von  $-3$  bis  $+47^\circ$ . Die jeweiligen Photonenenergien sind angegeben (Lichteinfall:  $45^\circ$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ : Azimut  $[1\ 1\ \bar{2}]$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ : Azimut  $[0\ 1\ \bar{1}]$ ).

Des weiteren kann in  $[0\ 1\ \bar{1}]$ -Richtung ein Zustand (D) bei einer Bindungsenergie von 7 eV lokalisiert werden. Das Signal zeigt, ähnlich wie beim Monosilizid, eine große Halbwertsbreite und nur eine geringe Dispersion. Im Unterschied zur FeSi-(1x1)-Phase kann jedoch bei der FeSi<sub>2</sub>-(2x2)-Phase kein zweiter Peak bei 6 eV erkannt werden. Es bildet sich auch keine Schulter bei D aus. Weiterhin fällt auf, daß sich lediglich beim Disilizid ein Peak (F) an der niederenergetischen Flanke von C<sub>1</sub> zeigt.

Bei Variation der Anregungsenergie stellt sich heraus, daß bei Energien zwischen 20 und 24 eV ein Zustand bei 3.2 eV zu erkennen ist, dessen Intensität außerhalb dieses Bereichs abfällt. In Abb. 7.14 sind Spektren in normaler Emission für verschiedene Photonenenergien

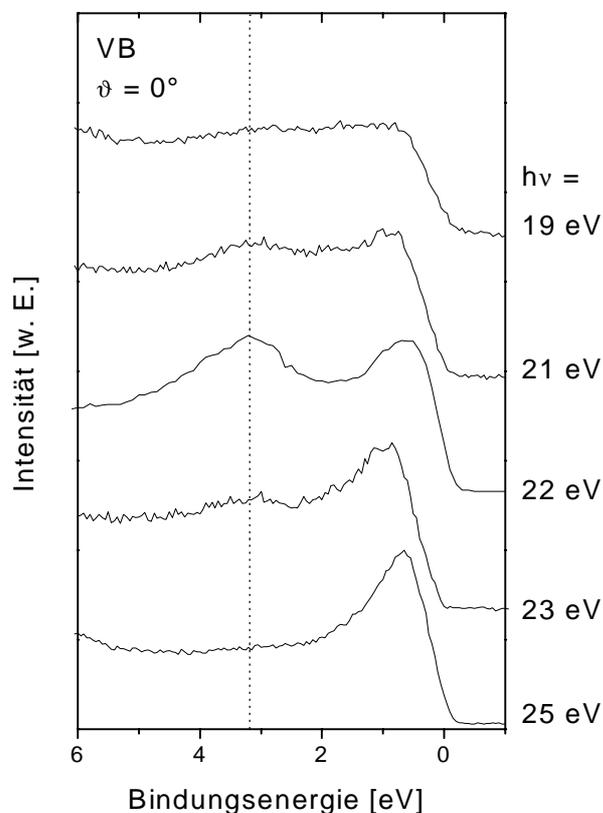


Abb. 7.14 Valenzbandspektren von FeSi in normaler Emission bei unterschiedlichen Anregungsenergien; die Oberfläche zeigte eine (1x1)-Rekonstruktion.

zwischen 19 und 25 eV gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, daß der Zustand bei 3.2 eV ein Intensitätsmaximum aufweist, wenn eine Anregungsenergie von 22 eV verwendet wird. Bei einer Photonenenergie von 19 bzw. 25 eV ist praktisch kein Peak mehr zu erkennen. Weiterhin

kann keine Dispersion des Zustandes bei 3.2 eV mit der Variation der Anregungsenergie festgestellt werden.

Eine Serie von ARUP-Spektren der FeSi-(1x1)-Phase in  $[1\ 1\ \bar{2}]$ - und  $[0\ 1\ \bar{1}]$ -Richtung, die mit Photonenenergien im relevanten Energiebereich gemessen wurden, sind in Abb. 7.15 (a) und 7.15 (b) dargestellt. Es sind die Spektren für Polarwinkel zwischen  $-9$  und  $+47^\circ$  relativ zur

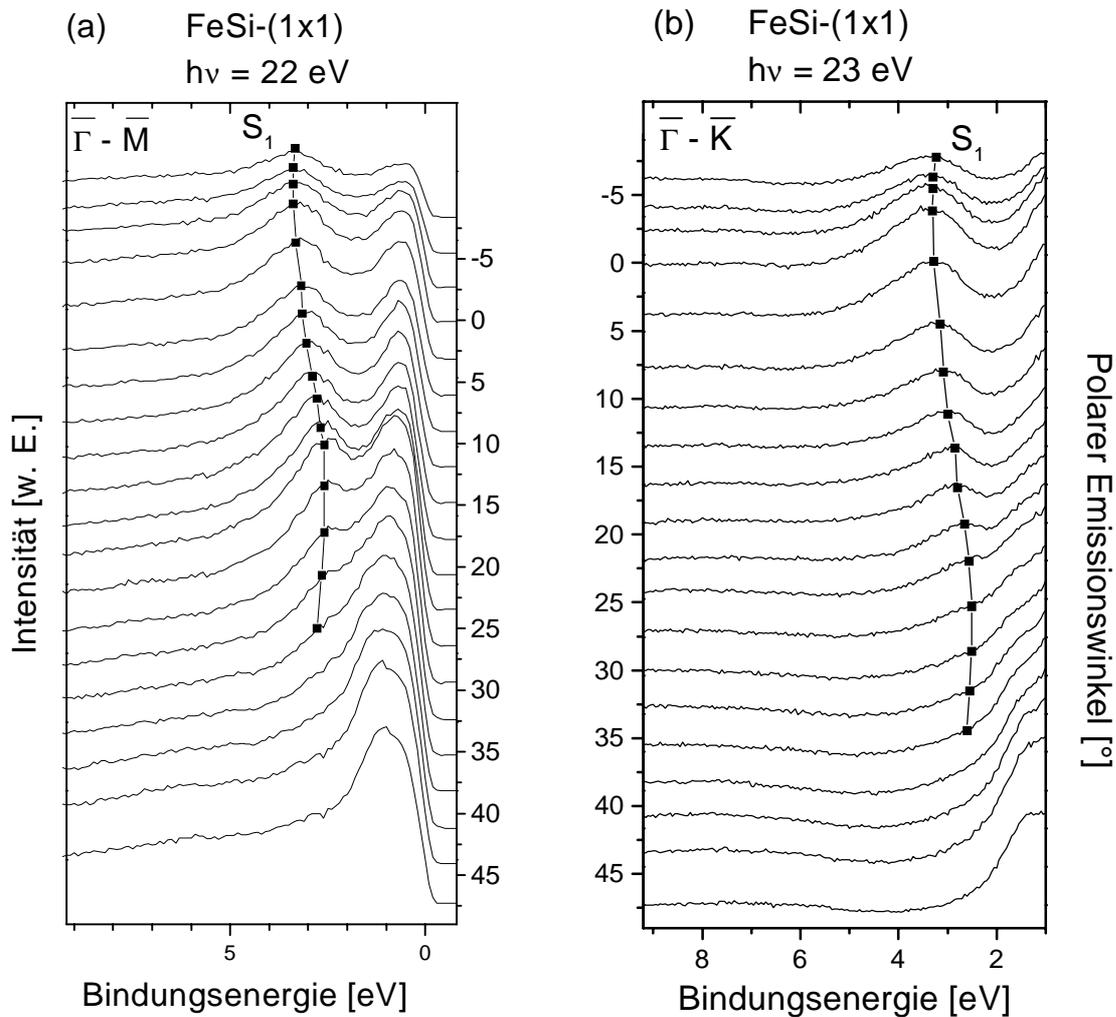


Abb. 7.15 Winkelabhängige Valenzbandspektren der FeSi-(1x1)-Oberflächenphase in (a)  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ - und (b)  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ -Richtung für Emissionswinkel relativ zur Probennormalen von  $-9$  bis  $+47^\circ$ . Die jeweiligen Photonenenergien sind angegeben (Lichteinfall:  $45^\circ$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ : Azimut  $[1\ 1\ \bar{2}]$ ,  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ : Azimut  $[0\ 1\ \bar{1}]$ ).

Probennormalen gezeigt. In der Abb. 7.1 5(b) ist der Peak an der Fermikante nicht dargestellt, weil die Zählrate des Analysators in Sättigung war. Aufgrund von winkelintegrierenden Messungen mit der gleichen Photonenenergie, jedoch mit geringerer Intensität, vor und nach der Spektrenserie kann davon ausgegangen werden, daß der präsentierte Ausschnitt fehlerfrei gemessen wurde. In Abb. 7.15 (a) ist knapp unterhalb der Fermikante bei ca. 0.7eV wiederum der schwach dispergierende Peak vorhanden. Bei höheren Bindungsenergien (ca. 3.2 eV) ist im Unterschied zur Anregung mit 30 eV (siehe Abb. 7.12) der oben erwähnte Zustand sowohl

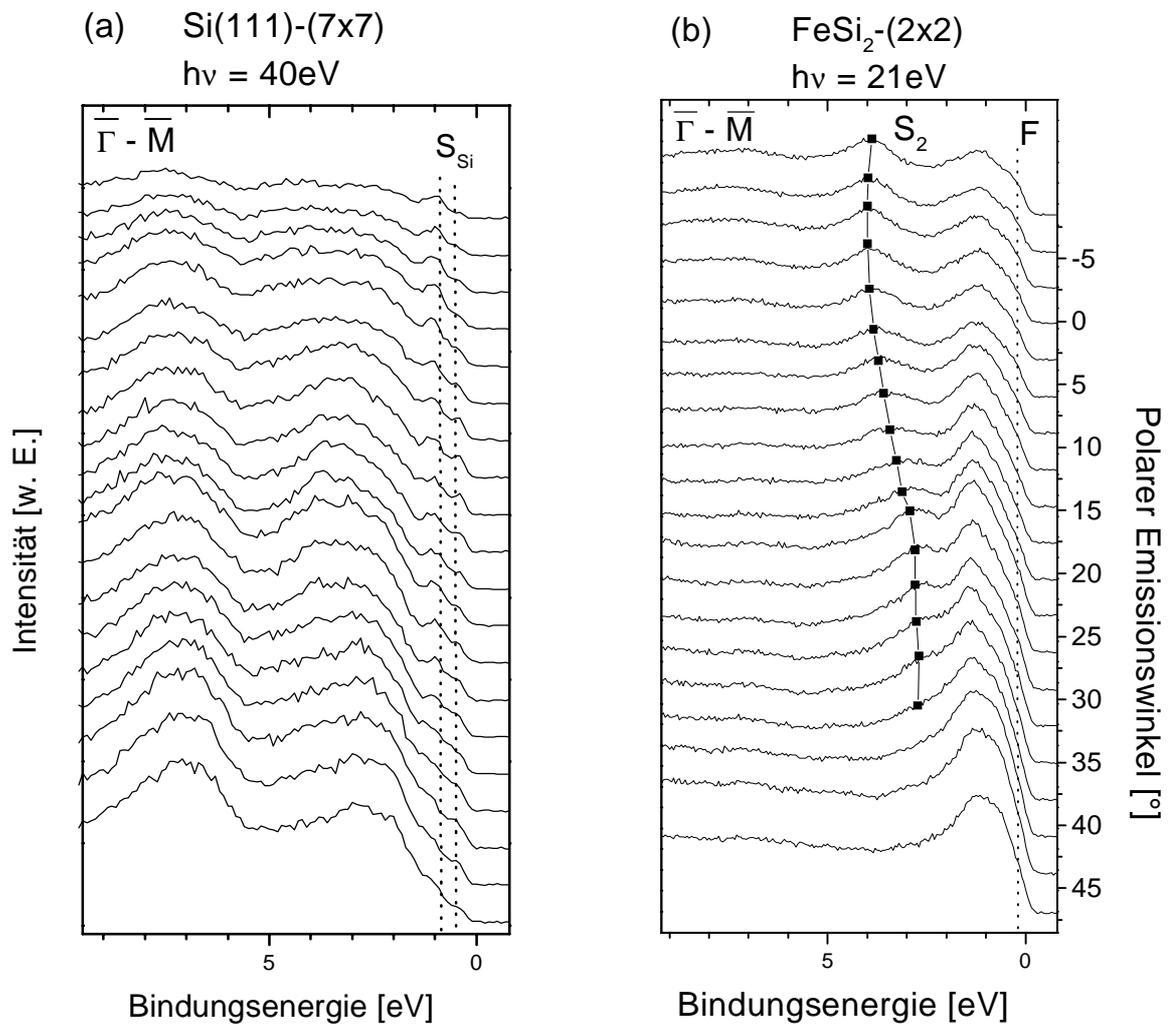


Abb. 7.16 Winkelabhängige Valenzbandspektren entlang  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  für Emissionswinkel relativ zur Probennormalen von  $-9$  bis  $+47^\circ$  von (a): Si(111)-(7x7) und (b): FeSi<sub>2</sub>-(2x2). Die jeweiligen Photonenenergien sind angegeben (Lichteinfall:  $45^\circ$ , Azimut  $[1\bar{1}\bar{2}]$ ).

entlang  $[1\ 1\ \bar{2}]$ , als auch  $[0\ 1\ \bar{1}]$  zu erkennen. Er wird im weiteren Verlauf der Diskussion als  $S_1$  bezeichnet und dispergiert mit Variation des Emissionswinkels.

In Abb. 7.16 ist eine entsprechende ARUP-Spektren Serie für die Si(111)-(7x7)-Oberfläche in  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ -Richtung (a), sowie der  $\text{FeSi}_2$ -(2x2)-Phase entlang desselben Azimuts (b) gezeigt. In der Silizium-Spektrenserie sind zwei Signale nahe am Valenzbandmaximum auszumachen, die im weiteren mit  $S_{Si}$  bezeichnet werden. Beide Peaks sind Oberflächenzuständen der reinen Si(111)-(7x7)-Fläche zuzuordnen [81]. Die Bindungsenergie liegt bei 0.5 bzw. 0.9 eV. Eine Dispersion der Zustände kann aufgrund der großen Einheitszelle und der geringen Winkelauflösung von  $3^\circ$  nicht beobachtet werden.

Die  $\text{FeSi}_2$ -(2x2)-Oberflächenphase (Abb. 7.16 (b)), weist eine sehr ähnliche elektronische Struktur wie die  $\text{FeSi}$ -(1x1)-Phase (Abb. 7.15 (a)) auf. Nahe der Fermikante (bei ca. 1 eV) ist ein Signal zu erkennen, das schon bei der Anregung mit 30 eV (Abb. 7.12 (a)) zu beobachten ist. Genau wie in Abb. 7.13 ist der Zustand F als Schulter ausgeprägt, deren Bindungsenergien bei 0.2 eV liegt. Zusätzlich ist ein dispergierender Zustand ( $S_2$ ) bei höheren Bindungsenergien vorhanden.

### 7.3.3 Interpretation der winkelabhängigen Messungen

Eine Auftragung der Bindungsenergien einzelner Peaks von  $\text{FeSi}$ -(1x1) entlang der Symmetrierichtungen  $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$  ( $h\nu = 22$  eV) und  $\bar{\Gamma}-\bar{K}-\bar{M}-\bar{K}-\bar{\Gamma}$  ( $h\nu = 23$  eV) ist in Abb. 7.17 dargestellt. Die Zustände  $A_1$  und  $A_2$  bilden zwei flache Bänder bei einer Bindungsenergie von 0.5 bzw. 1.5 eV. Beide zeigen kaum Dispersion in  $k_{\parallel}$  und stammen im wesentlichen von den Fe 3d-Bändern [85, 86]. Bei Energien von 6.5 bzw. 7.5 eV liegen zwei weitere flache Bänder ( $B_1$  und  $B_2$ ), die ebenso kaum dispergieren. Lediglich der Peak  $B_1$  zeigt eine leichte Dispersion entlang  $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$ . Möglicherweise handelt es sich auch hier um Zustände, die am Eisen lokalisiert sind. M. Pessa [86] beschreibt zwei Signale bei Bindungsenergien von 4.5 bzw. 5.5 eV. Beide werden einer Satellitenstruktur von Fe zugeordnet, deren Ursprung im d-Band zu finden ist [87]. Die Bindungsenergien der beiden Bänder  $B_1$ ,  $B_2$  liegen zwar um ca. 2 eV höher, aber deren energetische Separation ist entsprechend groß. Eine Verschiebung der Energien ist zu erwarten, da das Fe-d-Band an der Silizierung beteiligt ist. Die entsprechenden Zustände  $B_1$  und  $B_2$  in Abb. 7.12 zeigen ebenso wie die in der Literatur [86] beschriebenen eine geringe Intensität im Vergleich zu  $A_1$ . Weiterhin ist ein Band eingezeichnet, das von  $S_1$  gebildet wird. Es disper-

giert und weist auch die erforderliche Periodizität der Einheitszelle auf. Aus Abb. 7.14 geht zudem hervor, daß der Zustand keine Dispersion in  $k_{\perp}$  besitzt.  $S_1$  zeigen somit Merkmale eines Oberflächenzustands.

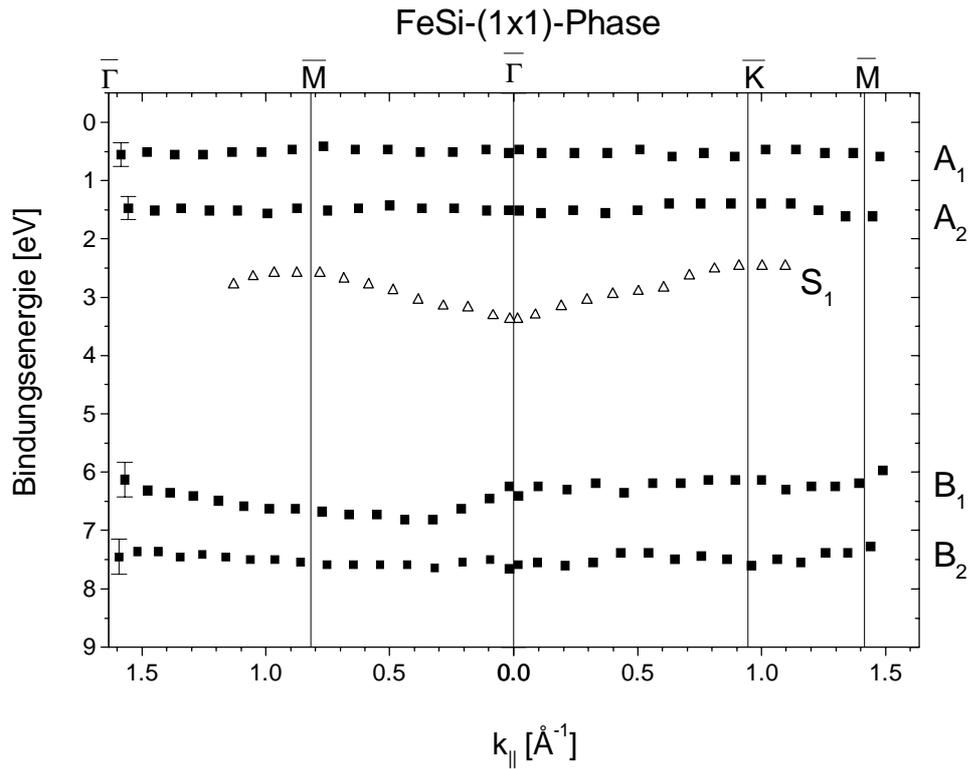


Abb. 7.17 Energiedispersion von FeSi-(1x1) als Funktion der Parallelkomponente des Wellenvektors  $\underline{k}$  entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ - $\bar{M}$  aus Abb. 7.12 und 7.15. Die Fehlerbalken sind aus den Peakbreiten und der Auflösung abgeschätzt. Die Anregungsenergie entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  betrug  $h\nu = 22$  eV, die entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ - $\bar{M}$  betrug  $h\nu = 23$  eV.

Für die FeSi<sub>2</sub>-(2x2)-Phase ist in Abb. 7.18 die Dispersion der Zustände entlang der Symmetrierichtungen  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  ( $h\nu = 21$  eV) und  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ - $\bar{M}$  ( $h\nu = 30$  eV) (bezogen auf die rekonstruierte (2x2)-Oberflächeneinheitszelle) aufgetragen. Die Zustände C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> bilden zwei flache Bänder bei einer Bindungsenergie von 1 bzw. 1.5 eV. Im Vergleich zum Monosilizid sind diese Bänder um ca. 0.4 eV zu höheren Energien verschoben. Als weiterer Zustand ist D eingezeichnet. Dieser zeigt, wie auch C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> kaum Dispersion. Aufgrund der Peakbreite läßt sich aus den Spektren in Abb. 7.13 (b) die energetische Position von D (bei ca. 7 eV) nur mit großer Unsicherheit ermitteln. Möglicherweise handelt es sich analog zur FeSi-Phase um zwei

Zustände, deren Superposition den breiten Peak ergibt. Die hier beschriebenen Bänder besitzen mit großer Wahrscheinlichkeit, ähnlich wie beim Monosilizid einen hohen Fe 3d-Anteil. Zusätzlich zeigt jedoch die  $\text{FeSi}_2$ -Phase einen dritten Zustand (F), der in den Spektren als Schulter bei 0.2 eV schon erwähnt wurde. Eine Dispersion des aus F gebildeten Bandes ist aber nicht feststellbar. Die Bindungsenergie liegt im Bereich der Oberflächenzustände einer  $\text{Si}(111)$ - $(7\times 7)$ -Oberfläche ( $S_{\text{Si}}$  in Abb. 7.16 (a)). Da sich beim weiteren Heizen im Beugungsbild wieder eine  $(7\times 7)$ -Struktur zeigt, liegt der Schluß nahe, daß F das Anfangsstadium der Ausbildung einer reinen Si-Oberfläche markiert. Ebenso wie das Monosilizid zeigt die Disilizidschicht einen dispergierenden Zustand ( $S_2$ ), dessen Bindungsenergie bei ca. 3.9 eV liegt.

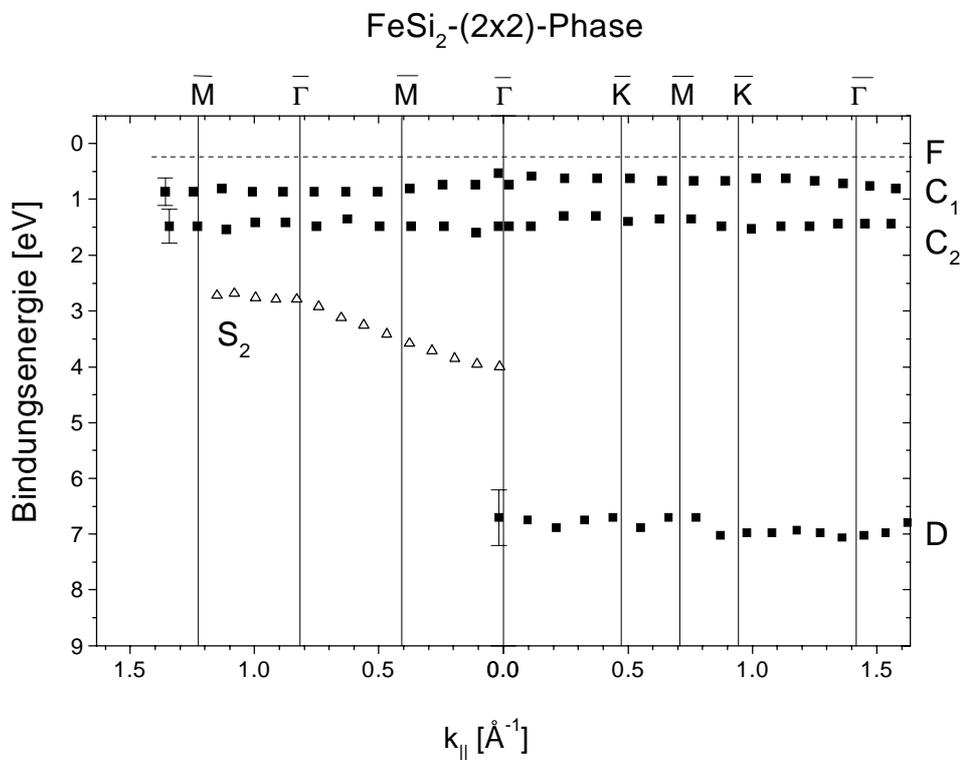


Abb. 7.18 Energiedispersion von  $\text{FeSi}_2$ - $(2\times 2)$  als Funktion der Parallelkomponente des Wellenvektors  $\underline{k}$  entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ - $\bar{M}$  aus Abb. 7.13 und 7.16. Die Fehlerbalken sind anhand der Signalbreite und der Auflösung abgeschätzt. Die Anregungsenergie entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  betrug  $h\nu = 21$  eV, die entlang  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ - $\bar{M}$  betrug  $h\nu = 30$  eV.

