

**Wachstumsuntersuchungen an
MnBi-Schichten auf Si(111) mittels
RHEED und Augerelektronenspektroskopie**



**Diplomarbeit
vorgelegt am
Institut für Experimentalphysik der
Freien Universität Berlin**

**von
Georgios Ctistis**

Berlin, im Januar 2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Molekularstrahlepitaxie und Kristallwachstum.....	3
2.2 Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED).....	6
2.3 Augerelektronenspektroskopie (AES).....	12
2.4 Magnetooptische Effekte.....	20
2.5 Low-Energy Electron Diffraction (LEED).....	22
3 Experimenteller Aufbau	23
3.1 MBE-Anlage.....	23
3.2 Probenpräparation.....	27
3.3 Kalibrierungen.....	28
3.3.1 Schwingquarzkalibrierung.....	28
3.3.2 Kalibrierung der RHEED-Kamera.....	28
4 Experimentelle Ergebnisse	30
4.1 Oberflächenrekonstruktionen von Si(111).....	30
4.2 Bismut auf Si(111).....	32
4.2.1 Bismut auf Si(111)-7x7.....	32
4.2.2 Herstellung der Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°: Bi-Überstruktur.....	35
4.2.3 Bi/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°: Bi.....	37
4.3 Mangan auf Si(111).....	41
4.3.1 Mn/Si(111)-7x7.....	42
4.3.2 Mn/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30°:Bi.....	51
4.4 MnBi auf Si(111).....	58
4.4.1 Eigenschaften der Verbindung MnBi.....	58
4.4.2 Erste Versuche des MnBi-Wachstums.....	60
4.4.3 MnBi-Wachstum als „digital alloy“.....	64
5 Zusammenfassung und Ausblick	73
Literaturverzeichnis	75

1 Einleitung

Die magnetischen Eigenschaften einiger Materialien faszinieren seit Ihrer erstmaligen Beschreibung in der Antike die Menschen. Die durch die Wissenschaftler durchgeführten Untersuchungen zum Verständnis des Magnetismus führten auch zur Entdeckung der magnetooptischen Effekte, bei denen Licht mit der magnetischen Materie wechselwirkt. Zu ihrer Erklärung mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen, Ende des 19. Jahrhunderts, kam noch, mit Aufkommen der Quantentheorie, die mikroskopische Erklärung der Entstehung des Magnetismus hinzu.

Nach dem die klassischen magnetooptischen Effekte, wie Faraday- und Kerr-Effekt als Charakterisierungsmethoden für Materialien fast in Vergessenheit gerieten, erleben sie seit Mitte des 20. Jahrhunderts einen erneuten Aufschwung. Zum einen wird dieser Aufschwung durch die Entdeckung neuer starker Lichtquellen, z.B. LASER, getragen, zum Anderen durch die Notwendigkeiten einer modernen Informationsgesellschaft, in der die magnetooptischen Effekte zur optischen Signalübertragung wie auch zur Datenspeicherung genutzt werden.

Damit ein Stoff für die magnetische Datenspeicherung in Frage kommt, muß er mehrere Eigenschaften besitzen. Seine Magnetisierung sollte idealerweise senkrecht zur Probenoberfläche stehen, um möglichst große Speicherdichten zu erreichen. Außerdem sollte er mit möglichst kleinen und stabilen Domänen herstellbar sein und nach Möglichkeit sehr wenig Anisotropien aufgrund seiner Kristallstruktur aufweisen. Da das Schreiben thermomagnetisch geschieht, müßte der Temperaturverlauf des Koerzitivfeldes geeignet sein, das heißt es sollte keine hohe Schalttemperatur zur Ummagnetisierung erforderlich sein, jedoch muß H_C groß genug sein, um nicht durch äußere Felder beeinflußt zu werden.

Als letztes muß das Material noch eine große Stabilität gegenüber Korrosion und Phasenumwandlung aufweisen, da sonst ein Verlust der gespeicherten Information eintreten kann. Die Suche nach solchen Verbindungen gestaltet sich schwierig, da keine alle Punkte befriedigen kann. Es stellt sich jedoch heraus, daß manche manganhaltigen Verbindungen viele der benötigte Eigenschaften aufweisen. Insbesondere MnBi, dessen magnetische Vorzugsrichtung senkrecht zur Probenoberfläche steht, scheint ein geeigneter Kandidat zu sein. Die bisherigen Herstellungen auf verschiedenen Substraten liefern eine polykristalline Struktur.

In der vorliegenden Arbeit sollte erstmals MnBi auf Si (111) mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie aufgedampft und mittels RHEED, LEED und AES charakterisiert werden. Ziel war es, epitaktische ferromagnetische Schichten herzustellen, die für die obengenannten Anwendungen aufgrund ihrer geordneten Struktur von Vorteil wären. Da die Herstellung der MnBi-Schichten lagenweise erfolgte,

mußten vorher die Wachstumscharakteristika der Einzelelemente auf dem Substrat untersucht werden. Die durchgeführten Experimente gliedern sich dementsprechend. Zuerst wurde das Wachstum von Bismut auf den Substraten Si(111)-7x7 und Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Bi untersucht. Es schloß sich die Charakterisierung auch im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften mittels polarem Kerr-Effekt von Manganfilmen an, die auf die beiden Unterlagen aufgedampft wurden. Zum Schluß folgte dann das Wachstum von MnBi, das zuerst in abwechselnden Schichten von 5 Å Dicke und dann monolagenweise durchgeführt wurde. Auch sie wurden hinsichtlich ihrer Magnetisierung in das Kerr-Spektrometer gehalten.