### 7.3.4 Vergleich der dispergierenden Bänder mit DFT-Rechnungen

Eine genauere Interpretation der Zustände  $S_1$  und  $S_2$  ist durch den Vergleich mit theoretischen Betrachtungen [88] möglich. Die Dispersion der Bänder und die aus ab initio Berechnungen gewonnenen Kurven [88] sind als Funktion von  $k_{||}$  in Abb. 7.19 gezeigt. Der Zustand  $S_1$  der

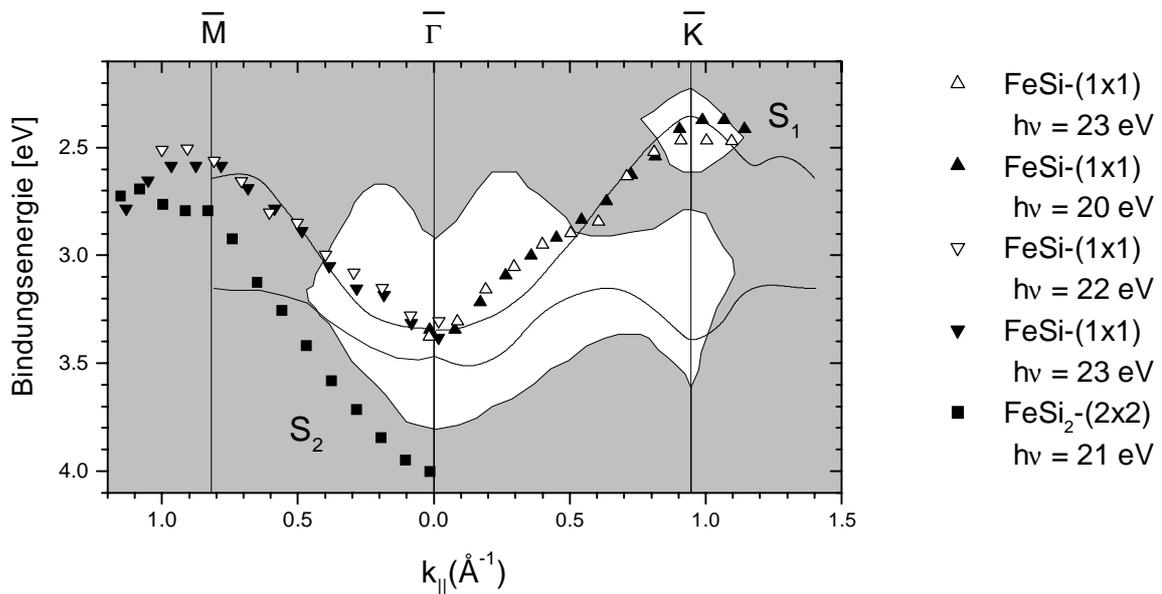


Abb. 7.19 Energiedispersion der Oberflächenzustände  $S_1$  und  $S_2$  aus Abb. 7.15 und Abb. 7.16 als Funktion der Parallelkomponente des Wellenvektors  $\underline{k}$  entlang den Symmetrierichtungen  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  bezogen auf die unrekonstruierte (1x1)-Oberflächeneinheit zelle. Im Vergleich mit dem berechneten Verlauf der Oberflächenbänder einer siliziumterminierten FeSi(CsCl)-(1x1)-Oberfläche (durchgezogene Linien). Die berechnete Bindungsenergie am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt wurde der Messung angepaßt (um ca. 0.5 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben). Die graue Fläche repräsentiert die projizierte Volumenbandstruktur entlang der [111]-Richtung.

FeSi(CsCl)-(1x1)-Oberflächenphase liegt bei  $\bar{\Gamma}$  in einer Energielücke der Volumenbandstruktur von FeSi(111). Aus den Rechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergeben sich für eine siliziumterminierte FeSi(111)-(1x1)-Oberfläche in  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  jeweils zwei Oberflächenzustände (durchgezogene Linien in Abb. 7.19), wobei derjenige mit der kleineren Bindungsenergie gut mit  $S_1$  übereinstimmt. Damit unterscheiden sich diese theoretischen

Resultate deutlich von früheren Rechnungen [89]. Dort kommen die Autoren zu dem Schluß, daß eine mit Eisen terminierte Oberfläche Zustände entsprechend der Dispersion von  $S_1$  aufweisen sollte. Aufgrund des erhöhten Si zu Fe Verhältnis (siehe Kapitel 7.2.4) erscheint jedoch eine Si-Terminierung plausibel. Dies wird auch von LEED-IV-Analysen unterstützt [65].

Wie aus Abb. 7.18 und 7.19 ersichtlich ist, besitzt der zur  $\text{FeSi}_2$  (2x2)-Oberflächenphase gehörende Zustand  $S_2$  nicht die für eine (2x2)-Oberflächen-Brillouin-Zone (OBZ) erforderliche Periodizität. Im Vergleich zur (1x1)-Struktur ( $S_1$ ) sollte die OBZ der (2x2)-Struktur ( $S_2$ ) halb so groß sein. Dieser Widerspruch ist noch ungeklärt. Möglicherweise liegt jedoch die (2x2)-Phase nicht homogen vor, sondern besteht aus Domänen mit (1x1)- und (2x2)-Strukturen. Somit wäre  $S_2$  durch eine Emission aus den Oberflächenzuständen der (1x1)-Gebiete zu erklären, während die halben Ordnungsreflexe im Beugungsbild (bezogen auf die (1x1)-OBZ) von (2x2)-Domänen stammen würden. Diese Interpretation wird von Befunden aus LEED- und STM-Untersuchungen unterstützt [65]. Sie zeigen, daß die (2x2)-Eisensilizidphase strukturell deutlich schlechter präpariert werden kann, als die (1x1)-Phase und eine starke Inselbildung aufweist.

Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Si 2p-Spektren aus Abb. 7.9 in der die Si 2p- und Fe 3p-Spektren dargestellt sind. Beide Spektren konnten unter der Annahme, daß jeweils nur eine Silizidphase vorhanden ist, angepaßt werden. Die Position der Si  $2p_{3/2}$ -Peaks beider Phasen sind zwar nahezu gleich, die Linienanpassung der  $\text{FeSi}_2$ -Phase konnte jedoch mit einer etwas kleineren Halbwertsbreite durchgeführt werden. Ein jeweils kleiner Beitrag der anderen Phase kann dabei aber nicht ausgeschlossen werden. Die Ausbildung einer höheren Ordnung innerhalb der FeSi-Phase während des Erwärmens statt der Entstehung der  $\text{FeSi}_2$ -Phase kann aufgrund des (2x2)-LEED-Bildes ausgeschlossen werden. Weiterhin zeigt das Ergebnis der quantitativen Auswertung, daß das Intensitätsverhältnis von Fe : Si gleich 1 : 2.7 ist (Tab. 9). Dies spricht eher für ein komplett ausgebildetes Disilizid, dessen terminierende Schicht ausschließlich Si enthält. Gegen die Annahme, daß  $S_2$  von einer (1x1)-, die neben der (2x2)-Phase vorliegt stammt, spricht auch, daß die Bindungsenergie des Zustands  $S_2$  im Vergleich zu  $S_1$  um ca. 0.7 eV höher und die Dispersion etwas ausgeprägter ist.

Möglich ist auch, daß es sich um zwei Bänder handelt, deren Wirkungsquerschnitte mit unterschiedlichem Emissionswinkel aufgrund von unterschiedlichen Endzustandsdichten variieren [13, 90]. Aus Symmetriegründen könnte ein Band am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in normaler Emission nicht

erscheinen, während es mit fortschreitendem Emissionswinkel an Intensität zunimmt. Gleichzeitig könnte das andere Band an Intensität verlieren. Jedes einzelne Band würde dann die richtige Periodizität zeigen, aber dadurch daß das eine Band am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt sichtbar ist, und das andere nur am  $\bar{M}$ -Punkt, erscheint die Superposition so als würde sich das Band über die doppelte Brillouinzone erstrecken.

Wie bei Adsorbaten bekannt [91], kann der Effekt auch dadurch erklärt werden, daß der Oberflächenzustand der terminierenden Siliziumlage vom restlichen Volumenkristall entkoppelt ist. Der Oberflächenzustand würde dann die gleiche Periodizität zeigen, wie sie durch die entkoppelte Siliziumadlage vorgegeben ist. Unter der Voraussetzung, daß die  $\text{FeSi}_2(\text{CaF}_2)$ -Oberfläche keine Rekonstruktion ausbildet, können beide Oberflächenphasen miteinander verglichen werden. Bezüglich der  $\text{FeSi}(1 \times 1)$ -Oberfläche ist eine Rekonstruktion aufgrund des  $(1 \times 1)$ -LEED-Bildes ausgeschlossen. In den Abb. 7.20 und 7.21 sind die unrekonstruierten  $\text{FeSi}_2(\text{CaF}_2)$ - und  $\text{FeSi}(\text{CsCl})$ -Phasen, sowohl in der Seitenansicht, als auch in der Aufsicht der  $[111]$ -Ebene dargestellt. Die verschieden eingedunkelten großen Kreise symbolisieren Silizium in unterschiedlichen Lagen, die schraffierten kleineren Kreise stellen Eisen dar. Die Abstände der Si-Atome in der obersten Lage sind wegen der epitaktisch aufgewachsenen Schicht für beide Oberflächenphasen gleich. Aus den Abb. 7.20 (b) und 7.21 (b) geht hervor, daß die terminierende Si-Schicht (dunkel eingefärbte Kreise) für beide Silizidphasen identisch ist. Somit ist auch die Periodizität der Oberflächen-Brillouinzone der Adlage von  $\text{FeSi}$  äquivalent zur  $\text{FeSi}_2$ -Phase. Dies wäre eine mögliche Erklärung dafür, daß der Oberflächenzustand von  $\text{FeSi}_2$  ( $S_2$ ) und der von  $\text{FeSi}$  ( $S_1$ ) die gleiche Periodizität bezüglich der OBZ des Monosilizids zeigt (siehe Abb. 7.19). Diese Interpretation widerspricht nicht den Resultaten der LEED-Messungen, denn die halbzahligen Reflexe der  $\text{FeSi}_2(\text{CaF}_2)$ -Phase können durch die Geometrie der nächsten Schichten hervorgerufen werden. Aus Tab. 6 in Kapitel 6.3.1 ist ersichtlich, daß die Einheitszelle von  $\text{FeSi}_2$  doppelt so groß ist wie die der  $\text{FeSi}$ -Phase, was zwangsläufig auch eine doppelt so große Oberflächeneinheitszelle zur Folge hat. Somit kann ein  $(2 \times 2)$ -LEED-Bild von  $\text{FeSi}_2$  beobachtet und gleichzeitig das Auftreten des Oberflächenzustand ( $S_2$ ) erklärt werden.

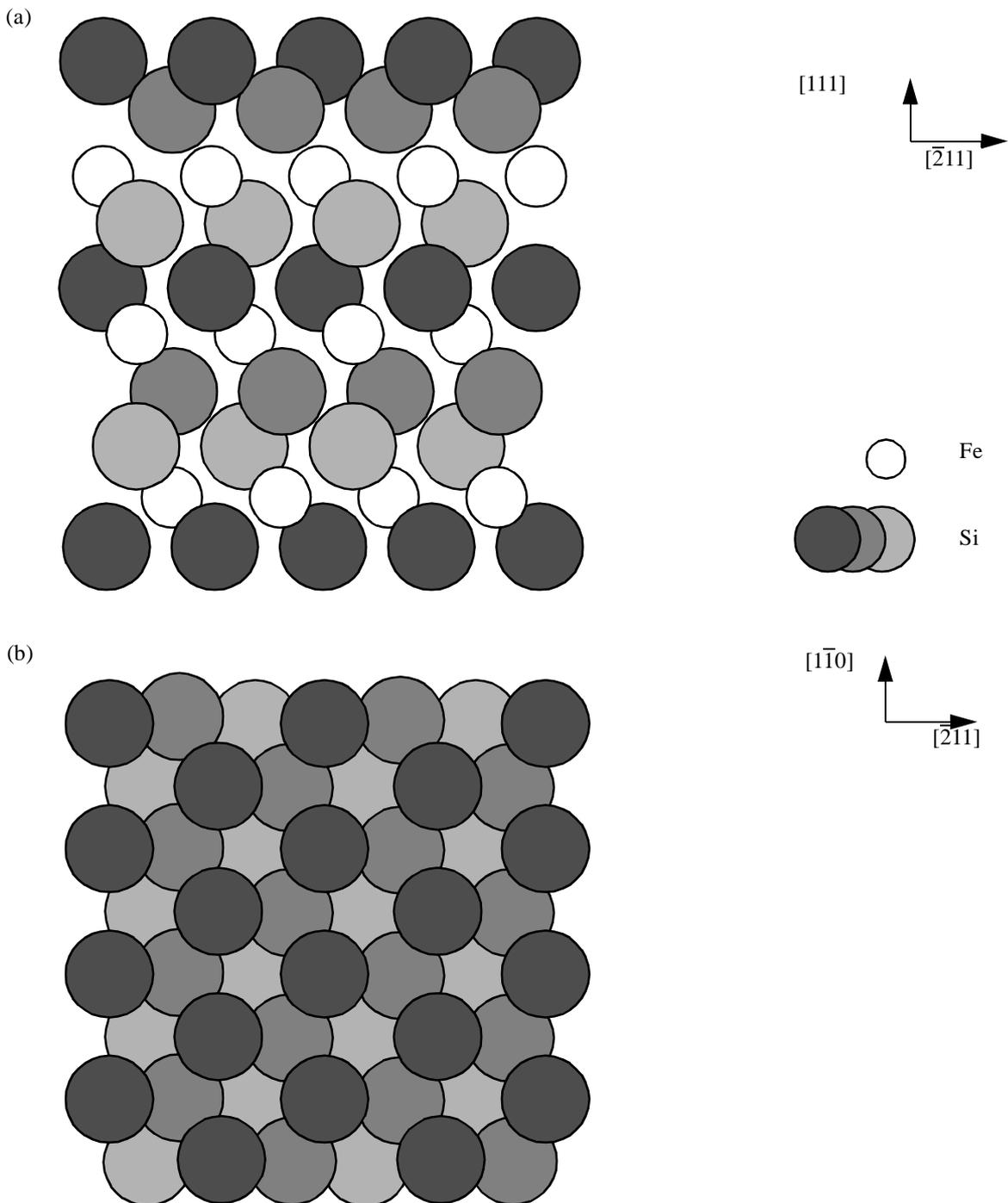


Abb. 7.20 Modell einer  $FeSi_2(CaF_2)$ -Phase in  $[111]$ -Richtung; (a) in der Seitenansicht; (b) in der Aufsicht; die verschieden eingedunkelten großen Kreise symbolisieren Silizium in unterschiedlichen Lagen, die schraffierten kleineren Kreise stellen Eisen dar.

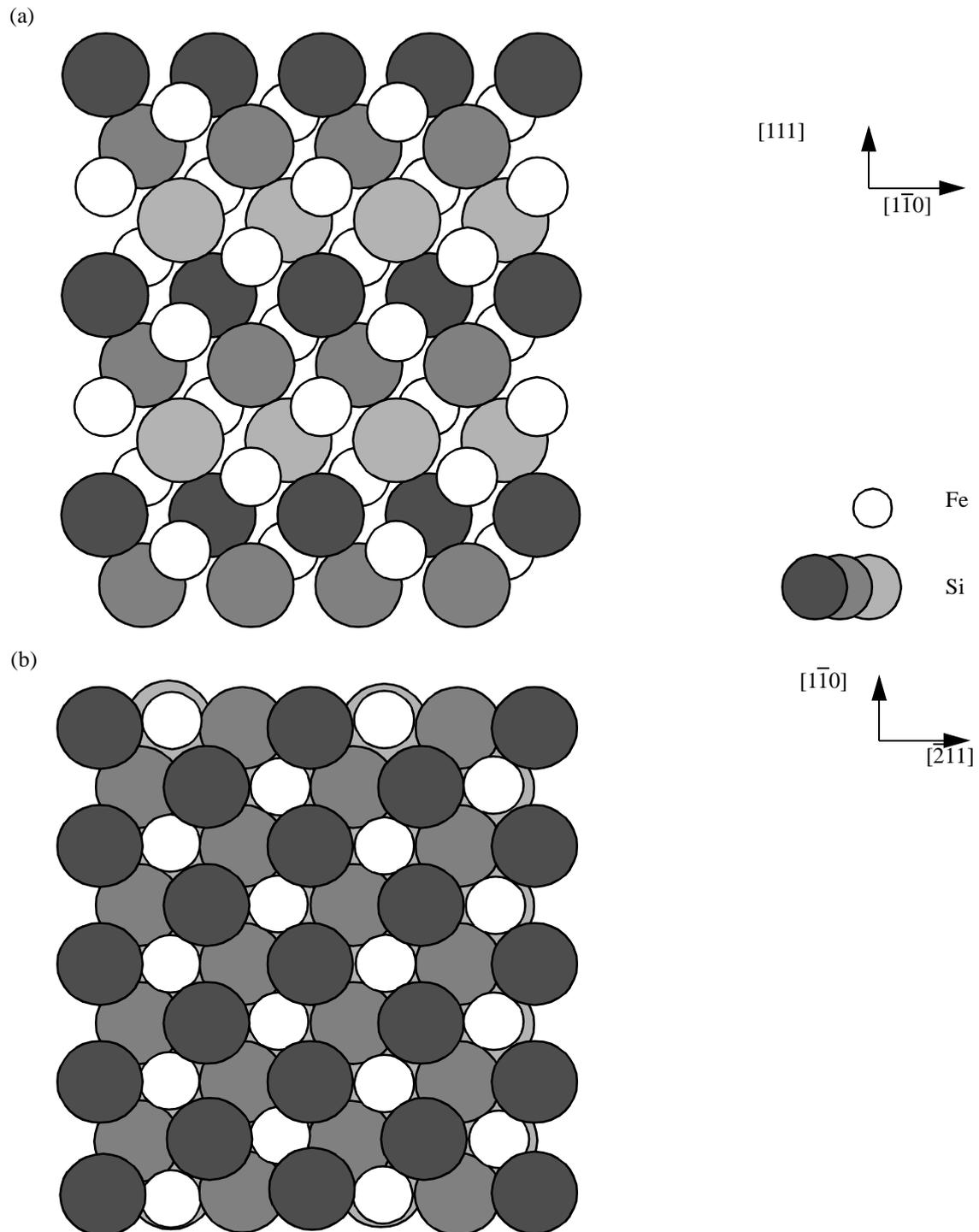


Abb. 7.21 Modell einer FeSi(CsCl)-Phase in  $[111]$ -Richtung; (a) in der Seitenansicht; (b) in der Aufsicht; die verschieden eingedunkelten großen Kreise symbolisieren Silizium in unterschiedlichen Lagen, die schraffierten kleineren Kreise stellen Eisen dar.



## 8 Iridium auf Si(100)

Die Messungen des Systems 'Iridium auf Silizium' wurden bei BESSY II in der Vakuumkammer durchgeführt, die in Kapitel 2.4 und in [12] beschrieben ist. Die kombinierte Energieauflösung von Monochromator und Spektrometer beträgt 150 meV bei einer Photonenenergie von 170 eV.

Die XP- und Valenzbandspektren wurden mit einer Anregungsenergie von  $E = 170$  eV gemessen. Der Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung betrug  $45^\circ$ , die Elektronen wurden in normaler Emission detektiert.

### 8.1 Diskussion der LEED-Messungen

Die durch Ar-Ionenbeschuss und Heizen (siehe Kapitel 6.2) gereinigte Si(100)-Oberfläche zeigt das LEED-Bild einer (2x1) Rekonstruktion bestehend aus zwei wohlgeordneten Domänen, die um  $90^\circ$  gegeneinander orientiert sind (Abb. 8.1 (a)). Nach dem Aufdampfen von nominell 7.5 ML Ir bei 300 K kann keine geordnete Struktur mehr beobachtet werden. Das

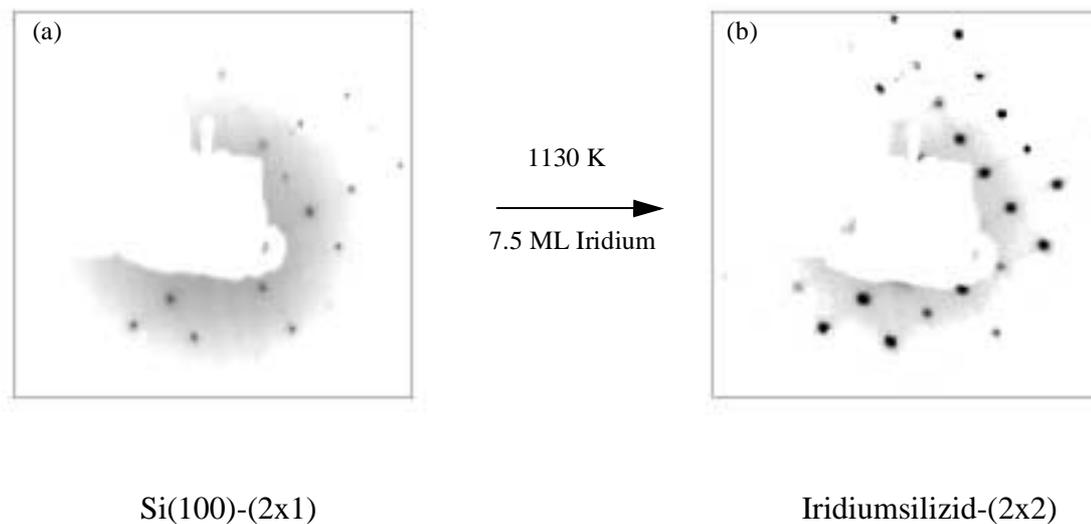


Abb. 8.1 Beugungsbilder der sauberen, rekonstruierten Si(100)-(2x1)-Oberfläche (a) und einer Iridiumsilizid-(2x2)-Oberfläche (b); beide sind bei  $E = 70$  eV aufgenommen.

LEED-Bild erscheint diffus. Erst ab einer Temperatur von 1130 K bildet sich eine neue geordnete Phase. Deren Beugungsbild ist in Abb. 8.1 (b) dargestellt und entspricht einer (2x2)-Struktur, bezogen auf die unrekonstruierte Si(100)-Oberfläche. Die ganzzahligen Reflexe liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit an den Positionen des Si(100)-Substrats, was auch durch eine nur teilweise mit Iridium belegte und bei 1130 K geheizte Probe verifiziert wurde.

Damit ist zum ersten Mal mit Beugung langsamer Elektronen die Bildung einer wohlgeordneten epitaktischen Iridiumsilizid-Schicht auf Si(100) nachgewiesen worden [92]. Bisher wurde ausschließlich über amorphe [76, 93] bzw. polykristalline Zwischenschichten [77] bei der Erwärmung dünner Iridiumsilizium-Schichten berichtet. Zeitgleich konnte im Rahmen des SFB 292 'Mehrkomponentige Schichtsysteme' durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an dünnen Iridiumsilizid-Schichten gezeigt werden, daß epitaktisches Wachstum sowohl auf Si(100) als auch auf Si(111) möglich ist [94].

## 8.2 Messungen bei BESSY II

Das Si 2p XP- bzw. Valenzband-Spektrum der frisch gereinigten, rekonstruierten Si-Oberfläche ist in Abb. 8.2 A bzw. 8.4 A gezeigt. Deutlich ist in Abb. 8.2 die Spin-Bahn-Aufspaltung der Si  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Zustände zu erkennen, deren energetische Separation  $\Delta E = 0.59$  eV beträgt, was mit Werten aus der Literatur [95] übereinstimmt. Die Bindungsenergie von Si  $2p_{3/2}$  liegt bei 99.5 eV, bezogen auf die Fermikante des mit Iridium bedeckten Substrats (Spektrum B in Abb. 8.4). Dies bestätigt den von Wittmer [96] ermittelten Wert. Auf der hochenergetischen Seite des Spektrums A in Abb. 8.2 ist noch ein kleiner Peak zu erkennen, der als gepunktete Linie eingezeichnet ist, und im weiteren als V bezeichnet wird.

Das Spektrum B in Abb. 8.2 zeigt die Si  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Signale nach dem Aufdampfen der 7.5 ML Ir bei 300 K. Zum einen ist eine deutliche Abnahme der Si-Intensität aufgrund der Dämpfung des Photoemissionssignals durch die Metalladlage zu erkennen; zum anderen verschieben die Si-Signale um 0.25 eV zu höheren Bindungsenergien (Abb. 8.2, Spektrum B). Das Spektrum B wird von einer breiten Struktur bei etwa 101.7 eV dominiert, die V zugeordnet wird. Das dazugehörige Ir XP-Spektrum (B) ist in Abb. 8.3 dargestellt. Die zwei Signale bei 60.7 und 63.7 eV der bei Raumtemperatur aufgedampften 7.5 ML Iridium gehören zu den Emissionen aus den Ir  $4f_{7/2}$ - und Ir  $4f_{5/2}$ -Zuständen, deren Bindungsenergien den Werten für metallisches Iridium entsprechen [97].

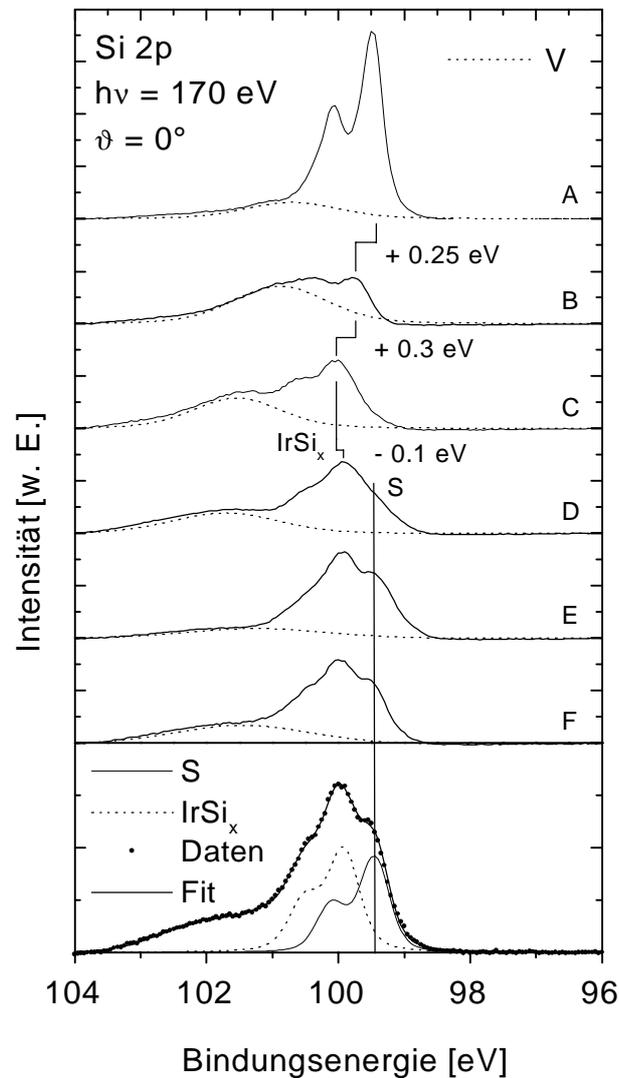


Abb. 8.2 Si 2p-Spektren aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 170 eV. Die gestrichelte Linie ist der Anteil der Komponente V. Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten Si(100)-(2x1)-Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von 7.5 ML Ir bei 300 K, C nach dem Aufheizen auf 930K für 120s, D auf 1000K für 120 s, E auf 1050 K für 120 s und F auf 1130 K für 420 s. Im unteren Teil ist exemplarisch die Linienanpassung des Spektrums F gezeigt.

Nach dem ersten Heizschritt auf 930K für 120s (Spektren C in Abb. 8.2 und 8.3) ändern sich die Signale sowohl von Silizium und als auch von Iridium erheblich. Alle Spektren verschieben zu höheren Bindungsenergien (Si: +0.3 eV, Ir: +0.7 eV). Die Siliziumintensität steigt an,

wobei die gestrichelt eingezeichnete Komponente V an Dominanz verliert. Simultan nimmt die Iridiumintensität deutlich ab. Der Si-Zustand mit einer Bindungsenergie von 99.9 eV wird als  $\text{IrSi}_x$  bezeichnet.

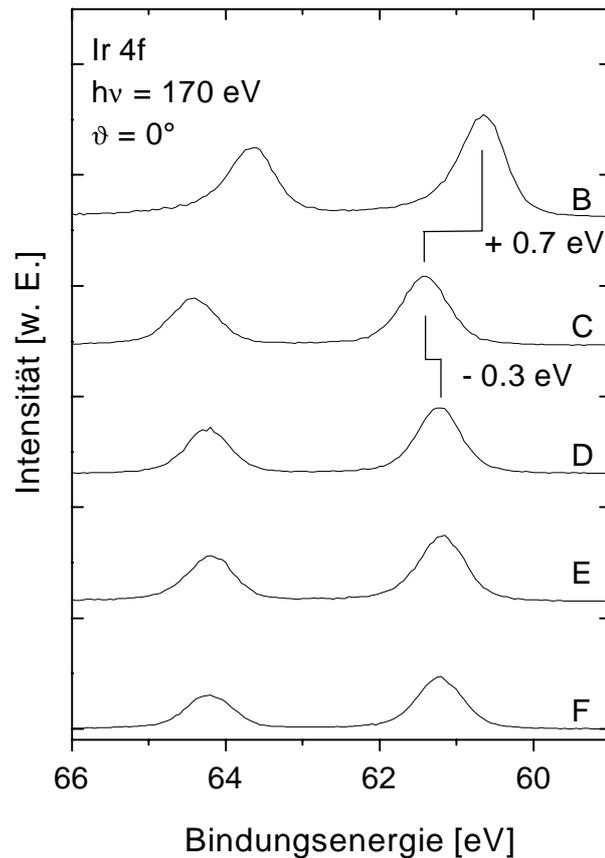


Abb. 8.3 Ir 4f-Spektren aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 170 eV. Spektrum B wurde nach dem Aufdampfen von 7.5ML Ir bei 300 K aufgenommen, C nach dem Aufheizen auf 930 K für 120 s, D auf 1000 K für 120 s, E auf 1050 K für 120 s und F auf 1130 K für 420 s. Die Skalierung der Iridiumspektren ist äquivalent zu der der Siliziumspektren in Abb. 8.2.

Bei weiterem Heizen auf 1000 K für 120 s (Spektrum D in Abb. 8.2) verschiebt sich das Si 2p-Spektrum leicht zu niedrigeren Bindungsenergien (-0.1 eV). Die niederenergetischen Flanke des Si-Signals läuft, verglichen mit Spektrum C, flacher aus, was das Auftreten eines weiteren Zustands (S) anzeigt. Auch V wird flacher und breiter (gestrichelte Linie in Spektrum D, Abb. 8.2). Wird die Komponente V subtrahiert, kann festgestellt werden, daß das Si-Spektrum noch leicht an Intensität gewinnt. Das Iridiumspektrum (Abb. 8.3, Spektrum D) zeigt ebenfalls eine

leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien (-0.3 eV). Allerdings kann kaum eine Intensitätsänderung festgestellt werden.

Mit zunehmender Temperatur (Abb. 8.2, Spektrum E) zeigt sich eine Schulter bei 99.4 eV. Der Zustand S gewinnt also an Intensität. Die Komponente V ist in diesem Spektrum nur noch als sehr flache Struktur zu erkennen. Das dazugehörige Ir-Spektrum E in Abb. 8.3 zeigt lediglich eine geringere Intensitätsabnahme.

Nach dem letzten Heizschritt auf über 1100 K formiert sich der Zustand S (Abb. 8.2, Spektrum F) und es bildet sich ein (2x2)-Beugungsbild aus, das äquivalent zu dem in Abb. 8.1 (b) präsentierten ist. Das Spektrum F der Ir-Region (Abb. 8.3) weist im Vergleich zu E nur eine Verringerung der Peakfläche auf. Exemplarisch ist im unteren Teil von Abb. 8.2 eine Spektrenanpassung für das Spektrum F der geordneten (2x2)-Phase gezeigt. Dort ist zu erkennen, daß sich dieses neben der V-Komponente mit zwei Signalen, nämlich S und einem weiteren, das in der Abbildung als  $\text{IrSi}_x$  bezeichnet ist, anpassen läßt.

Zusätzlich zu den Spektren der Rumpfniveaus sind die jeweiligen Valenzbänder in Abb. 8.4 aufgeführt. Sie wurden ebenfalls mit einer Photonenenergie von 170 eV spektroskopiert. Das Spektrum A zeigt das Valenzband der reinen Si(100)-(2x1) Oberfläche. Deutlich ist zu sehen, daß an der Fermikante keine Signalintensität vorhanden ist. Bei ca. 3 eV ist eine breite Struktur erkennbar, die sich vom Valenzbandmaximum bei ca. 0.5 eV bis zu einer Bindungsenergie von 5 eV erstreckt. Sie weist eine Schulter bei 1.1 und eine bei 4.6 eV auf. Dieser Struktur können also wenigstens drei Übergänge zugeordnet werden. Dies entspricht den in der Literatur mit 1.0, 2.8 bzw. 4.6 eV [98, 99] angegebenen Emissionen von Si(100)-(2x1). Weiterhin ist ein Peak bei 7.1 eV zu erkennen, dieser entstammt einer Anregung aus Si-Zuständen mit hoher Zustandsdichte [98, 99]. Nach dem Aufbringen von nominell 7.5 ML Iridium bei 300 K ändert sich das Valenzbandspektrum stark (Abb. 8.4, Spektrum B). Es ist jetzt ein deutliches Signal an der Fermikante zu erkennen. Zusätzlich kann bei 6.4 eV ein intensiver Peak ( $O_{\pi}$ ) beobachtet werden. Mit Beendigung des ersten Silizierungsschrittes bei 930 K fällt die Intensität an der Fermikante wieder ab, während sich das dominierende Signal um ca. 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien verschiebt (Abb. 8.4, C). Die breite Struktur bei ca. 3 eV ist nicht mehr zu erkennen. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1000 K (Abb. 8.4, Spektrum D) ändert sich die Struktur des Valenzbandspektrums kaum, lediglich die Intensitäten am Fermi-niveau und des Peaks bei 6.7 eV erhöhen sich. Erst ab Temperaturen von über 1000 K ändert sich die

Form des Valenzbandes erneut (Spektren E und F, Abb. 8.4). Im Spektrum E der Abb. 8.4 ist zu beobachten, daß der vorher dominierende Peak bei 6.7 eV nur noch als Schulter auszumachen ist. Statt dessen erscheint ein neues Signal bei 3.8 eV, das im weiteren als Z bezeichnet wird. Am Fermi-niveau ist noch deutlich Intensität vorhanden. Mit der Ausbildung des (2x2)-

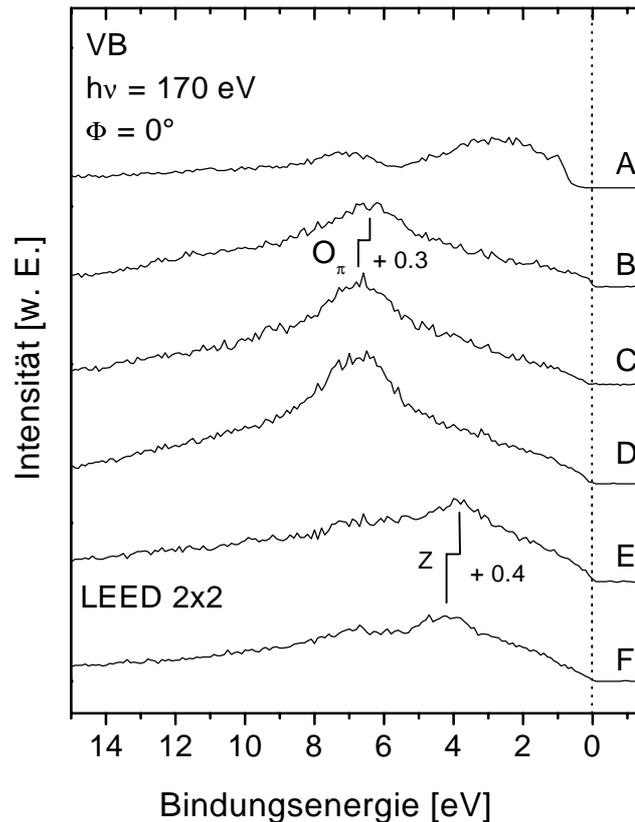


Abb. 8.4 Valenzbandspektrum (Photonenenergie 170 eV) nach dem Aufdampfen von 7.5 ML Ir auf Si(100) bei 300 K und anschließendem Aufheizen zu höheren Temperaturen. Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten Si(100)-(2x1)-Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von 7.5 ML Ir bei 300 K, C nach dem Aufheizen auf 930 K für 120 s, D auf 1000 K für 120 s, E auf 1050 K für 120 s und F auf 1130 K für 420 s.

Beugungsbildes beim letzten Heizschritt kann das Spektrum F aus Abb. 8.4 gemessen werden. Auch hier kann eine Schulter bei 6.7 eV beobachtet werden. Das intensivste Signal verschiebt dagegen um 0.4 eV zu höheren Bindungsenergien. An der Fermikante ist eine geringere Intensität zu beobachten als bei Spektrum E.

In Abb. 8.5 ist eine Serie von XP-Spektren von der (2x2) rekonstruierten Oberfläche gezeigt, bei denen die emittierten Elektronen unter verschiedenen Winkeln detektiert wurden. Deutlich ist zu erkennen, wie sich die Intensität des Zustands S bei 99.4 eV relativ zu dem bei 99.9 eV ändert. Bei einem Emissionswinkel von  $0^\circ$  ist S nur als Schulter erkennbar und wird zunehmend dominierend, bis S bei  $40^\circ$  den  $\text{IrSi}_x$ -Peak im Spektrum überragt. Der angedeutete Zustand bei 100.4 eV wird mit zunehmendem Detektionswinkel Teil der Flanke des Peaks bei 100 eV. Die breite Struktur bei ca. 102 eV ist der vorher schon erwähnte Zustand V. Die Intensität dieser Komponente wird mit zunehmendem Emissionswinkel geringer.

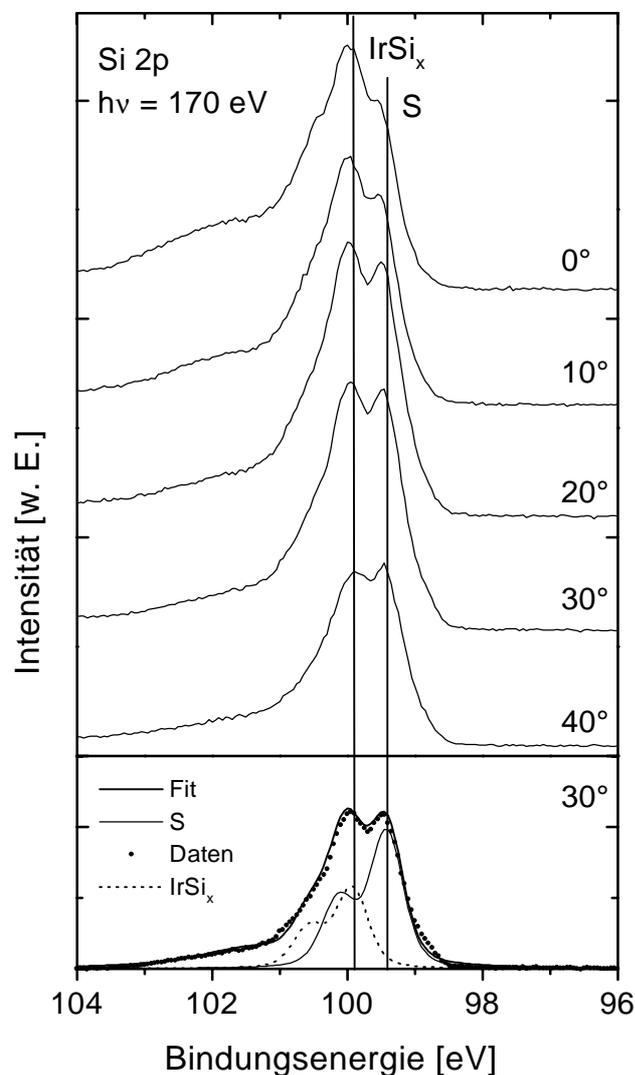


Abb. 8.5 Variation des Elektronen-Ausfallwinkels der (2x2) rekonstruierten Probe; im unteren Teil ist exemplarisch die Linienanpassung des Spektrums bei einem Emissionswinkel von  $30^\circ$  gezeigt.

### 8.3 Interpretation der Messungen

Die breite Komponente V, die im Spektrum B der Abb. 8.2 gut zu erkennen ist, wird einer bei den Synchrotronmessungen aufgrund von Sauerstoffverunreinigungen zusätzlich auftretenden oxidischen Komponente (Si-Suboxid) zugeschrieben. Da V auch schon im Spektrum A minimal vertreten war, ist davon auszugehen, daß die Si-Oberfläche partiell oxidiert war.

In Analogie zum System Fe/Si(111) [66] wird angenommen, daß oxidische Verunreinigungen, die auch beim Aufdampfen von Iridium auf die Oberfläche gelangen, keinen Einfluß auf die Silizidbildung haben. In Laborexperimenten konnte ein (2x2)-LEED-Bild ohne nachweisbare Sauerstoffkontamination präpariert werden. Durch Sauerstoffzugabe wird nicht das Eisen oder das Silizid sondern das Silizium oxidiert [68]. Für das System Ir/Si(100) kann ein ähnliches Verhalten erwartet werden [74]. Dafür spricht, daß in der gesamten Meßserie bei den Iridiumsignalen keine oxidische Iridiumkomponente nachgewiesen werden konnte. Die Variation des Emissionswinkels der austretenden Elektronen zeigt, daß die Suboxid-Komponente V mit größerem Polarwinkel an Intensität verliert (Abb. 8.5). Eine mögliche Erklärung wäre, daß sich das vom Si/IrSi<sub>x</sub>-Interface verdrängte Suboxid [54] zwischen Silizidinseln befindet und mit Erhöhung des Detektionswinkels zunehmend abgeschattet wird (siehe Abb. 8.6).

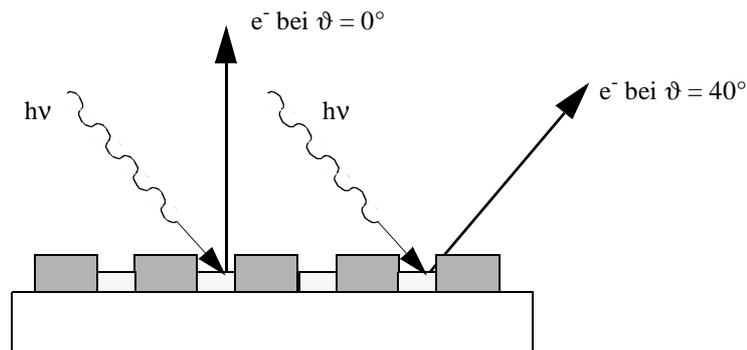


Abb. 8.6 Schematische Darstellung der Abschattung einer Komponente, die zwischen gewachsenen Inseln lokalisiert ist.

Während sich die Halbwertsbreite (FWHM) des Ir 4f<sub>7/2</sub>-Signals bei der Meßserie kaum ändert, gibt die Betrachtung der FWHM von Si 2p<sub>3/2</sub> (Abb. 8.7) und der Verlauf des stöchiometrischen Verhältnisses von Si : Ir weiteren Aufschluß über die stattfindenden Prozesse bei der Silizierung.

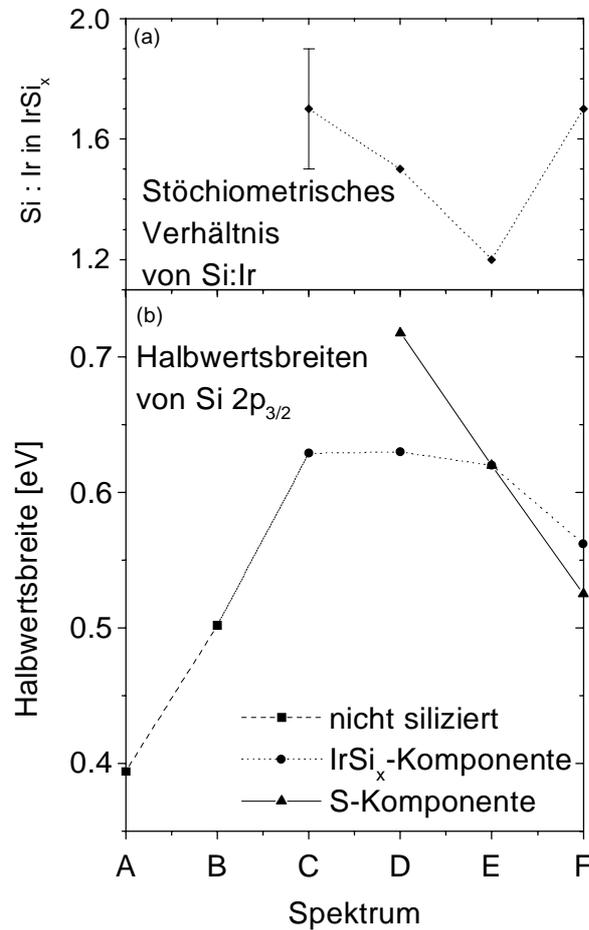


Abb. 8.7 (a) Stöchiometrisches Verhältnis von  $\text{Si}(\text{IrSi}_x\text{-Komponente}) : \text{Ir}$ ; (b) Halbwertsbreiten des  $\text{Si } 2p_{3/2}$ -Signals im nichtsilizierten Zustand (Spektren A und B), der  $\text{IrSi}_x$ -Komponente und von S. Spektrum A wurde von der sauberen rekonstruierten  $\text{Si}(100)\text{-}(2\times 1)$ -Oberfläche aufgenommen, B nach dem Aufdampfen von 7.5 ML Ir bei 300 K, C nach dem Aufheizen auf 930 K für 120 s, D auf 1000 K für 120 s, E auf 1050 K für 120 s und F auf 1130 K für 420 s.

Das Signal der sauberen Siliziumprobe besitzt mit ca. 0.4 eV die kleinste Halbwertsbreite. Nach dem Aufbringen von nominell 7.5 ML Iridium kann kein Volumensignal von Silizium mehr detektiert werden. Statt dessen wird ein energetisch verschobener Peak gemessen, dessen FWHM bei 0.5 eV liegt. Offensichtlich findet schon bei 300 K Diffusion von Iridium in das Siliziumsubstrat [76, 100] statt, was einerseits durch die Verschiebung der Peakposition und andererseits durch die Zunahme der Halbwertsbreite angezeigt wird. Im Valenzbandspektrum (Abb. 8.4) ist ein deutlicher Anstieg der Zustandsdichte am Ferminiveau zu beobachten. Bei Anregung mit 170 eV Photonenenergie ist ausgehend von der Fermikante bis ca. 5 eV Bin-

dungsenergie nur eine ansteigende Flanke ohne Struktur zu erkennen. Ein Vergleich mit einem reinen Ir-Spektrum, das mit He I-Anregung gemessen wird, zeigt, daß sich in diesem Bereich Übergänge des Ir 5d-Bandes befinden [96, 101]. Das Ausbleiben dieser Strukturmerkmale kann auf eine Mittelung über die Brillouinzone bei einer Photonenenergie von 170 eV gegenüber der He-Lampe zurückgeführt werden. Der  $O_{\pi}$ -Zustand bei 6.4 eV wird der Sauerstoffverunreinigung zugeordnet, die am Silizium lokalisiert ist [102 - 104]. Diese ist auch schon im Si 2p-Spektrum als Komponente V identifiziert worden.

Mit zunehmender Temperatur ändern sich sowohl die Linienform als auch die energetischen Positionen der gemessenen Rumpfniveaus (siehe Abb. 8.2 und Abb. 8.3, jeweils Spektrum C; 930 K), was auf starke elektronische Wechselwirkungen während des Silizierungsprozesses hindeutet. Die Ir-Intensität nimmt deutlich ab. Dies ist auf weitergehende Diffusion zurückzuführen [100, 105], die zu einer homogenen Si- und Ir-Verteilung führt. Tatsächlich lassen sich die Spektren C von Si (neben dem oxidischen Anteil) und von Ir mit nur einer Komponente anpassen. Die Dicke dieser homogenen Schicht übersteigt somit die mit Photoemission zugängliche Ausdringtiefe der Elektronen. Die Peakpositionen von Si (+0.55 eV relativ zur sauberen Si-Probe) und Ir (+0.7 eV) verschieben sich, was auf eine Reaktion hinweist. In der Literatur [96] wird für ein  $IrSi_{1.6}$  von einer Peakverschiebung in derselben Größenordnung berichtet. In der Tat kann durch eine quantitative Betrachtung der Intensitäten (siehe Kapitel 3.2) unter der Annahme einer statistischen Verteilung von Ir und Si, ein stöchiometrisches Verhältnis der entsprechenden Si-Komponente : Ir von  $(1.7 \pm 0.2) : 1$  ermittelt werden (Abb. 8.7 (a)). Die dabei verwendeten Wirkungsquerschnitte für Si 2p und Ir 4f sind in Tab. 10 angegeben. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Unsicherheiten, die durch unterschiedliche Parameter für die Linienanpassung hervorgerufen werden. Weitere Abweichungen, die allerdings nicht berücksichtigt werden können, lassen sich bei niedrigen kinetischen Energien der Photoelektronen auf Beugungseffekte zurückführen [14]. Das Volumensilizid  $IrSi_{1.6}$ , welches nach neueren Untersuchungen [72] eher als ein  $Ir_3Si_5$  zu bezeichnen ist, stellt eines der wenigen halbleitenden Silizide dar [96, 75]. In den Valenzbandspektren des  $IrSi_x$  (Abb. 8.4, Spektrum C) ist neben der Verschiebung des  $O_{\pi}$ -Zustands, tatsächlich eine deutliche Abnahme der Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie zu erkennen. In den UP-Spektren der  $IrSi_{1.6}$ -Phase von Wittmer et al. [96] ist ebenso eine Verminderung der Intensität feststellbar. Auf der Basis von optischen Absorptionsmessungen wird berichtet, daß  $IrSi_{1.6}$  eine direkte Bandlücke von  $E_g = 1.2 \pm 0.1$  eV besitzt [75]. Das Fehlen eines klar erkennbaren Band-Gaps deutet auf

Defekte innerhalb des Gitters hin [15]. Solche Störstellen können Zustände innerhalb der Bandlücke besitzen. Die Breite des Si  $2p_{3/2}$ -Zustands der  $\text{IrSi}_x$ -Phase ( $x = 1.7 \pm 0.2$ ) steigt bei der Reaktion auf 0.63 eV, was ebenfalls auf eine wenig geordnete Struktur hinweist. Dies wird durch ein diffuses LEED-Bild bestärkt. Vieles spricht somit dafür, daß die nach Aufdampfen und Heizen des Iridiums bei 930 K gebildete Oberflächenschicht einem Volumensilizid der Stöchiometrie  $\text{Ir}_3\text{Si}_5$  vergleichbar ist.

**Tabelle 10: Wirkungsquerschnitte [78] von Si 2p- und Ir 4f-Niveaus**

<i>Wirkungsquerschnitt [<math>10^6</math> barns] bei <math>h\nu = 170</math> eV</i>	
<i>Si 2p</i>	<i>Ir 4f</i>
3.3	3.6

Nach dem Heizen der Probe auf 1000 K für 120 s (Abb. 8.2, 8.3 und 8.4, jeweils Spektrum D) geht eine leichte Verschiebung der Spektren zu niedrigen Bindungsenergien (Si: -0.1, Ir: -0.3 eV) mit einer Metallisierung einher. Dies ist durch eine Zunahme der Zustandsdichte an der Fermikante belegt. Die leichten Änderungen in der Bindungsenergie weisen entweder auf eine geringe Bandverbiegung oder auf kleine strukturelle Variationen hin. Bei diesem Heizschritt erscheint die Si-Komponente S bei einer Bindungsenergie von 99.4 eV. Die winkelabhängigen Messungen in Abb. 8.5 legen nahe, daß der Zustand S, bei Vernachlässigung von Beugungseffekten, an der Oberfläche lokalisiert ist. Bei dieser Temperatur schreitet offensichtlich die Diffusion fort [100]. Dies ist an der Abnahme der Stöchiometrie zu erkennen. Die oberflächennahe Zone reichert sich mit Silizium an, was durch das Auftreten des Zustands S signalisiert wird. Gleichzeitig verarmt der  $\text{IrSi}_x$ -Zustand an Silizium. Die Halbwertsbreite des Si  $2p_{3/2}$ -Zustands der  $\text{IrSi}_x$ -Komponente liegt unverändert bei 0.63 eV. Der neu aufgetretene Zustand S zeigt eine größere FWHM von 0.72 eV. Dies und ein diffuses LEED-Bild weisen auf einen geringen Ordnungsgrad, sowohl im Nah- als auch im Fernbereich hin.

Mit zunehmender Temperatur (Abb. 8.2, Spektrum E: 1050 K) gewinnt S an Intensität, während die der  $\text{IrSi}_x$ -Komponente simultan abnimmt. Das Intensitätsverhältnis nimmt weiter bis auf einen Wert von 1.2 : 1 ab. Aufgrund der Diffusionsprozesse bleibt die Halbwertsbreite von  $\text{IrSi}_x$  unverändert hoch. Im Gegensatz dazu beginnt sich die Adlage S zu formieren, was in einer Abnahme der Signalbreite zu erkennen ist. Im Valenzspektrum ändert sich die Linien-

form drastisch, der  $O_{\pi}$ -Zustand verschwindet fast vollständig, während bei 3.8 eV der Zustand (Z) jetzt klar erkennbar und nur um 0.2 eV im Vergleich zu Wittmer et al. [96] verschoben ist. Dort ist das Signal bei 3.6 eV  $\text{IrSi}_{1.6}$  zugeordnet. Die Abweichung der Bindungsenergie von der in der Literatur [96] angegebenen ist nicht verwunderlich, da sich das ermittelte stöchiometrische Verhältnis mit 1.2 : 1 doch deutlich von dem des  $\text{IrSi}_{1.6}$  unterscheidet. Der metallische Charakter bleibt erhalten, wie vom geringfügigen Anstieg der Zustandsdichte an der Fermikante abzuleiten ist. Diese Zunahme läßt sich durch das Auftreten von Fehlstellen innerhalb der Struktur von  $\text{IrSi}_x$  oder S erklären.

Mit der Formierung der Adlage S beim letzten Heizschritt bis über 1100 K (Spektrum F in Abb. 8.2) bildet sich auch das (2x2)-Beugungsbild aus. Das Verhältnis von S i:Ir steigt wieder auf 1.7 : 1. Gleichzeitig nehmen die Halbwertsbreiten der  $\text{IrSi}_x$ - auf 0.56 und der S-Komponente auf 0.52 eV ab. Dies zeigt ebenso wie das LEED-Bild, daß sich der Ordnungsgrad der Struktur erhöht. Ein weiteres Indiz dafür ist, daß die Zustandsdichte an der Fermikante vom Spektrum E zu F abnimmt. Dies kann mit einer geringeren Anzahl von Fehlstellen erklärt werden. Der Hauptpeak des Valenzbandspektrums verschiebt sich um 0.4 auf 4.2 eV. Wittmer et al. [96] beschreiben einen Zustand bei 4.2 eV Bindungsenergie, der dort einem  $\text{IrSi}_3$  zugewiesen wird. Dies widerspricht der hier angegebenen Stöchiometrie. Allerdings wird gezeigt, daß eine Verschiebung der Bindungsenergie mit einer Erhöhung des Si-Anteils einhergeht, was auch in Abb. 8.7 (a) illustriert ist.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich eine  $\text{IrSi}_2(\text{CaF}_2)$ -Phase mit einer Gitterkonstante von 5.64 Å ausbildet [94]. Für die hier ermittelte Stöchiometrie muß neben den angegebenen Fehlern und den Beugungserscheinungen auch noch berücksichtigt werden, ob die  $\text{IrSi}_x$ -Schicht durch Si terminiert wird, oder ob diese letzte Si-Lage im  $\text{IrSi}_x$  schon der Adlage (S) zugeordnet werden kann. Für den zweiten Fall würde sich das Verhältnis Si : Ir zugunsten von Si erhöhen. Unter der zusätzlichen Annahme einer gut ausgebildeten Schichtstruktur, wie sie in einem idealen  $\text{CaF}_2(100)$ -Gitter vorliegen würde, kann eine obere Grenze des Si : Ir-Verhältnisses von 2.6 : 1 abgeschätzt werden. Als untere Grenze kann das Ergebnis der Rechnung unter der Annahme einer statistischen Elementverteilung von herangezogen werden (Si : Ir = 1.7 : 1). Die hier ermittelte Stöchiometrie stimmt also im Rahmen der diskutierten Grenzen mit dem Si : Ir-Verhältnis der elektronenmikroskopischen Bestimmung (Si : Ir = 2 : 1) überein.

Die Vergrößerung des Elektronenausfallwinkels der (2x2)-Phase und der damit einhergehenden Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit legt nahe, daß das Signal der Komponente S tatsächlich von Siliziumatomen direkt an der Oberfläche herrührt (Abb. 8.5). Mit einer Bindungsenergie von 99.5 eV des Si  $2p_{3/2}$ -Zustands besitzt S den selben Wert wie die reine Siliziumoberfläche (Abb. 8.2, Spektrum A und F). Oberhalb der  $\text{IrSi}_x$ -Schicht formiert sich also eine Si-Adlage, die eine geordnete Struktur aufweist.

Unter der Annahme einer gleichen Verteilung des Siliziums in der Adlage und im Silizid, sowie einer konstanten mittleren freien Weglänge kann aus den winkelabhängigen Messungen die Schichtdicke der Adlage abgeschätzt werden (siehe Kapitel 3.2, Gleichung (10)). In Abb. 8.8 (a) sind die errechneten Kurven unter der Voraussetzung einer statistischen Si-Verteilung im Silizid dargestellt. Sie zeigen die Obergrenze der Adlagendicke auf. Die Untergrenze kann unter der Annahme einer Schichtstruktur berechnet werden. Die zugehörige Graphik ist in Abb. 8.8 (b) dargestellt. Dabei wird jeweils das Intensitätsverhältnis der Adlage zum Silizid betrachtet. Die gezeigten Fehlerbalken werden durch die Variation der Parameter beim Anpassen der Meßpunkte erhalten. Darüber hinaus können noch Abweichungen aufgrund von Vorwärtsstreuung und Photoelektronenbeugung [14] auftreten. Für verschiedene Schichtdicken der Adlage geben die eingezeichneten Graphen unter den jeweils gegebenen Randbedingungen einen Eindruck des zu erwartenden Kurvenverlaufs. Das aus den Messungen bestimmte Intensitätsverhältnis liegt für die statistische Elementverteilung (Abb. 8.8 (a)) in etwa zwischen den berechneten Graphen für 3 und 3.5 Å. Unter der Annahme einer  $\text{IrSi}_2(\text{CaF}_2)$ -Schichtstruktur wird eine Dicke von ca. 2.5 bis 3 Å erhalten. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken wird die Schichtdicke der Adlage in etwa auf  $3.0 \pm 0.5$  Å abgeschätzt. Dieser Wert wird auch durch Abb. 3.5 in Kapitel 3.2 gestützt. Dort ist die gerechnete XPS-Intensität einer Deckschicht bezogen auf die Gesamtintensität, bestehend aus Oberflächen- und Volumensignal in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen für verschiedene Schichtdicken gezeigt. Die Graphik ist für normale Emission erstellt worden. Der prozentuale Anteil des Oberflächensignals liegt bei dem hier relevanten Spektrum F (Abb. 8.2) bei 45%, die kinetische Energie der Photoelektronen bei 70 eV. Daraus läßt sich eine Schichtdicke von ca. 3 Å ermitteln.

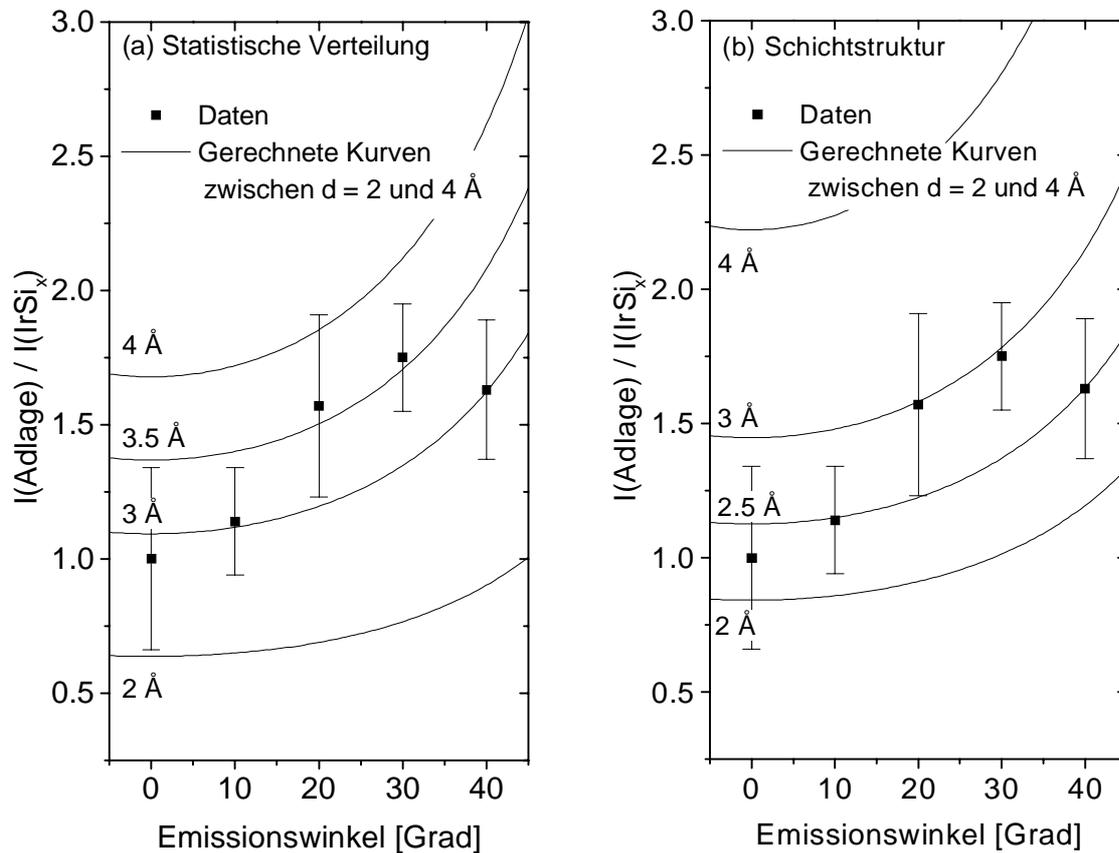


Abb. 8.8 Intensitätsverhältnis der Siliziumadlage zur  $\text{IrSi}_x$ -Unterlage (nach Gl. (10)). (a) für statistische Elementverteilung im  $\text{IrSi}_x$ ; (b) für Schichtstruktur im  $\text{IrSi}_x$ . Als Orientierung sind jeweils vier Kurven eingezeichnet, die den Kurvenverlauf bei gleicher mittlerer freier Weglänge in der Adlage wiedergeben.

## 8.4 Strukturmodell

Unter Auswertung aller Informationen erscheint folgendes Szenario für die Bildung der geordneten (2x2)-Silizidphase plausibel. Bei einer Temperatur von ca. 930 K beginnt der Silizierungsprozeß mit der Ausbildung einer  $\text{IrSi}_x$ -Phase ( $1.5 < x < 1.9$ ), die jedoch keine Fernordnung aufweist, was das diffuse LEED-Bild belegt. Aufgrund der niedrigen Zustandsdichte am Fermi-niveau wird eine halbleitende Modifikation angenommen, wie sie für ein Volumensilizid der Stöchiometrie  $\text{Ir}_3\text{Si}_5$  beobachtet wird. Bei der endgültige Silizierungstemperatur von etwa 1100 K findet ein Übergang des zuvor ungeordneten  $\text{IrSi}_x$  hin zu einer geordneten Silizidschicht statt, welche mit einer Silizium-Adlage terminiert ist. Die Stöchiometrie

des "Volumen"-Silizids ist jedoch unverändert  $\text{IrSi}_x$ , wobei  $x$  bei  $1.7 \pm 0.2$  liegt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen [94] haben gezeigt, daß sich eine  $\text{IrSi}_2$ -Phase ausbildet, die eine  $\text{CaF}_2$ -Struktur besitzt. Dies stimmt im Rahmen der im Kapitel 8.3 diskutierten Fehler mit der hier ermittelten Stöchiometrie überein.

Weiterhin wurde gezeigt, daß die Gitterkonstante einer dicken  $\text{IrSi}_2$ -Schicht (2 nm) bei  $5.64 \text{ \AA}$  [94] liegt, was eine Gitterfehlانpassung von 3.8% zum Siliziumgitter ergibt. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten ( $< 5\%$ ) kann bei dünnen Schichten epitaktisches Wachstum angenommen werden (siehe auch Kapitel 3.6). Die LEED-Grundstrukturreflexe der reinen Si(100)-Fläche und die der  $(2 \times 2)$ - $\text{IrSi}_x$ -Phase liegen exakt an der gleichen Position, was als Beleg für epitaktisches Wachstum des Silizids auf dem Substrat hinreichend ist.

Als Ausgangspunkt für ein Strukturmodell wird eine dünne  $\text{CoSi}_2$ -Schicht ( $\text{CaF}_2$ -Phase) auf Si(100) [106, 107] herangezogen. Die in Abb. 8.9 gezeigte Struktur würde die Interpretation der experimentellen Daten erfüllen, also ein  $(2 \times 2)$ -LEED-Bild aufweisen und eine Si-Adlage besitzen, wobei die beiden obersten Siliziumlagen zum Oberflächensignal aus Abb. 8.8 beitragen müßten. Der Lagenabstand zwischen der obersten Silizium-Adlage und der obersten Cobaltlage beträgt im  $\text{CoSi}_2$   $d = 2.62 \text{ \AA}$  [107] (siehe Abb. 8.9), was in etwa dem Ergebnis aus der durchgeführten quantitativen Auswertung unter der Annahme einer gut ausgebildeten  $\text{IrSi}_2$ -Schichtstruktur (2.5 bis  $3 \text{ \AA}$ ) entspricht. Aus diesem Blickwinkel stimmt die experimentell bestimmte Schichtdicke der Si-Adlage von  $3 \pm 0.5 \text{ \AA}$  gut zu dem hier vorgestellten Strukturvorschlag. Allerdings fällt auf, daß die Teilchenzahldichte der obersten Si-Lage nur 25% derjenigen im Volumen ist. Für die Berechnungen der Schichtdicke wurde aber angenommen, daß es sich bei den Si-Schichten um vollständige Adlagen handelt. In diesem Sinne kann die Modellvorstellung der Si-Terminierung im  $\text{CoSi}_2$  angepaßt werden, indem zusätzlich eine komplette Si-Schicht eingeführt wird. Das Resultat wäre eine Adlage bestehend aus 2 geschlossenen Si-Lagen und einer zu 25% bedeckter Si-Lage. Anhand der Meßergebnisse und deren Auswertung kann hier aber nicht geklärt werden, ob die terminierende Si-Adlage aus 1.25 oder aus 2.25 Lagen besteht, beide Möglichkeiten liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

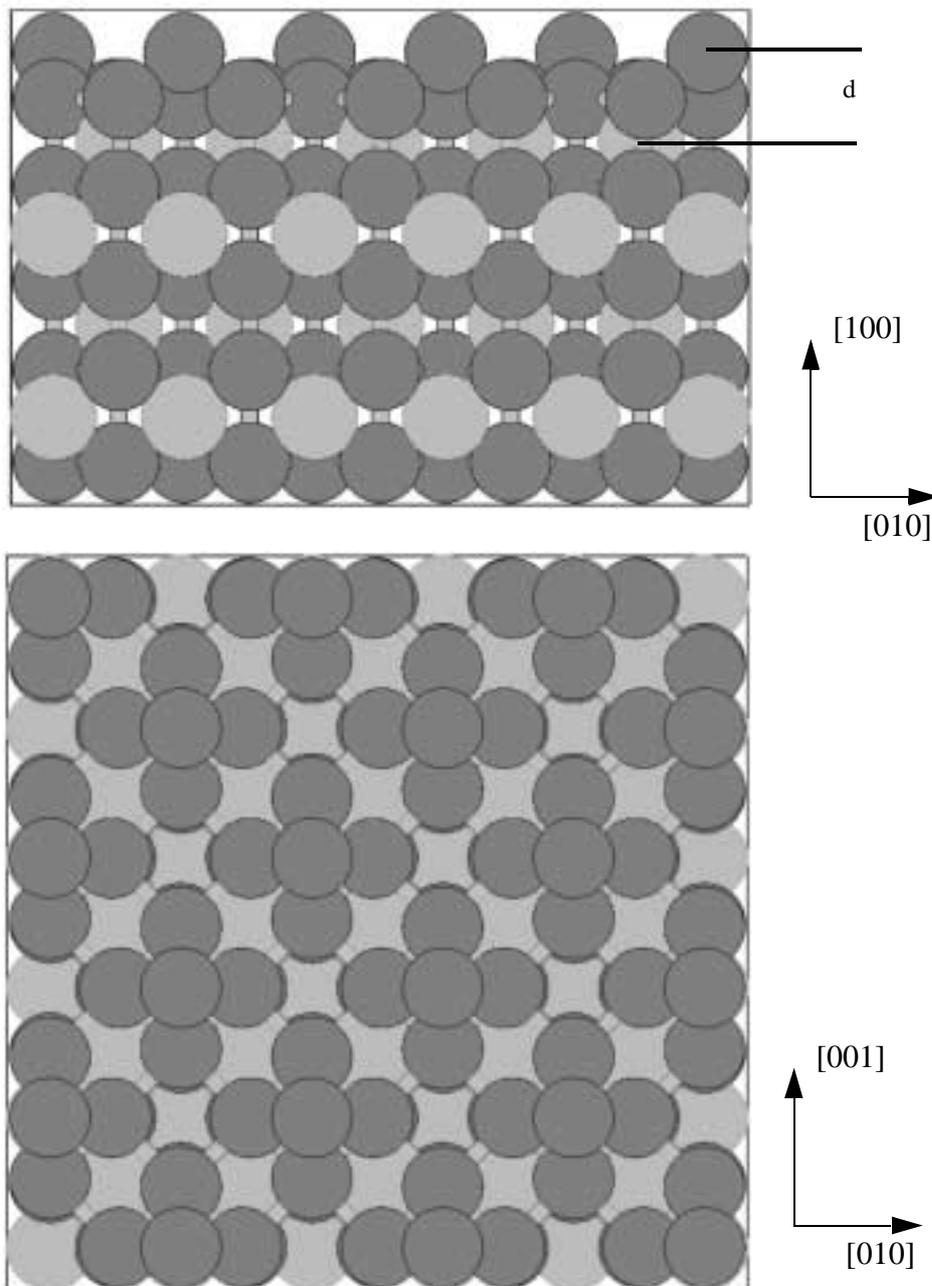


Abb. 8.9 Mögliche Struktur der IrSi<sub>2</sub>(CaF<sub>2</sub>)-Phase mit Si-Adlage [106, 107],  $d$  ist die Dicke der Adlage.

## 9 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Ergebnisse aus photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an reaktiven Übergangsmetallschichten auf  $\text{MoO}_3$ - und Si-Substraten diskutiert. Zum einen wurde das System Co auf polykristallinem  $\text{MoO}_3$  mit Blick auf vorkommende Oxidationsstufen bzw. Spezies sowohl des Cobalts als auch des Molybdäns untersucht. Zum anderen wurden Fe auf Si(111) und Ir auf Si(100) studiert, wobei hier das Augenmerk vor allem auf der Untersuchung geordneter Strukturen und deren elektronischer Eigenschaften lag.

Im Kapitel 5 ist das Verhalten von aufgebrachtem Cobalt auf  $\text{MoO}_3$  untersucht worden. Dabei wurde Cobalt bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft und die so präparierte Probe weiter auf 800 bzw. 900 K erwärmt. Für die verschiedenen Temperaturbereiche ist die Diffusion unterschiedlicher Ionen dominierend. So konnte anhand der Reaktionsprodukte gezeigt werden, daß bei 90 K hauptsächlich Diffusion von Sauerstoff stattfindet, was dann im wesentlichen zur Bildung von Cobaltoxyden ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) führt. Bei den Aufdampftemperaturen 300 und 600 K tritt dann zunehmend die Cobaltdiffusion in den Vordergrund, die dann bei 800 K klar dominiert. Durch eine quantitative Auswertung der Intensitäten konnte der Quotient von  $\text{Co(II)} : (\text{Mo(VI)} + \text{Mo(IV)})$  während des Heizens der Probe auf 800 bzw. 900 K verfolgt werden. Das Verhältnis nähert sich beim Heizen unabhängig von der Aufdampftemperatur einem Wert von 0.5 : 1. Dieser Wert wird insbesondere beim Aufdampfen bei 800 K erreicht, bei dem kein  $\text{Mo(IV)}$  gebildet wird. Das Ergebnis stellt eine Abweichung zu bisherigen Annahmen [43, 46] dar, bei denen davon ausgegangen wurde, daß sich  $\text{CoMoO}_4$  bildet. Allerdings ist die Quantifizierung mit Unsicherheiten behaftet, aus denen ein großer Fehler resultieren kann, so daß hier keine klaren Aussagen zu eventuell auftretenden Verbindungen gemacht werden. Trotzdem ist es vonnöten, die bestehenden Annahmen über die Bildung von  $\text{CoMoO}_4$  bei hohen Temperaturen (ca. 800 K) einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die relativen Konzentration der verschiedenen Spezies unterschiedliche Abhängigkeiten von der Aufdampftemperatur und der Schichtdicke zeigen. Dabei stellte sich heraus, daß die Molenbrüche von  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Co(II)}$  unabhängig gegenüber der Präparationstemperatur oder der nominellen Co-Schichtdicke sind. Der  $\text{Mo(V)}$ -Gehalt zeigt hingegen eine Schichtdickenabhängigkeit, die von  $\text{Mo(IV)}$  nur bis zu einem gewissen Grad erfüllt wird. Die relativen Konzentrationen der ebenso vorkommenden Co-Spezies ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und metallisches Co) sind stattdessen nur von der Präparationstem-

peratur abhängig. So wurde gezeigt, daß nach dem Aufdampfen bei 600 K und Heizen auf 900 K immer noch metallisches Cobalt vorhanden ist. Dies war umso erstaunlicher, als bei allen anderen durchgeführten Experimenten bei 800 bzw. 900 K keinerlei Co(0) mehr nachweisbar war. Anhand der Resultate konnte somit dargelegt werden, daß die Präparationsbedingungen, wie Temperatur und Schichtdicke, das Vorkommen einzelner Spezies bzw. Oxidationsstufen beeinflussen. Die Kenntnis über den relativen Anteil verschiedener Mo- oder Co-Spezies im oxidischen Co/Mo-System kann dazu benutzt werden, um gezielt Katalysatorvorstufen mit einer speziellen Verteilung der einzelnen Spezies herzustellen, die wiederum für die Formierung definierter Katalysatoren herangezogen werden können.

Im Kapitel 7 wurde das System Eisen auf Silizium(111) beschrieben. Dabei konnte durch Messungen bei BESSY II das Wachstum beleuchtet werden, wobei das Auftreten verschiedener Zustände diskutiert wurde. Es wurde sowohl FeSi- als auch FeSi<sub>2</sub>-Phasen hergestellt, die (1x1)- bzw. (2x2)-LEED-Bilder zeigten. Beide epitaktischen Schichten besitzen einen Oberflächenzustand der bei Anregungsenergien zwischen 19 und 25 eV detektiert werden kann. Dieser Zustand wurde bei BESSY I mit unterschiedlichen Anregungsenergien k-aufgelöst vermessen. Für die FeSi(CsCl)-Phase wurde sowohl in  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ - als auch  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ -Richtung gemessen. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen. Weiterhin wurde der Oberflächenzustand für die FeSi<sub>2</sub>(CaF<sub>2</sub>)-Phase in  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -Richtung spektroskopiert. Hierbei stellt sich heraus, daß der zur FeSi<sub>2</sub> (2x2)-Oberflächenphase gehörende Zustand nicht die für eine (2x2)-Oberflächen-Brillouin-Zone (OBZ) erforderliche Periodizität besitzt sondern nur eine halb so große. Zur Erklärung werden drei verschiedene Möglichkeiten angeboten, wobei eine Entkoppelung der terminierenden Siliziumadlage vom restlichen Volumenkristall favorisiert wird. Der Oberflächenzustand würde dann die gleiche Periodizität zeigen, wie sie durch die entkoppelte Siliziumadlage vorgegeben ist.

Bei dem System Ir auf Si(100), das in Kapitel 8 beschrieben wurde, konnte zum ersten Mal eine (2x2)-Oberflächenphase präpariert werden. Es wurden bei BESSY II Messungen einer mit Ir belegten Si(100)-Probe bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Diese zeigen den Verlauf der Silizierung und der Ausbildung einer Si-Adlage. Mittels einer quantitativen Auswertung konnte das durch elektronenmikroskopische Messungen im Silizid bestimmte Verhältnis [94] von Ir : Si = 1 : 2 bestätigt werden. Weiterhin konnte durch winkelabhängige Messungen bei BESSY II gezeigt werden, daß sich für die (2x2)-Struktur eine Siliziumadlage

---

formiert, deren Schichtdicke mit  $3.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$  bestimmt wurde. Als Ausgangspunkt für die Diskussion eines Strukturmodells wurde eine dünne  $\text{CoSi}_2$ -Schicht ( $\text{CaF}_2$ -Typ) auf  $\text{Si}(100)$  herangezogen.



# Anhang A: Linienanpassungen der Mo- und Co-Region

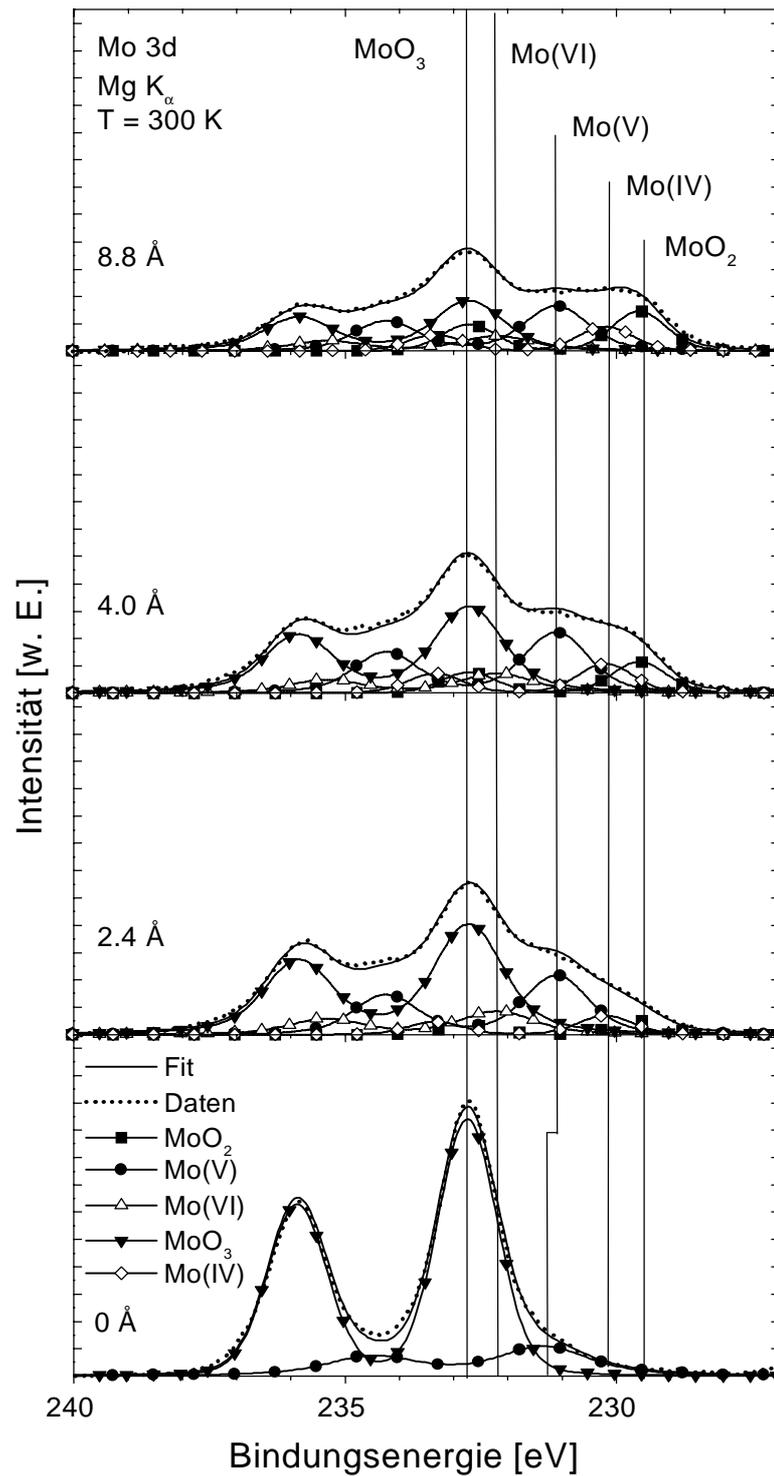


Abb. A.1 Anpassung der Mo-3d-Spektren bei unterschiedlichen Co-Schichtdicken bei 300 K; Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung.

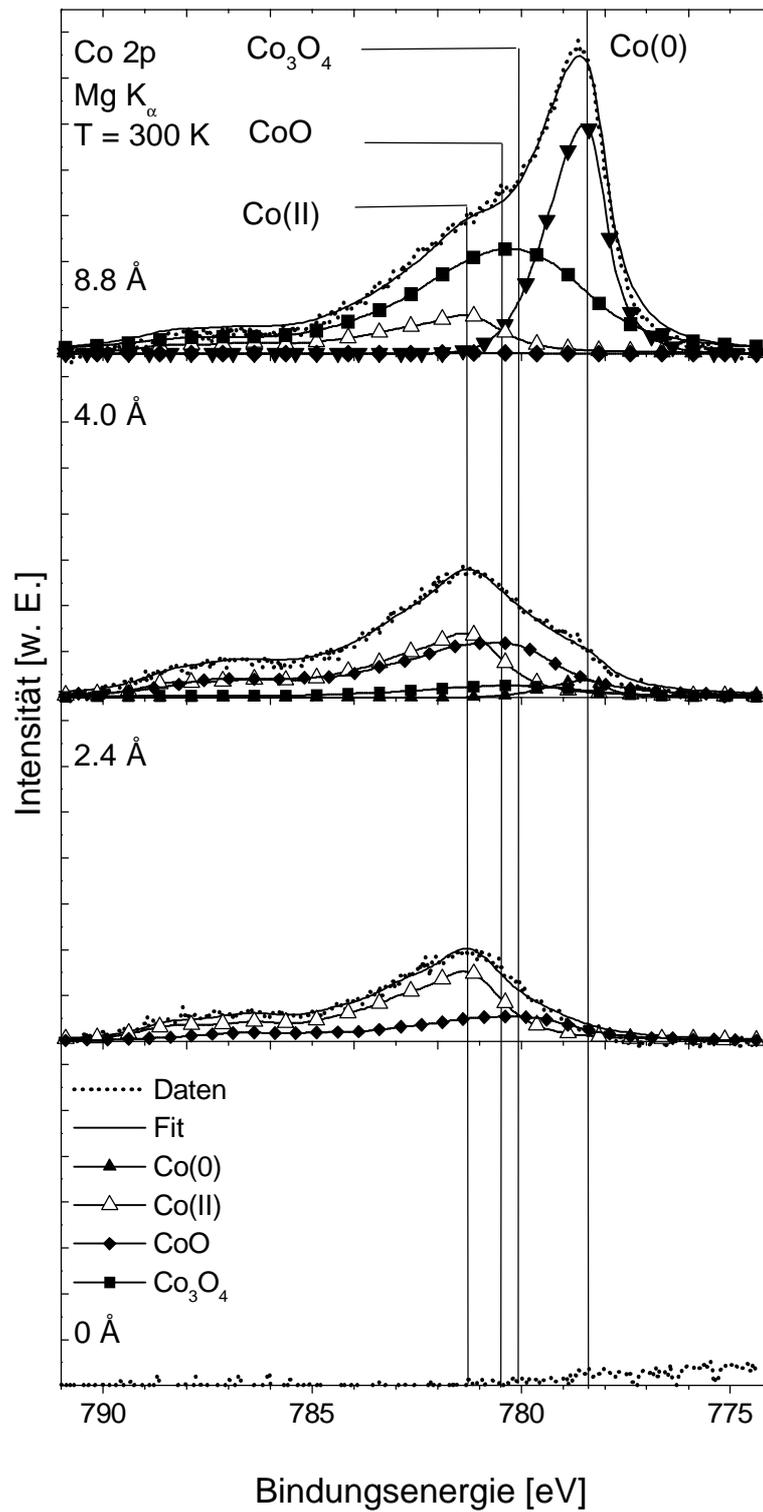


Abb. A.2 Anpassung der Co  $2p_{3/2}$ -Spektren bei unterschiedlichen Co-Schichtdicken bei 300 K; Mg  $K_{\alpha}$ -Anregung.

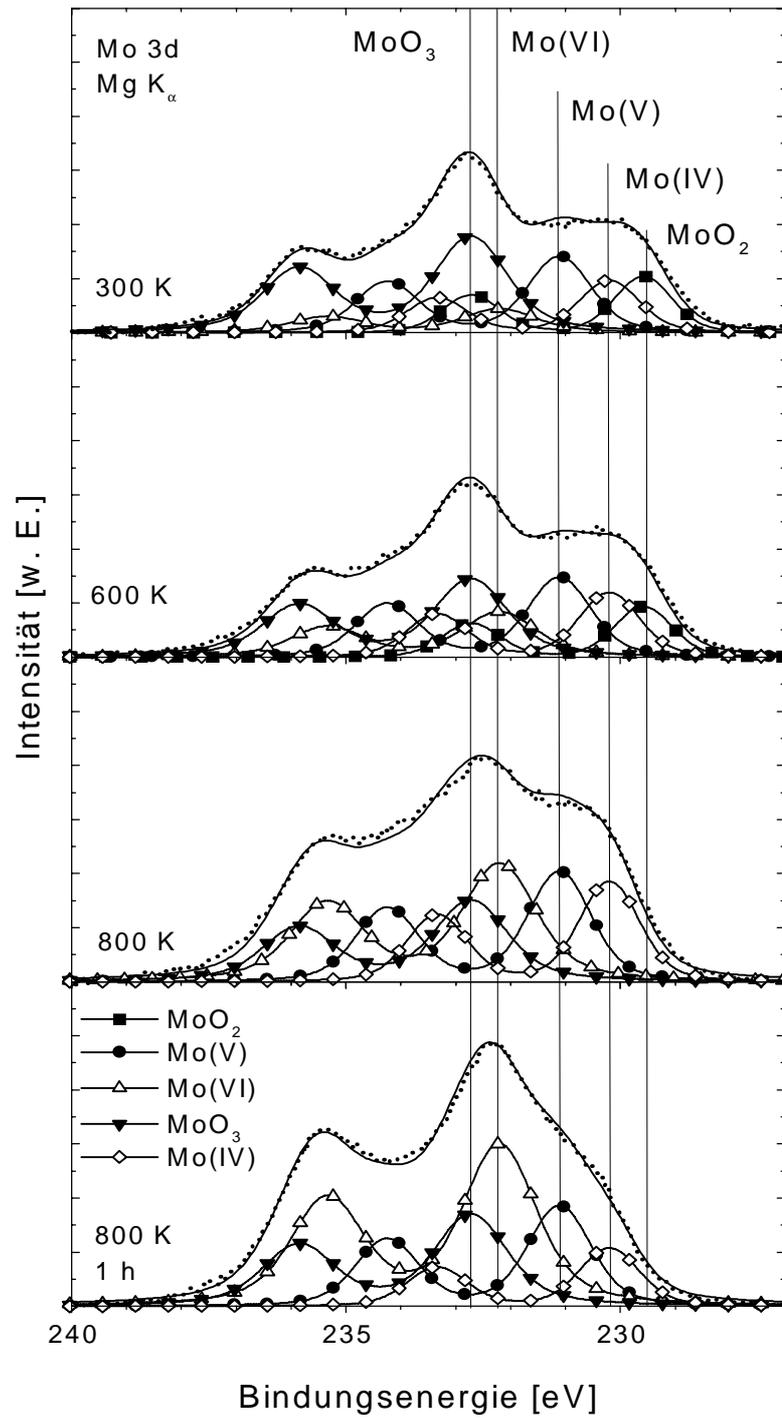


Abb. A.3 Anpassung der Mo 3d-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen; Substrat ist mit nominell 8.8 Å Co vorbelegt; Mg K<sub>α</sub>-Anregung.

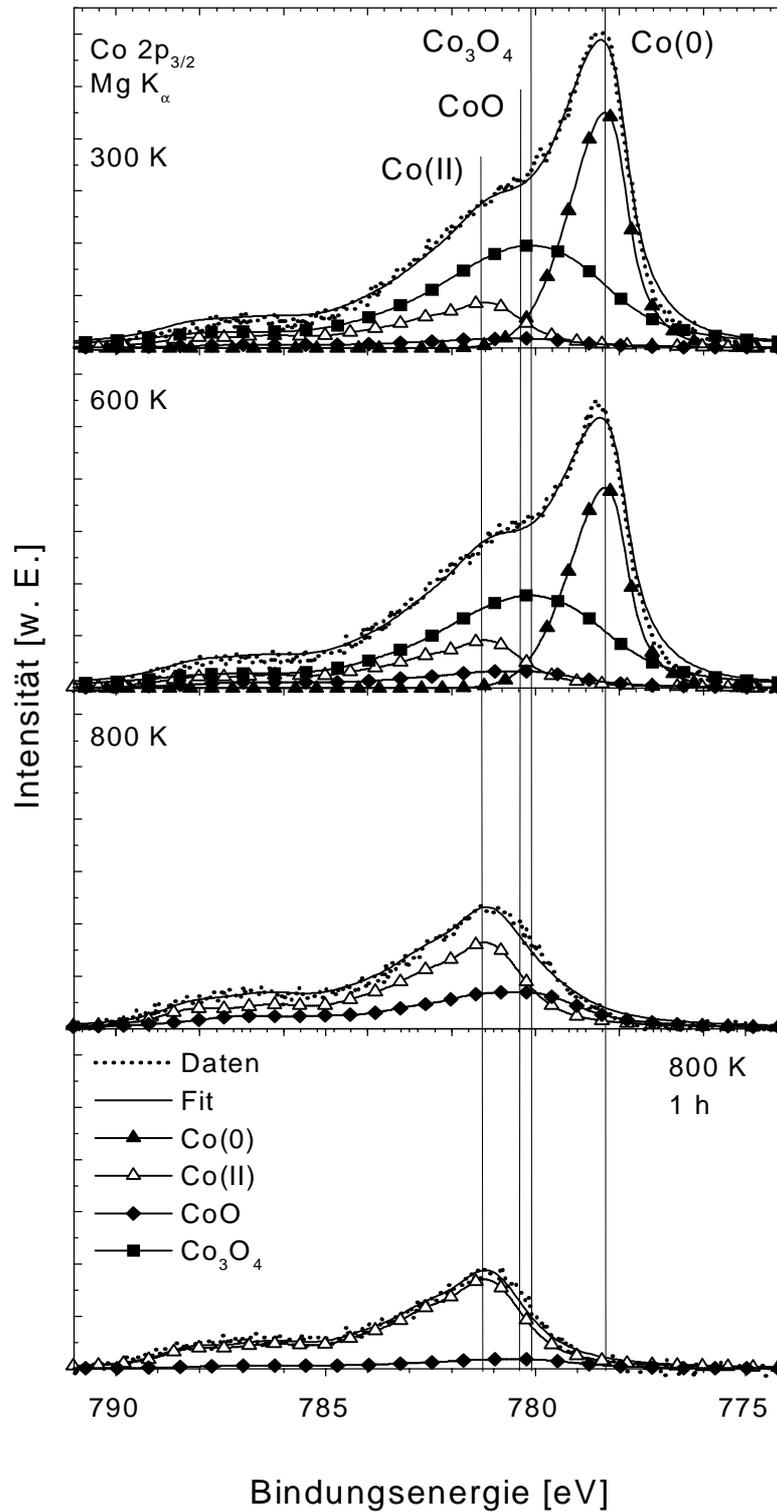


Abb. A.4 Linienanpassung von Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen; Substrat ist mit nominell 8. 8Å Co vorbelegt; Mg K<sub>α</sub>-Anregung.

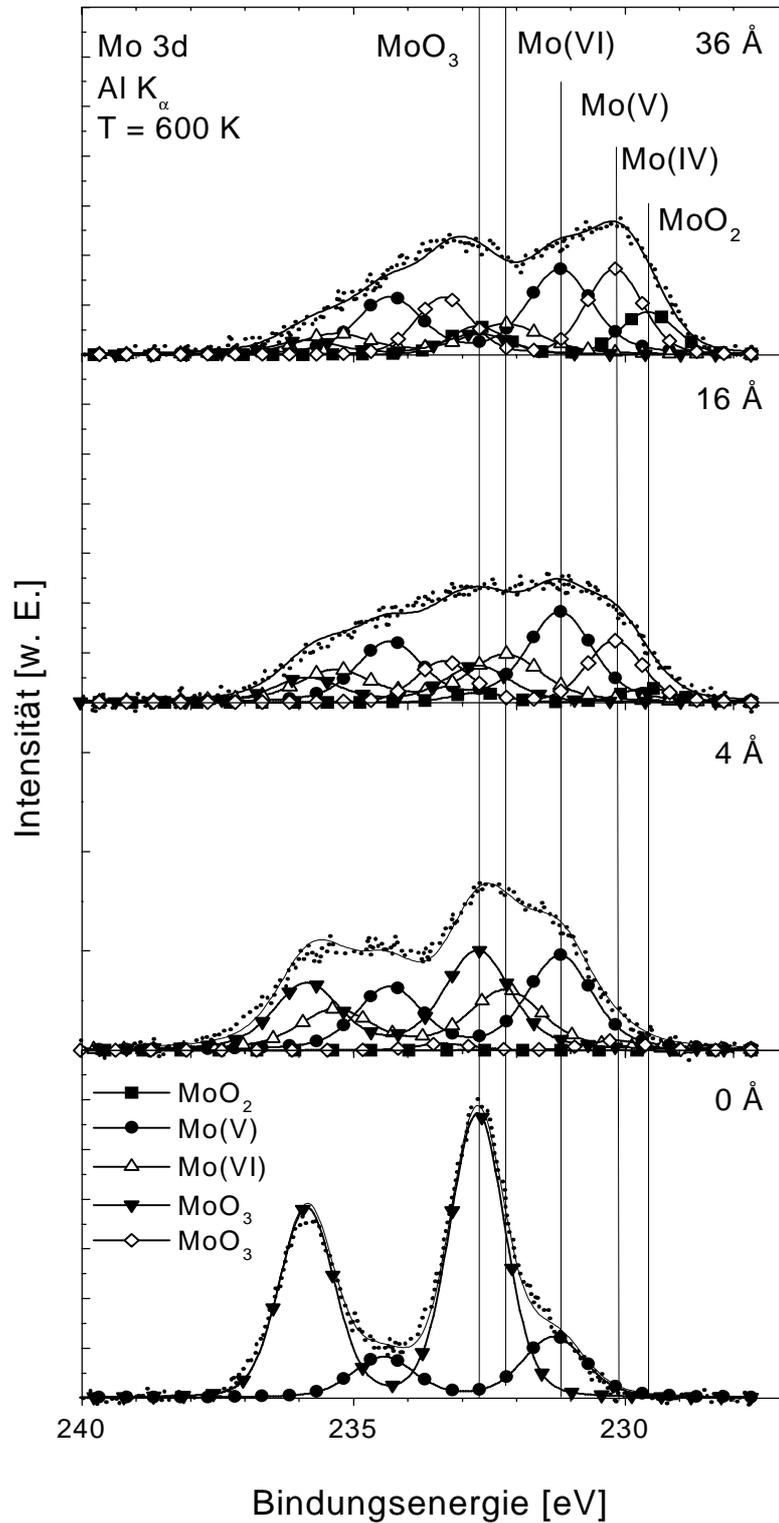


Abb. A.5 Anpassung der Mo 3d-Spektren bei unterschiedlichen Co-Schichtdicken; T = 600 K; Al  $K_{\alpha}$ -Anregung.

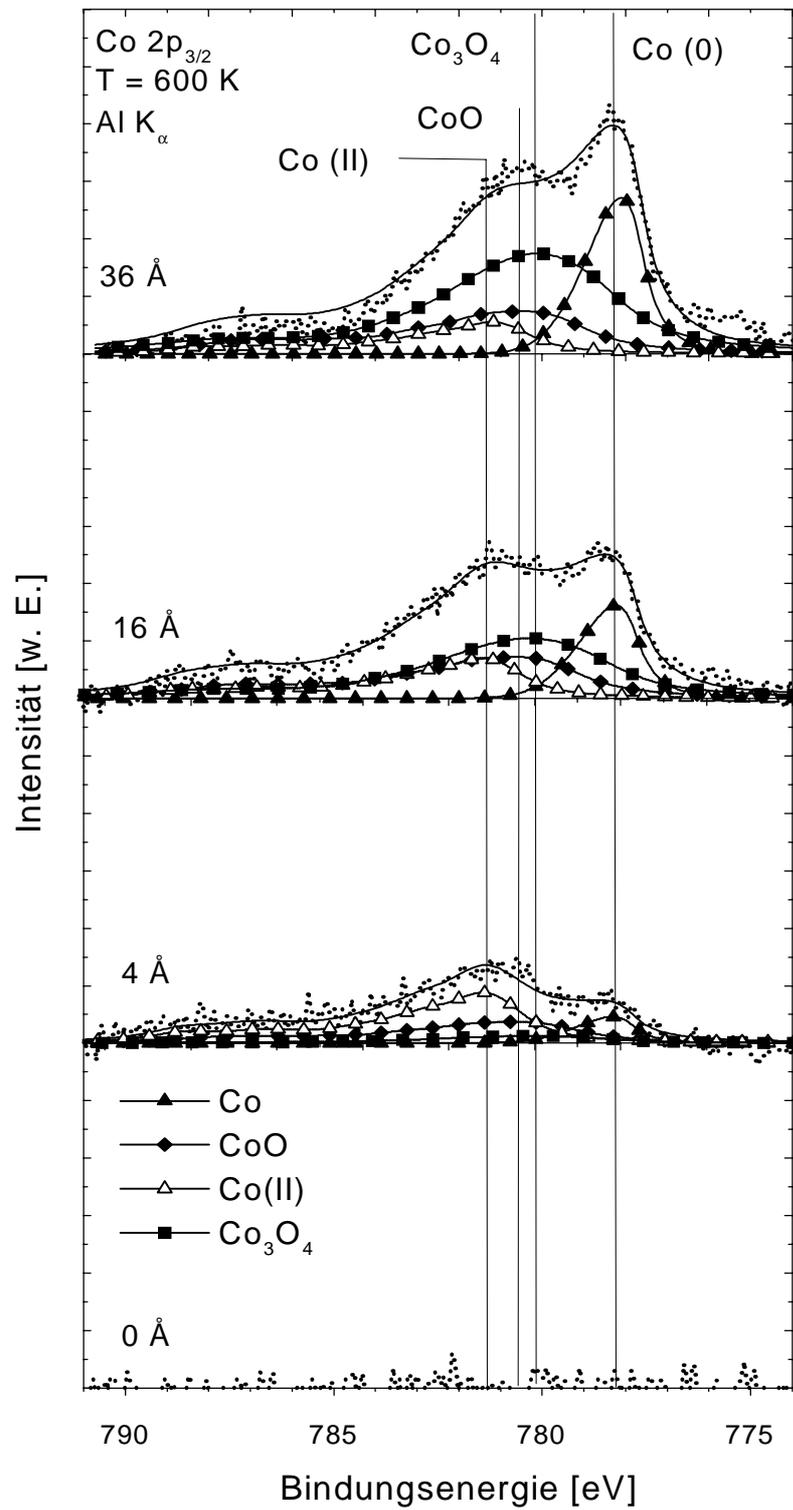


Abb. A.6 Linienanpassung von Co  $2p_{3/2}$ -Spektren bei unterschiedlichen Co-Schichtdicken;  $T = 600$  K; Al  $K_{\alpha}$ -Anregung.

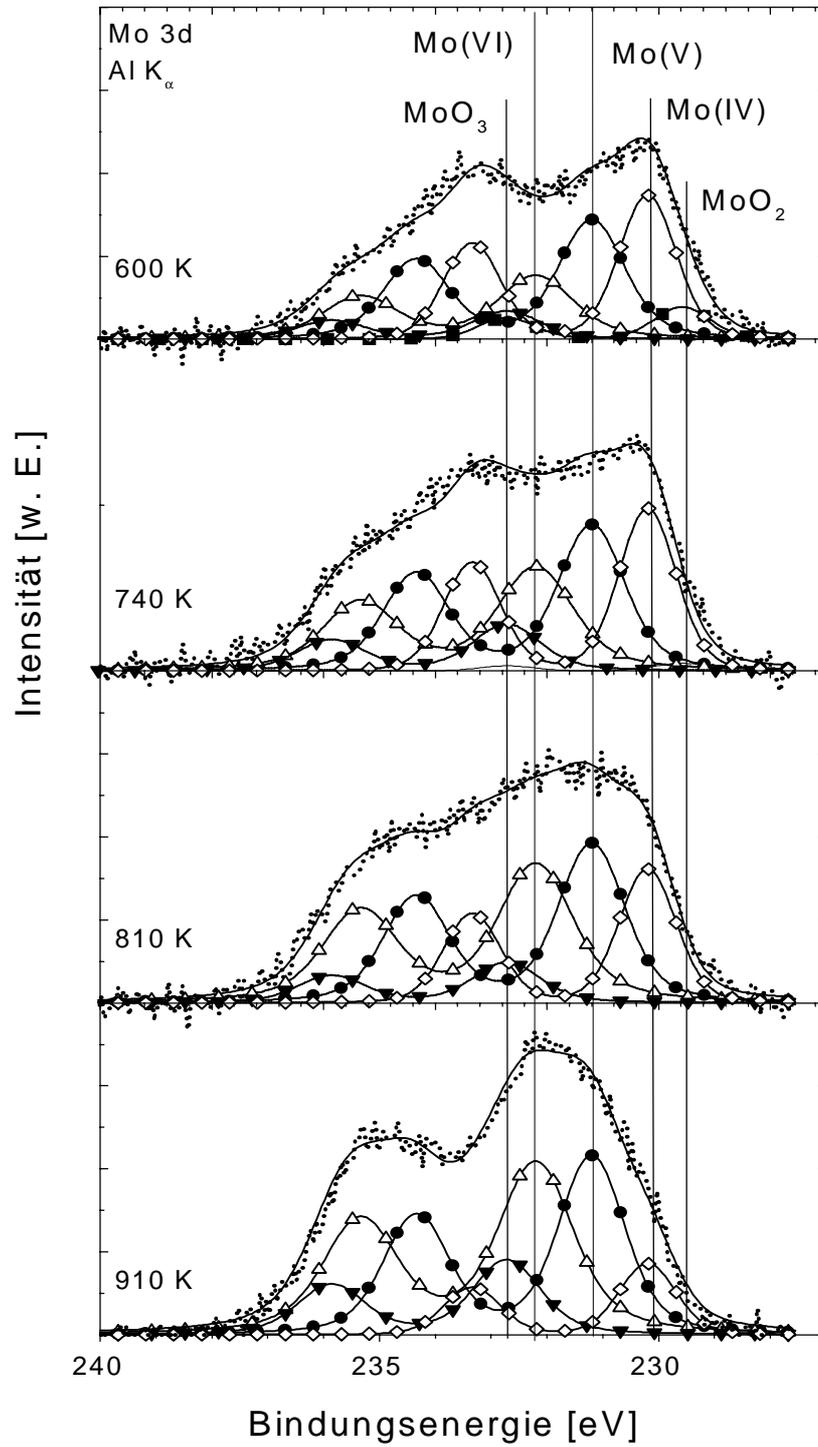


Abb. A.7 Anpassung der Mo 3d-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen; Substrat ist mit nominell 36 Å Co vorbelegt; Al K<sub>α</sub>-Anregung.

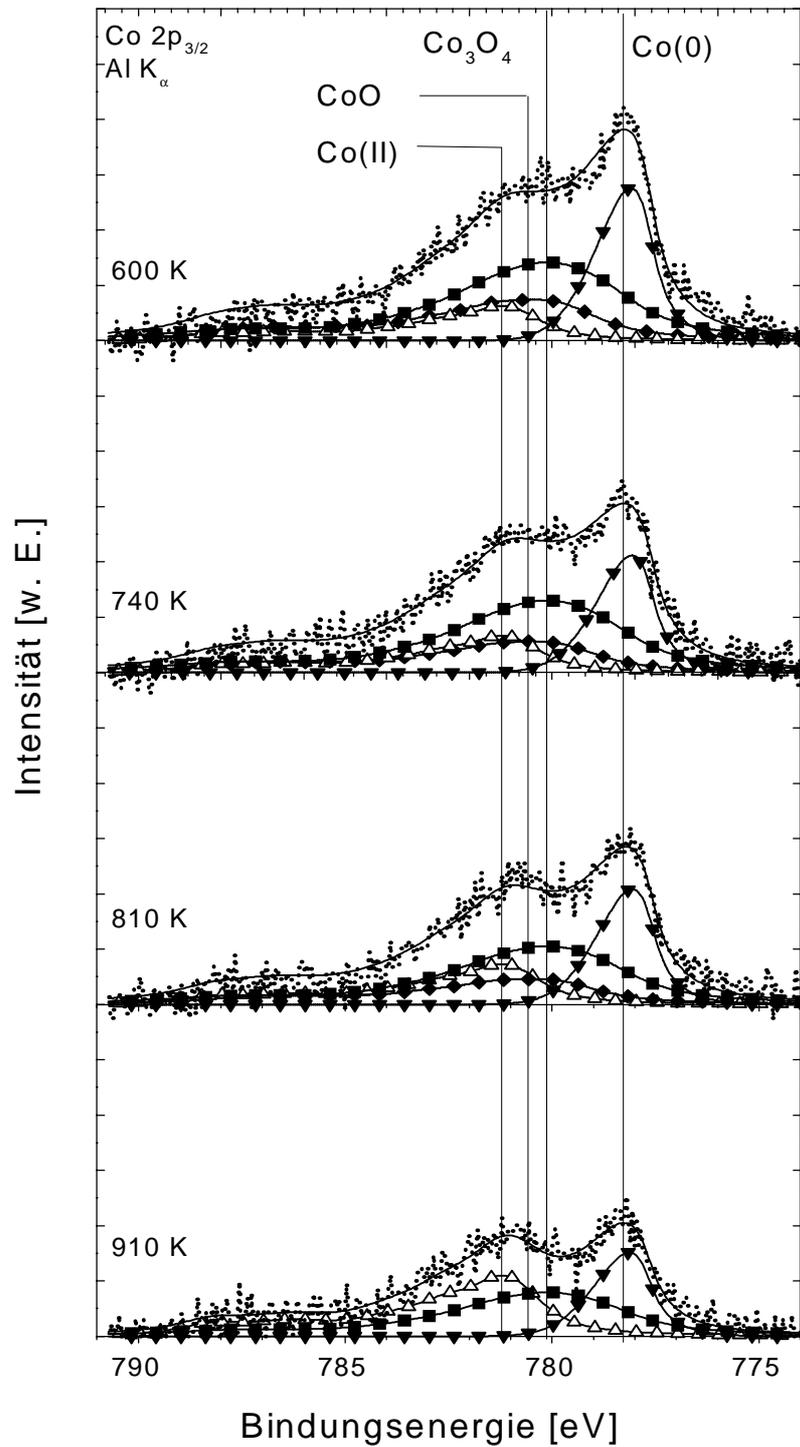


Abb. A.8 Linienanpassung von Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen; Substrat ist mit nominell 3 6Å Co vorbelegt; Al K<sub>α</sub>-Anregung.

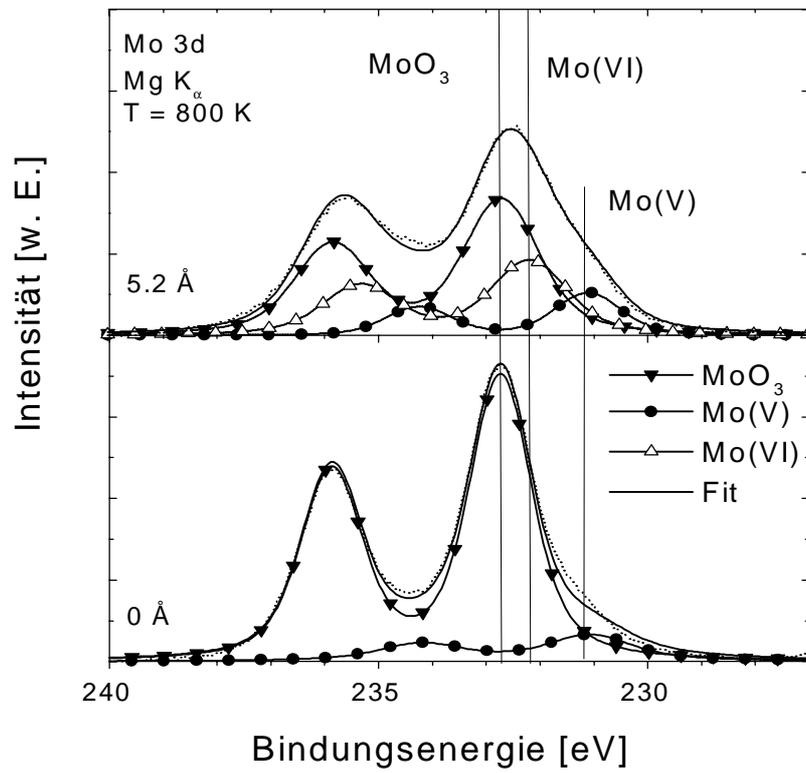


Abb. A.9 Anpassung der Mo 3d-Spektren bei nominellen Co-Belegungen von 0 und 5.2 Å; Mg K<sub>α</sub>-Anregung.

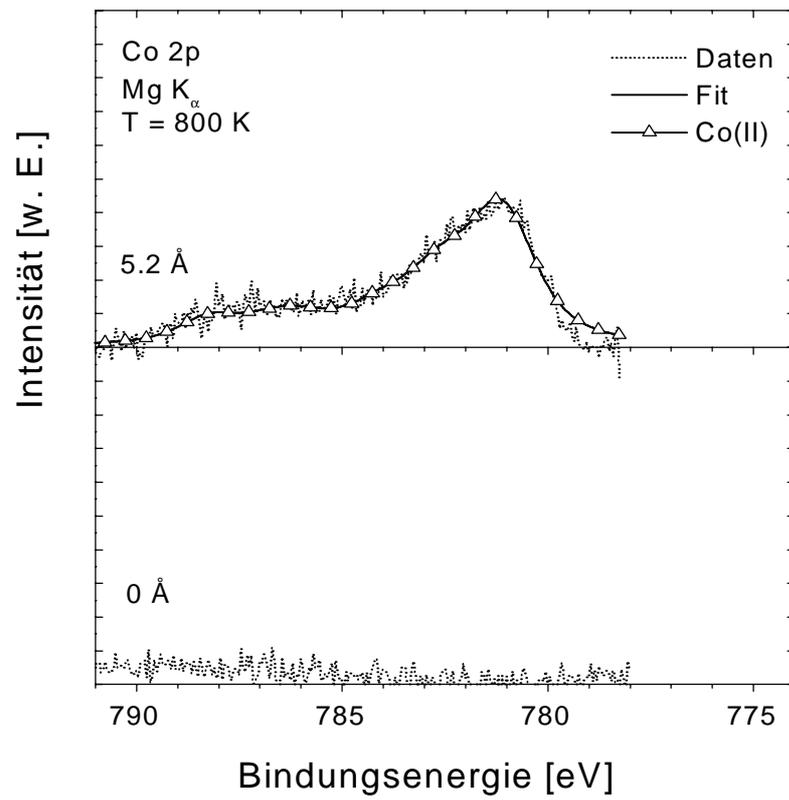


Abb. A.10 Anpassung der Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren bei nominellen Co-Belegungen von 0 und 5.2 Å; Mg K<sub>α</sub>-Anregung.

# Anhang B: Konstruktionspläne der Präparationskammer

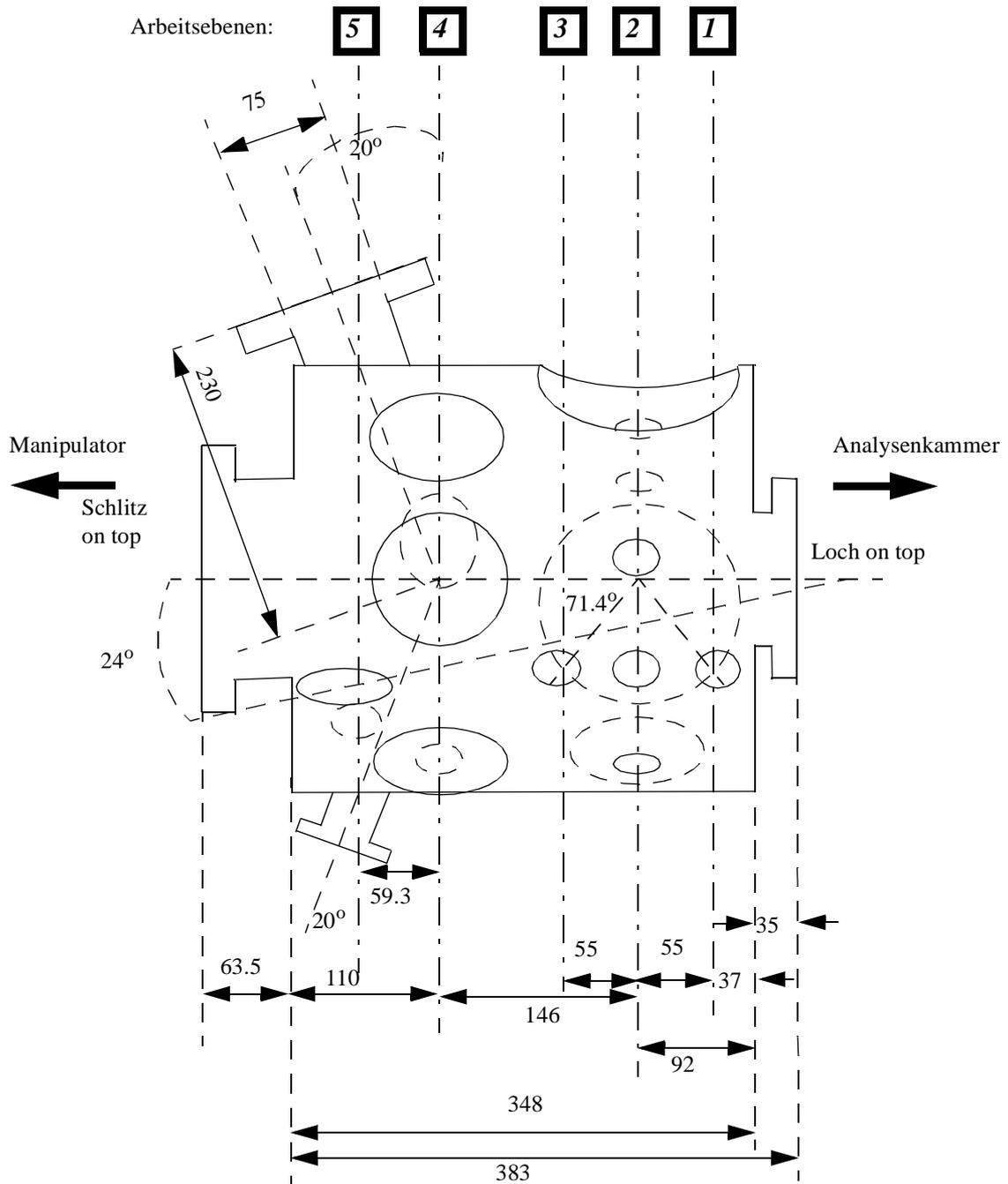
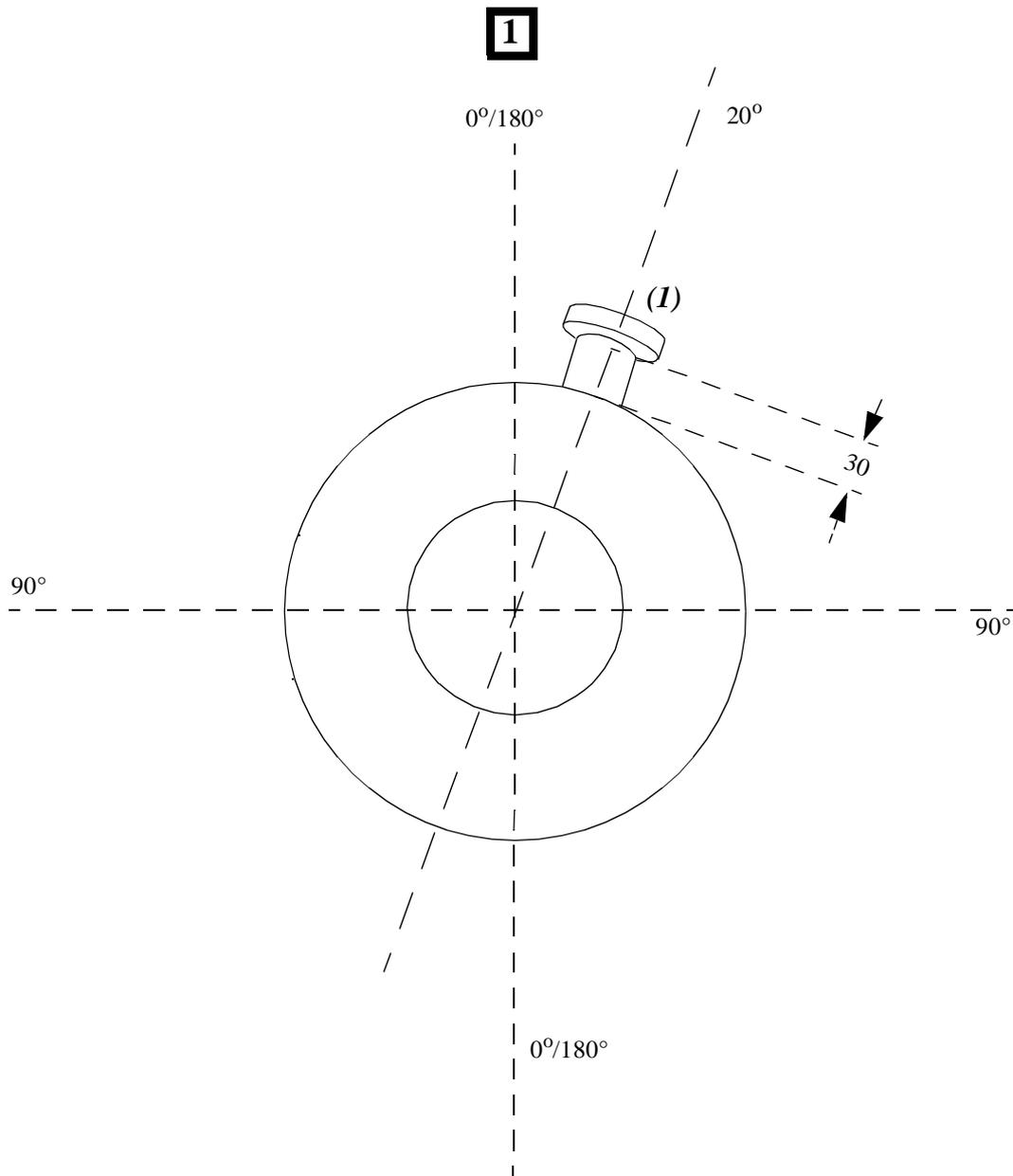
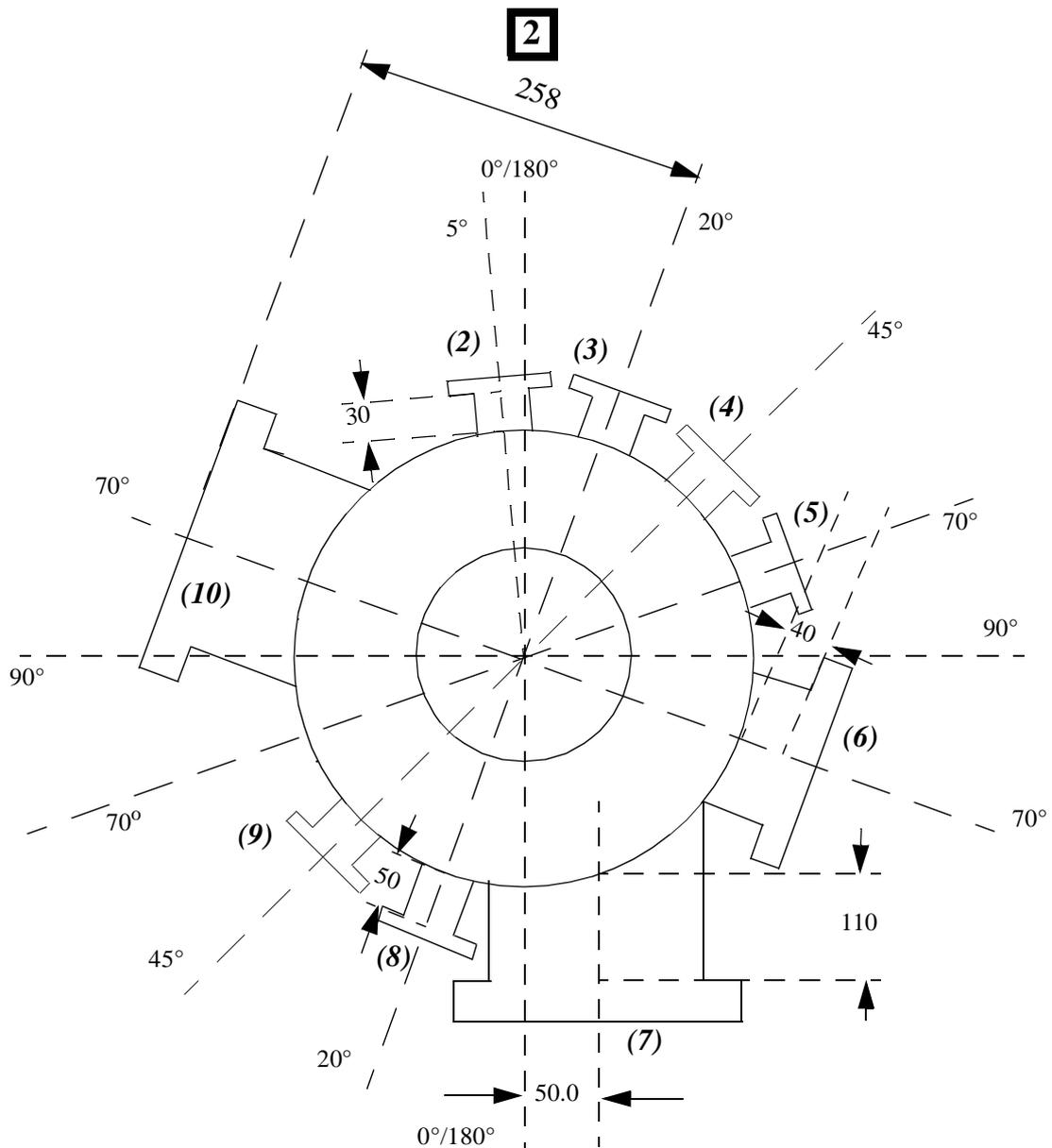


Abb. B.1 Gesamtansicht der Präparationskammer.



- 1: Flansch (CF 38, drehbar), der um 20 Grad zur Vertikalen und um 18.6 Grad bezüglich der 20 Grad-Achse geneigt ist; der Abstand ist die Strecke vom Durchstoßpunkt der Rotationsachse des Rohrs mit der Kammer und der Unterkante des Flansches.

Abb. B.2 Präparationsebene 1.



Der angegebene Abstand ist die Strecke vom Durchstoßpunkt der Rotationsachse des Rohrs mit der Kammer und der Unterkante des Flansches.

2, 4, 5, 9: 38er Flansche; der Abstand beträgt 30 mm, die Orientierung ist der Abbildung zu entnehmen

6: 100er Flansch

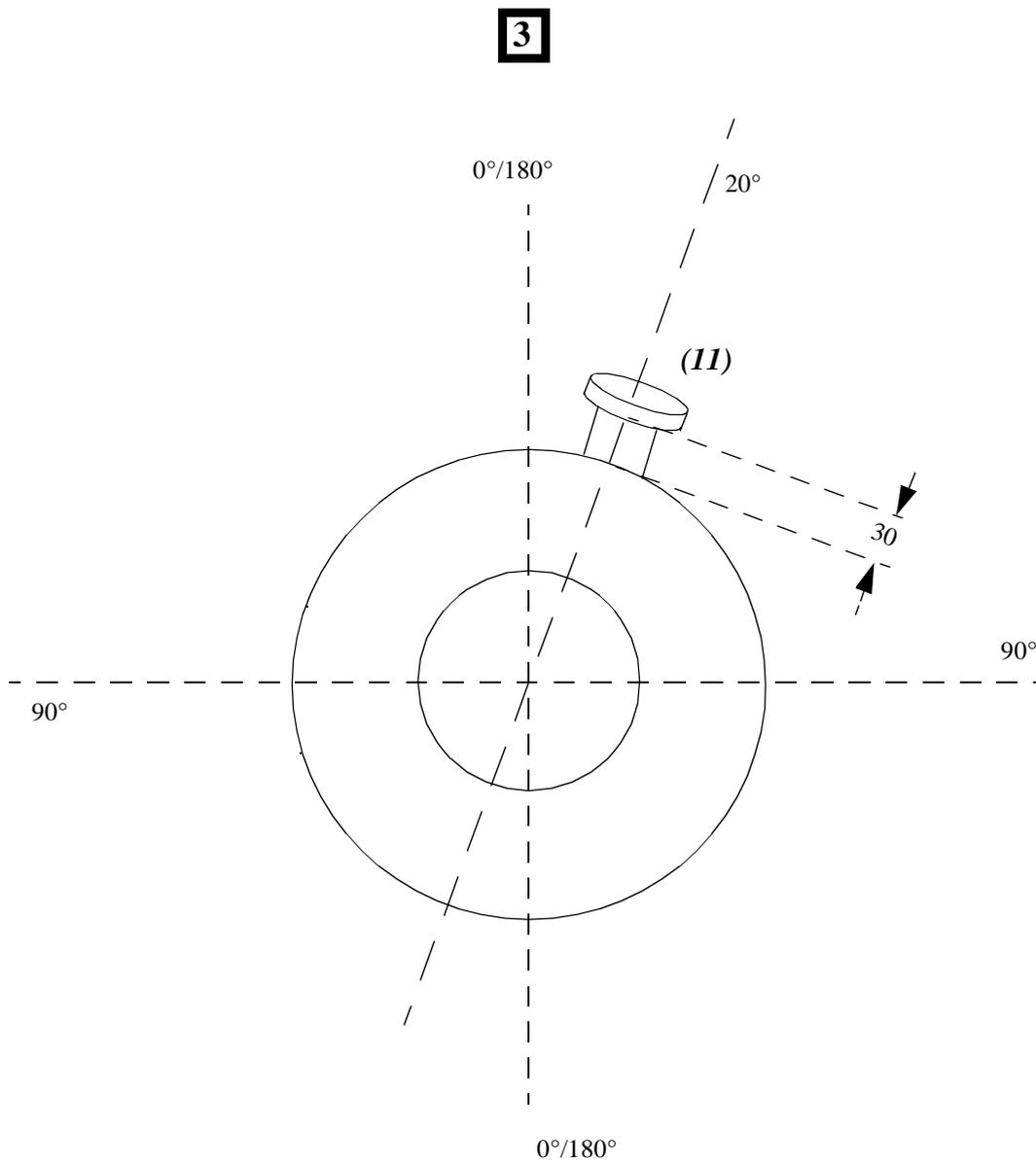
7: 150er Flansch; die Rotationsachse des Rohrs ist parallel zur Vertikalen

8: 38er Flansch; Abstand: 50 mm

10: 150er Flansch; der angegebene Abstand ist vom Zentrum der Kammer bis zur Oberkante des Flansches angegeben

3, 4, 5, 8: drehbar

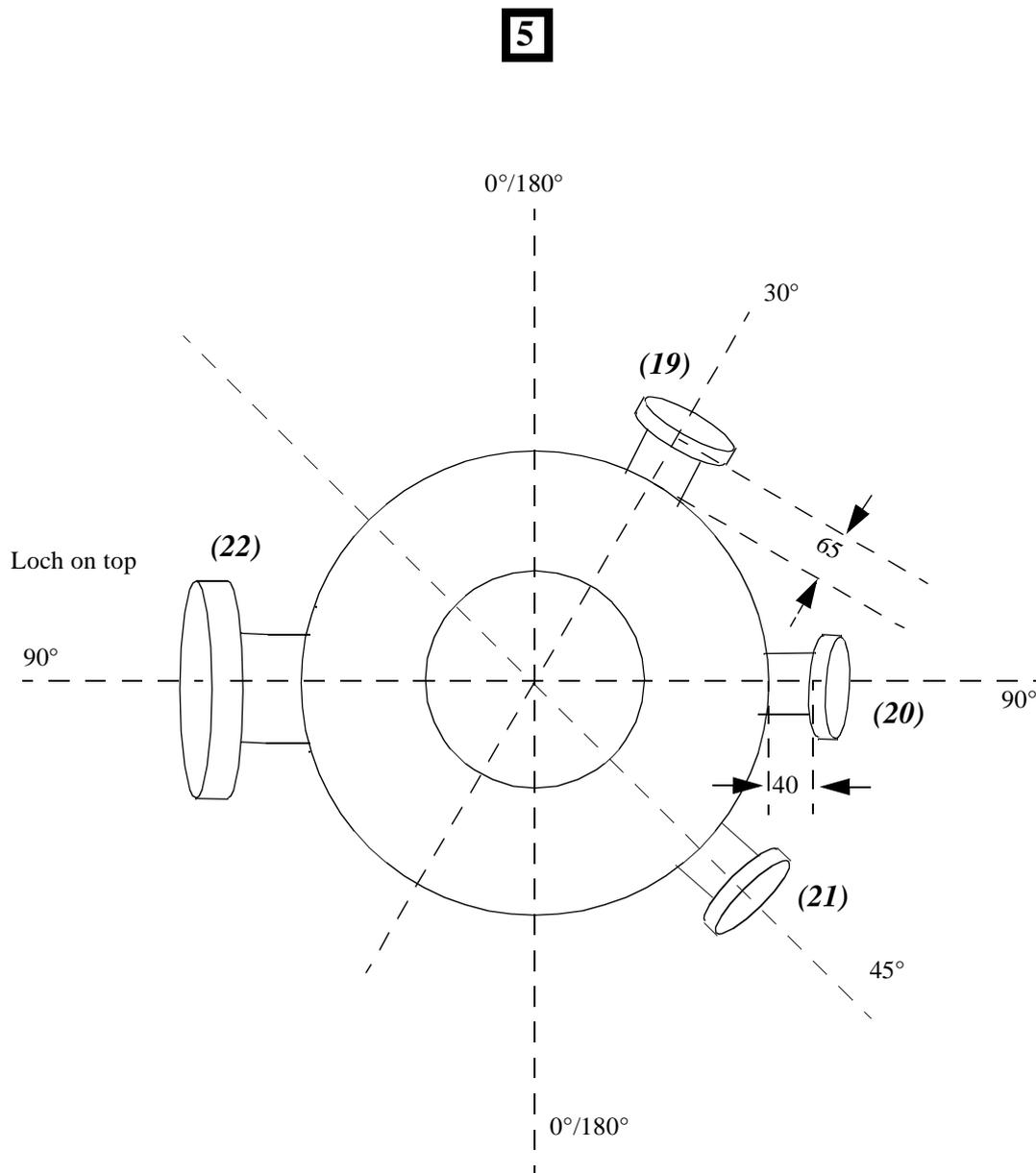
Abb. B.3 Präparationsebene 2.



- 11: 38er Flansch (drehbar), der um 20 Grad zur Vertikalen und um 18.6 Grad bezüglich der 20 Grad-Achse geneigt ist; der angegebene Abstand ist die Strecke vom Durchstoßpunkt der Rotationsachse des Rohrs mit der Kammer und der Unterkante des Flansches.

Abb. B.4 Präparationsebene 3.



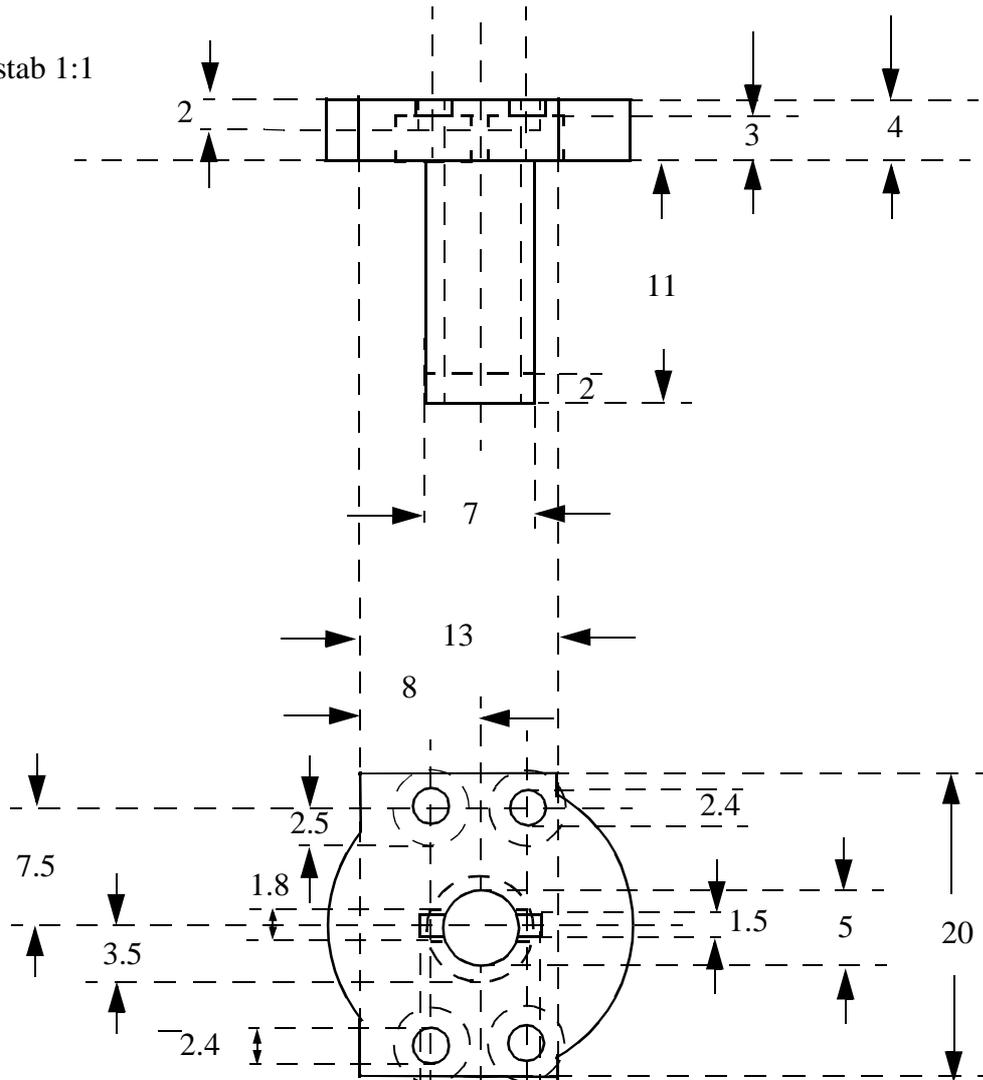


- 19: Flansch (CF 38); die Rotationsachse des Rohrs ist 30 Grad zur Vertikalen und 24 Grad zur Rotationsachse der Kammer geneigt
- 20, 21: Flansch (CF 38); Abstand: 40 mm Rotationsachse des Rohrs ist um 20 Grad gegenüber der jeweiligen Kammernormalen geneigt
- 22: Rohrdurchmesser 75mm (3 Zoll) mit einem Flansch (CF 100); die Rotationsachse des Rohrs ist 20 Grad zur Horizontalen geneigt; Löcher on top

Abb. B.6 Präparationsebene 5.

# Anhang C: Konstruktionspläne des Probenhalters

Material:  
Cu, Maßstab 1:1



Material: Macor

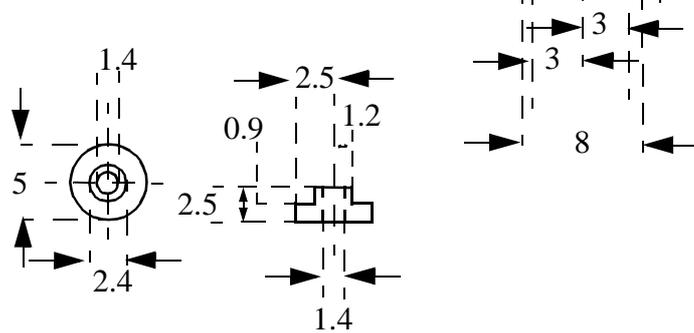


Abb. C.1 Rotationskörper mit Isolierung für die Befestigungsschrauben.

Material: Ta

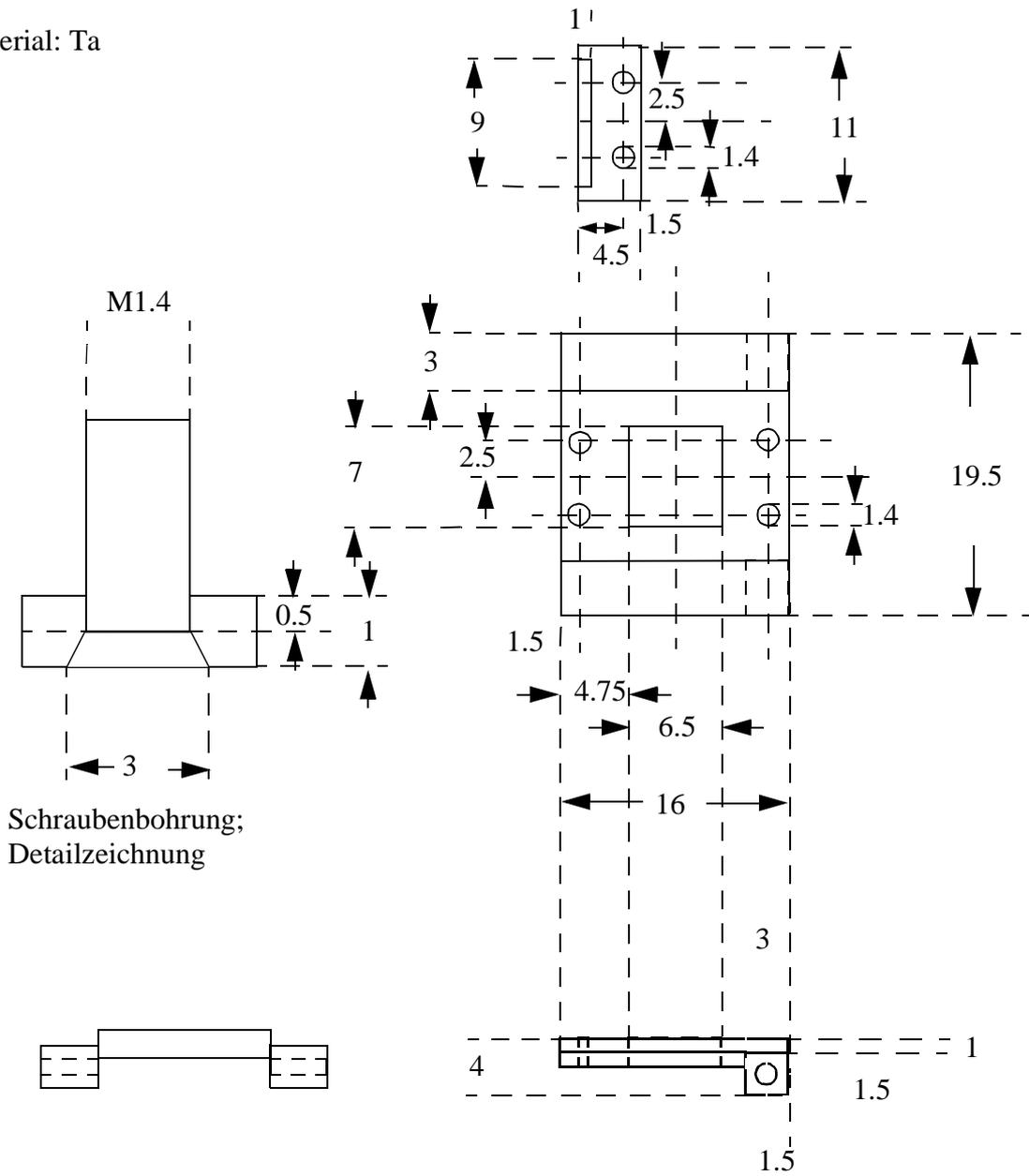
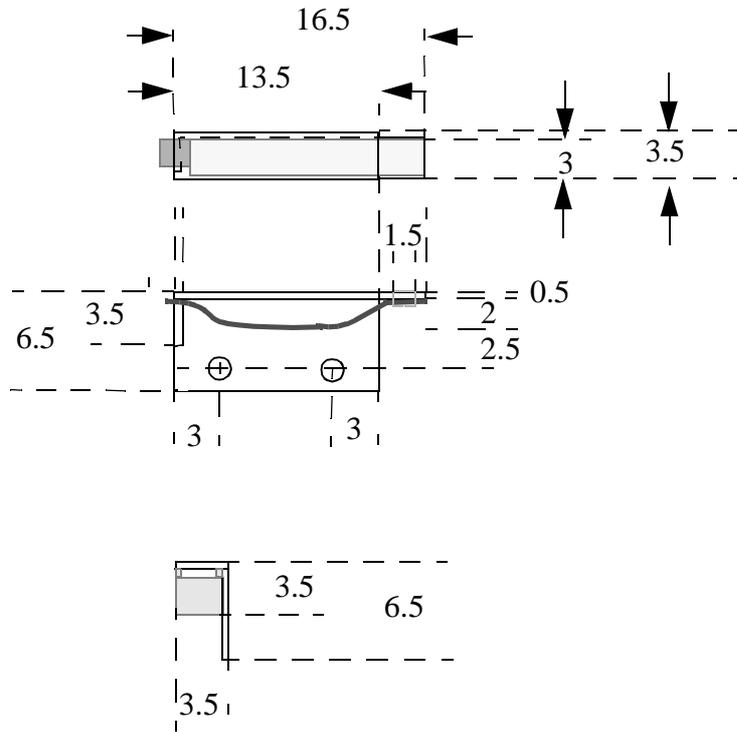


Abb. C.2 Probeteller und Befestigungsklammern; Schrauben mit Bohrung im Detail herausgezeichnet.

Material: Edelstahl



Material: Cu

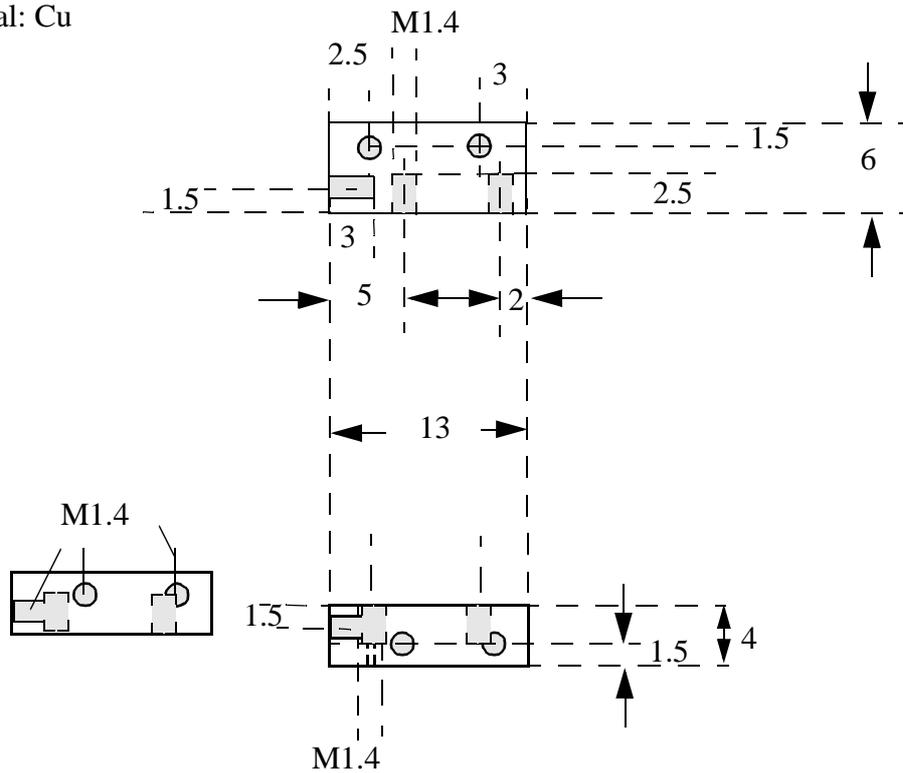
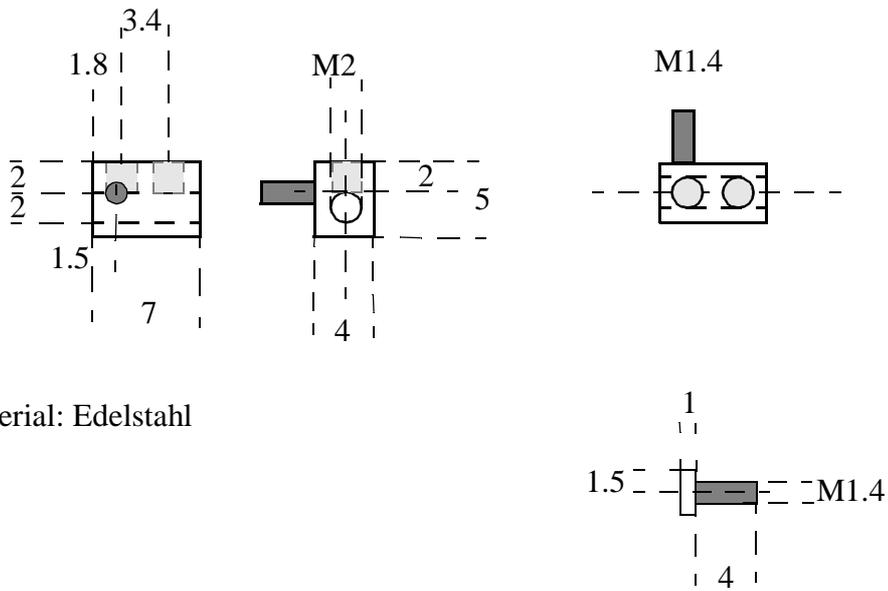


Abb. C.3 Seitenführung mit Feder (oben); Distanzklötze bzw. Auflage des Probentellers (unten).



Material: Edelstahl

Material: Macor

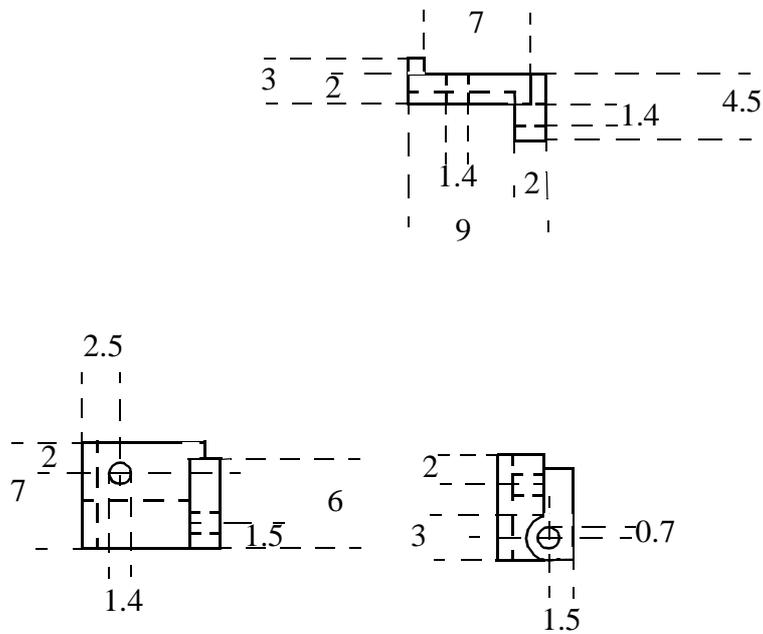
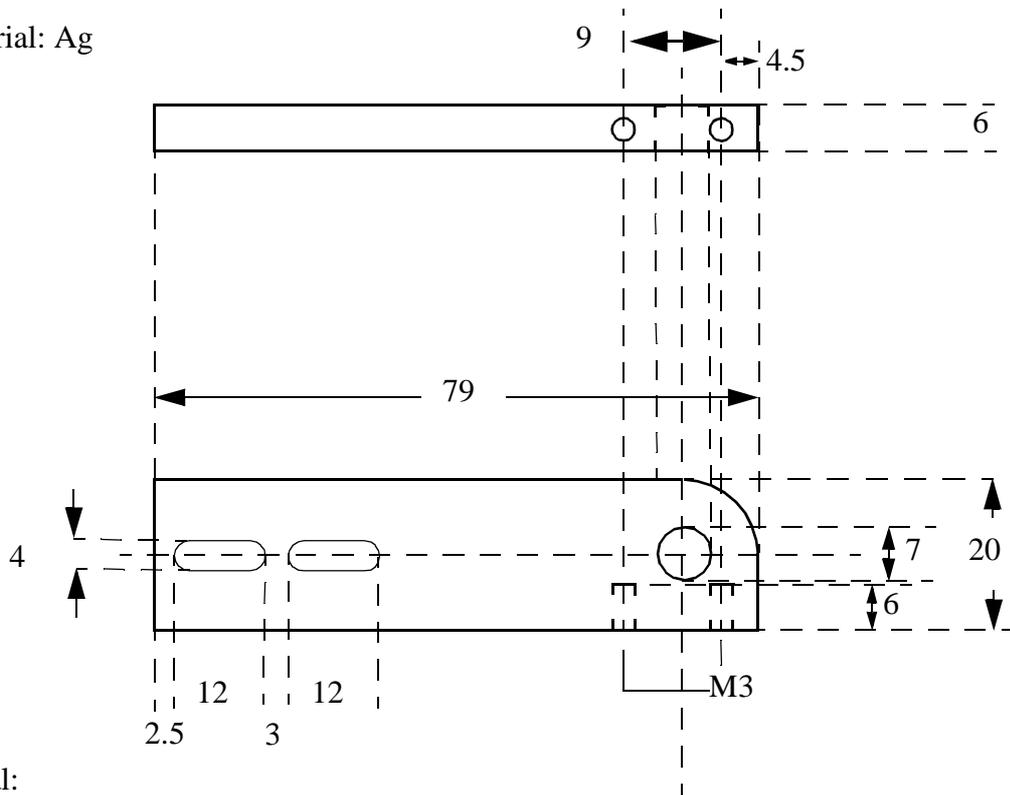


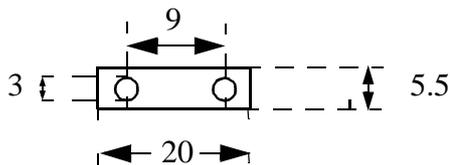
Abb. C.4 Lüsterklemmen für die Elektronenstoßheizung mit Schrauben der Befestigung (oben); Befestigung und Isolierung der Klemmen (unten).

Material: Ag



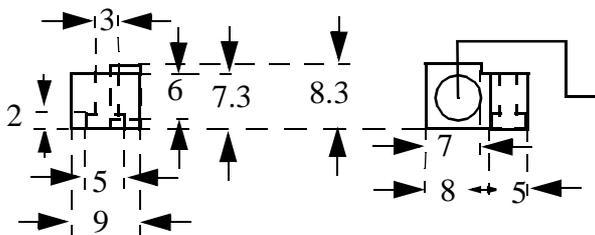
Material:

Edelstahl Blechdicke: 0.1



Material:

Edelstahl



Loch mit eingepresster Cu- Buchse  
Innendurchmesser: 5

Schnecke

(rotationssymmetrisch)

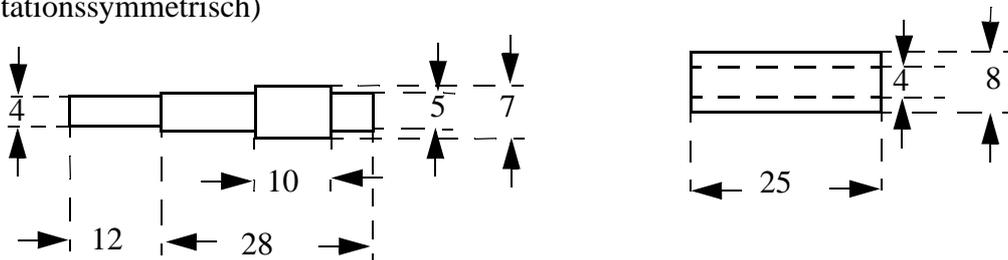


Abb. C.5 Halterung des Rotationskörpers (oben); Schnecke mit Halterung (unten).

Material: Cu

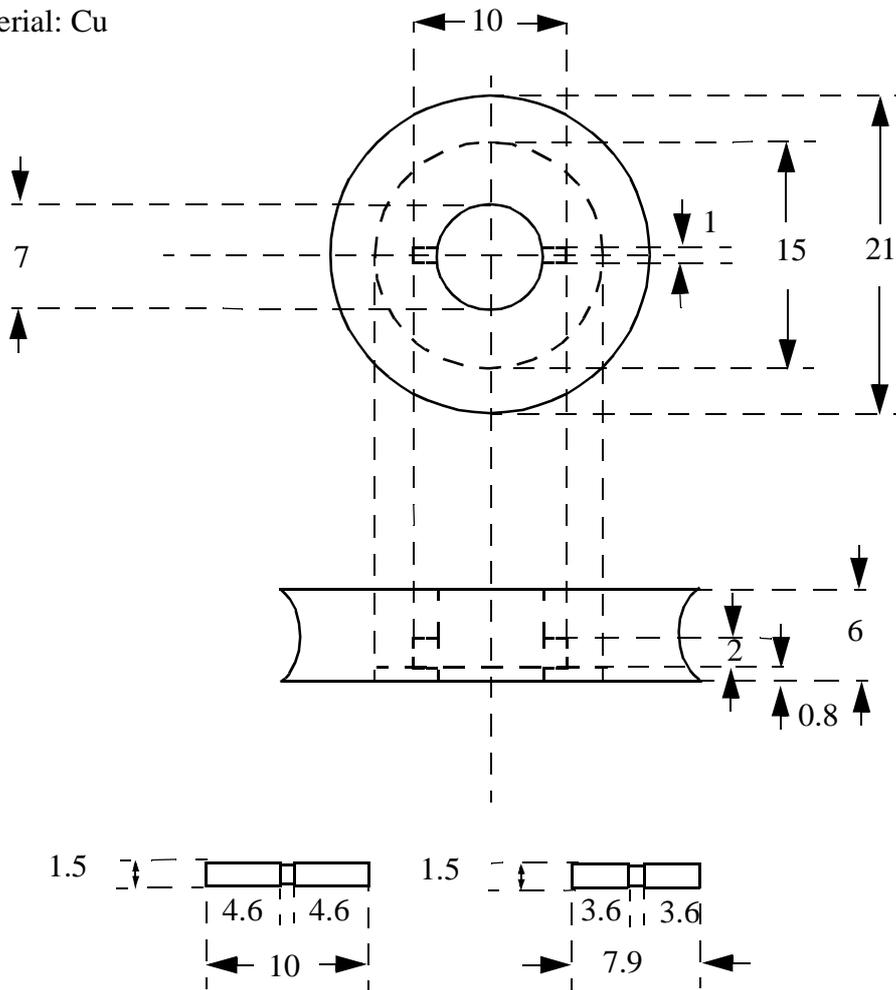


Abb. C.6 Schneckenrad.

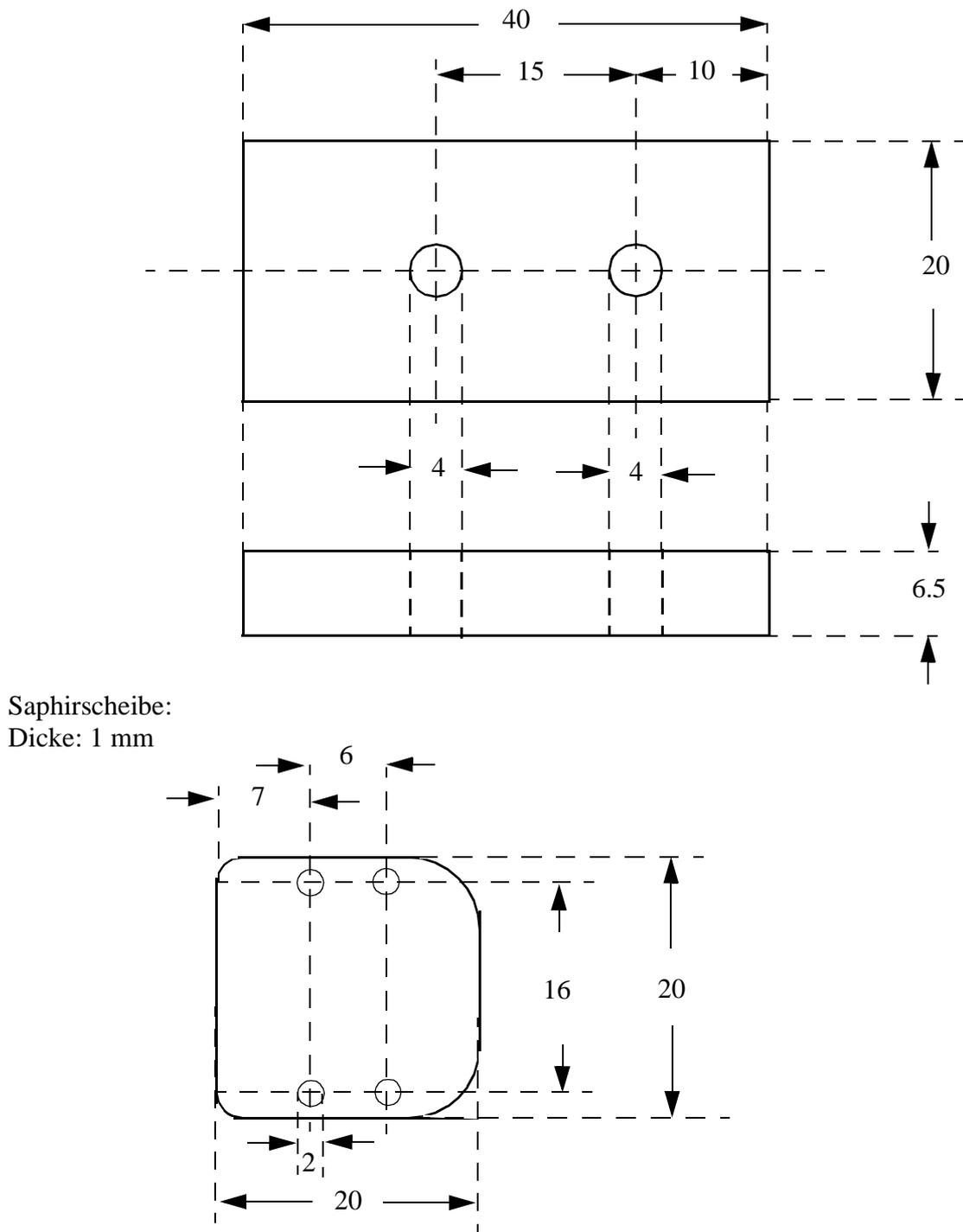


Abb. C.7 Distanzscheibe zur Befestigung des Probehalters an den Kryostaten (oben); Saphirscheibe zur Probenisolierung.



## Literaturverzeichnis

- [1] K. Kochloeffl, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [2] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 3. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim (1988).
- [3] J. Haber, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [4] H. Lüth, Festkörperforschung für die Informationstechnik, FZ Jülich (1990).
- [5] B.Y. Tsauro, M.M. Weeks, R. Trubiano, P.W. Pellegrini, IEEE Electr. Dev. Lett. 9 (1988) 650.
- [6] D. Wörle, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1998).
- [7] K. Rührschopf, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1996).
- [8] W. Sklarek, Untersuchung zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle, Shaker Verlag, Aachen (1999).
- [9] P. Feulner, D. Menzel, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1980) 662.
- [10] A.M. de Jong, J.W. Niemantsverdriet, Surf. Sci. 233 (1990) 355.
- [11] M. Weinelt, Dissertation, Technischen Universität München (1994).
- [12] C. Janowitz, R. Müller, T. Plake, Th. Böker, R. Manzke, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 105 (1999) 43.
- [13] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Springer Verlag (1995).
- [14] D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2. Auflage, Wiley Verlag, New York (1990).
- [15] Bergmann, Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6 Festkörper, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1992).
- [16] C.N. Berglund, Phys. Rev. A 136 (1964) 1030 und 1040.
- [17] L.J. Clarke, Surface Crystallography, Wiley Verlag, New York (1984).
- [18] N. Mårtensson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 75 (1995) 209.
- [19] M. Probst, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1997).
- [20] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, 2. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart (1994).
- [21] M.P. Seah, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- [22] S. Ossicini, J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 387.
- [23] J.C. Riviere, Contemp. Phys. 14 (1973) 513.
- [24] VG Scientific, Technical Document TD8601.
- [25] S. Doniach, M. Sunjic, J. Phys. C, 3 (1970) 285.

- [26] Bronstein-Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Teubner Verlag, Leipzig (1989).
- [27] A. Zunger, Handbook of Crystal Growth, Vol 3b, Elsevier Science B.V. (1994).
- [28] D. M. Wood, J. Vac. Sci. Technol. B10 (1992) 1675.
- [29] E. Riedel, Anorganische Chemie, 2.Auflage, De Gruyter Verlag, Berlin (1990).
- [30] W. Weiß, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1998).
- [31] A. Galtayries, S. Wisniewski, J. Grimblot, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 87 (1997) 31.
- [32] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Molybdän, 8.Auflage, Verlag Chemie, Berlin (1935).
- [33] P. Hou, D. Mecker, H. Wise, J. Catal. 80 (1983) 280.
- [34] D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, Appl. Catal. A: General 134 (1996) 339.
- [35] R. Prins, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [36] Y.L. Leung, P.C. Wong, K.A.R. Michell, K.J. Smith, Appl. Surf. Sci. 136 (1998) 178.
- [37] R. Prins, V.H.J. de Beer, G.A. Somorjai, Catal. Rev. Sci. Eng. 31 (1989) 1.
- [38] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, J. Catal. 15 (1969) 179.
- [39] J.-G. Choi, J.R. Brenner, C.R. Colling, B.G. Demczyk, J.L. Dunning, L.T. Thompson, Catal. Today 15 (1992) 201.
- [40] J.-G. Choi, L.T. Thompson, Appl. Surf. Sci. 93 (1996) 143.
- [41] A. Galtayries, S. Wisniewski, J. Grimblot, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 87 (1997) 31.
- [42] J. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota (1989).
- [43] M. Probst, M. Voß, R. Denecke, L. Viscido, J.M. Heras, D. Borgmann, H.-P. Steinrück, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114-116 (2001) 539.
- [44] N.S. McIntyre, D.D. Johnston, L.L. Coatsworth, R.D. Davidson, Surf. Interface Anal. 15 (1990) 265.
- [45] P. Madakson, J. Appl. Phys. 70 (3) (1991) 1374.
- [46] R. Kleyna, H. Mex, M. Voß, D. Borgmann, L. Viscido, J.M. Heras, Surf. Sci. 433-435 (1999) 723.
- [47] H. von Känel, K.A. Mäder, E. Müller, N.Onda, H. Siringhaus, Phys. Rev. B, 45 (1992) 13807.
- [48] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, Surf. Sci. 164 (1985) 367.
- [49] F. Flores, J. Ortega, R. Pére, Surf. Rev. Lett. 6 (1999) 411.
- [50] J. Ortega, F. Flores, A.L. Yeyati, Phys. Rev. B 58 (1998) 4584.

- [51] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, W. Moritz, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 4731.
- [52] F. Lutz, J. L. Bischoff, L. Kubler, D. Bolmont, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10356.
- [53] C. Calandra, O. Bisi, G. Ottaviani, *Surf. Sci. Rep.* 4 (1985) 271.
- [54] G. Rossi, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 1.
- [55] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw Hill, New York (1953).
- [56] J. Kudrnovsky, N. E. Christensen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 5924.
- [57] T. Jarlborg, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 11106.
- [58] L.F. Mattheiss, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13114.
- [59] C. Pirri, M. H. Tuilier, P. Wetzel, S. Hong, D. Bolmont, G. Gewinner, R. Cortès, O. Heckmann, H. von Känel, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 2302.
- [60] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 7148.
- [61] N. Onda, H. Sirringhaus, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, S. Zehnder, H. von Känel, *Appl. Surf. Sci.* 73 (1993) 124.
- [62] N. Onda, J. Henz, E. Müller, K. A. Mäder, H. von Känel, *Appl. Surf. Sci.* 56-58 (1992) 421.
- [63] E.G. Michel, *Appl. Surf. Sci.* 117/118 (1997) 294.
- [64] J. Alvarez, A. L. Vázquez de Parga, J. J. Hinarejos, J. de la Figuera, E. G. Michel, C. Ocal, R. Miranda, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 16048.
- [65] W. Weiß, *Surf. Sci.* 377-379 (1997) 861.
- [66] H.C. Swart, G. L. P. Berning, *Appl. Surf. Sci.* 78 (1994) 77.
- [67] S. Luby, G. Leggieri, A. Luches, M. Jergel, G. Majni, E. Majkova, M. Ozvold, *Thin Solid Films*, 245 (1994) 55.
- [68] G. Wedler, D. Borgmann, K. Rührschopf, *Surf. Sci.* 374 (1997) 269.
- [69] Gmelin, *Iridium* 8.Auflage, Verlag Chemie, Berlin (1939).
- [70] Gmelin, *Iridium Ergänzungsband*, 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1978).
- [71] R. Kurt, W. Pitschke, A. Heinrich, J. Schumann, J. Thomas, K. Wetzig, A. Burkov, *Thin Solid Films* 310 (1997) 8.
- [72] I. Engström, T. Lindsten, E. Zdansky, *Acta Chem. Scand.* A41 (1987) 237.
- [73] C.E. Allevato, C.B. Vining, *J. Alloys Compounds*, 200 (1993) 99.
- [74] S. Petersson, J. Baglin, W. Hammer, F. D'Heurle, T.S. Kuan, I. Ohdomari, J. de Sousa Pires, P. Tove, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 3357.
- [75] S. Petersson, J.A. Reimer, M.H. Brodsky, D.R. Campell, F. d'Heurle, B. Karlsson, P.A. Tove, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 3342.
- [76] V. Demuth, H.P. Strunk, D. Wörle, C. Kumpf, E. Burkel, M. Schulz, *Appl. Phys. A* 68

- (1999) 451.
- [77] C. Ballesteros, T. Rodriguez, J. Jimenez-Leube, M. Clement, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5173.
- [78] J.J. Yeh, *At. Data Nucl. Data Tables* 32 (1985) 1.
- [79] S. Tanuma, *Surf. Interface Anal.* 11 (1988) 577.
- [80] F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 11134.
- [81] F.J. Himpsel, *Appl. Phys. A* 38 (1985) 205.
- [82] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* 70 (2002) 1.
- [83] S. Vandre, A. Santoni, A. Goldoni, V.R. Dhanak, M. Sancrotti, *Surf. Sci.* 377 (1997) 283.
- [84] G. Le Lay, A. Cricenti, C. Ottaviani, C. Hakansson, P. Perfetti, K.C. Prince, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 88 (1998) 711.
- [85] W. Speier, E. v. Leuken, J.C. Fuggle, D.D. Sarma, L. Kumar, B. Dauth, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 6008.
- [86] M. Pessa, P. Heimann, H. Neddermeyer, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 3488.
- [87] S. Hüfner, G.K. Wertheim, *Phys. Lett. A* 47 (1974) 349.
- [88] M. Strass, private Mitteilung
- [89] J.J. Hinarejos, G.R. Castro, P. Segovia, J. Alvarez, E.G. Michel, R. Miranda, A. Rodríguez-Marco, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, F. Ynduráin, S. H. Yang, P. Ordejón, J.B. Adams, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 16065.
- [90] H.-P. Steinrück, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 6465.
- [91] M. Weinelt, W. Huber, P. Zebisch, H.-P. Steinrück, B. Reichert, U. Birkenheuer, N. Rösch, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1675.
- [92] M. Probst, R. Denecke, C. Whelan, M. Kinne, D. Borgmann, H.-P. Steinrück, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 744.
- [93] D. Wörle, *Appl. Phys. A* 66 (1998) 629.
- [94] U. Hörmann, T. Remmele, C. Schür, M. Albrecht, H.P. Strunk, H. Grünleitner, M. Schulz, *Solid State Phenom.* 80-81 (2001) 101.
- [95] T.-W. Pi, C.-P. Cheng, I.-H. Hong, *Surf. Sci.* 418 (1998) 113.
- [96] M. Wittmer, P. Oelhafen, K.N. Tu, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 5391.
- [97] J.C. Fuggle, N. Mårtensson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 21 (1980) 275.
- [98] P. Koke, A. Goldmann, W. Mönch, G. Wolfgarten, J. Pollmann, *Surf. Sci.* 152/153 (1985) 1001.
- [99] J.M. Gallego, J. M. García, J. Alvarez, R. Miranda, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 13339.
- [100] S. Obeidi, N.A. Stolwijk, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 113201.
- [101] J.F. van derVeen, F.J. Himpsel, D.E. Eastman, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 4226.

- 
- [102] P. Morgen, U. Höfer, W. Wurth, E. Umbach, Phys. Rev. B 39 (1989) 3720.
- [103] Y. Miyamoto, A. Oshiyama, Phys. Rev. B 41 (1990) 12680.
- [104] U. Höfer, P. Morgen, W. Wurth, E. Umbach, Phys. Rev. B 40 (1989) 1130.
- [105] A. Rodriguez, Nucl. Instrum. Methodes Phys. Res. B 161-163 (2000) 663.
- [106] K. Heinz, W. Weiss, U. Starke, G. Rangelov, G. R. Castro, Th. Fauster, Surf. Sci. 347 (1996) 117.
- [107] U. Starke, W. Weiss, K. Heinz, G. Rangelov, Th. Fauster, G. R. Castro, Surf. Sci. 352 (1996) 89.