2 Grundlagen

2.1 Molekularstrahlepitaxie und Kristallwachstum

Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) ermöglichte seit Ende der 60er Jahre, Schichten im Ultrahochvakuum (UHV) herzustellen. Ist dabei das verwendete Substrat einkristallin und stimmen die Gitterkonstanten vom Substrat und dem aufgedampften Material überein, so lassen sich epitaktisch einkristalline Schichten und auch Schichtsysteme aus mehreren Materialien herstellen. Das zu verdampfende Material wird dabei aus einer Effusionszelle oder einem Elektronenstrahlverdampfer evaporiert. Dabei treffen die Moleküle mit einer kinetischen Energie, die die Temperaturverteilung des Verdampfers widerspiegelt, auf die Substratoberfläche auf. Durch das UHV haben die Moleküle eine sehr große freie Weglänge gemäß:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot n \cdot d^2} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit $n = \frac{p}{k_B \cdot T}$,

so daß sie ungestört bis zur Probe gelangen können. Außerdem arbeitet man weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt, so daß das Wachstum allein durch kinetische Oberflächenprozesse bestimmt wird.

Die Präparationsmethode läßt es zu, daß man das Kristallwachstum in situ mittels RHEED charakterisieren und analysieren kann. Durch das Arbeiten im UHV ist auch eine chemische Oberflächenanalyse mit Hilfe von AES möglich, so daß die meisten auf der Oberfläche stattfindenden Prozesse beim Wachstum beobachtet werden können.

Treffen Moleküle auf eine einkristalline, orientierte Oberfläche auf, so spielen sich eine Vielzahl von atomaren Prozessen ab, die in Abbildung 2.1 dargestellt sind:

1. Adsorption von Molekülen auf der Oberfläche.
2. Diffusion und Dissoziation.
3. Einbau der Moleküle in das Kristallgitter.
4. Thermische Desorption von Atome und Moleküle von der Oberfläche.

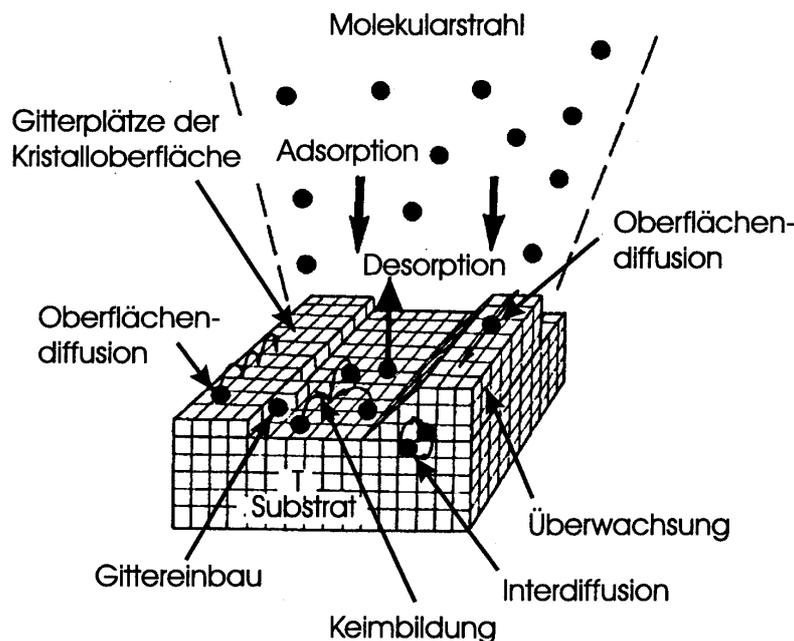


Abbildung 2.1: Die Abbildung zeigt schematisch alle möglichen Prozesse, die auf einer Probenoberfläche während des Wachstums stattfinden können [1].

Quantitativ können diese Prozesse durch die Temperaturen vom Substrat, den auftreffenden Molekülen und den desorbierten Molekülen zusammengefaßt werden, da die kinetische Energie letzterer durch ihre Temperatur bestimmt ist.

Man erhält den sogenannten Anpassungskoeffizienten:

$$a = \frac{T_Q - T_D}{T_Q - T_S} \quad (\text{Gl. 2})$$

wobei T_Q = Quelltemperatur

T_D = Temperaturäquivalent der Energie von der Oberfläche desorbierter Moleküle

T_S = Substrattemperatur

Von ihm ist der sogenannte Haftkoeffizient s zu unterscheiden, der das Verhältnis zwischen der Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Atome bzw. Moleküle zur Gesamtzahl der auftreffenden Atome bzw. Moleküle angibt und in den meisten Fällen kleiner als eins ist.

Für das Kristallwachstum und die Epitaxie hat die Oberflächendiffusion einen großen Einfluß, da sie neben der Keimbildung die Anlagerung weiterer Atome fördert. Die sich dabei ergebende freie Weglänge, Diffusionslänge, hängt stark von der Oberflächenrauigkeit, sowie von der Energiedifferenz zwischen Adsorption und Diffusion ab.

Man erhält:

$$\lambda_{diff} = a \cdot \sqrt{2} \cdot e^{\frac{E_{ad} - E_{diff}}{2 \cdot k_B \cdot T_s}} \quad (\text{Gl. 3})$$

mit a = Gitterkonstanten

wobei, da $E_{ad} > E_{diff}$ gilt, bei steigender Substrattemperatur die Diffusionslänge abnimmt, was mit der höheren Desorption einhergeht.

Bildet sich nun eine kristalline Schicht aus, so kann man drei Wachstumsmodi in Abb. 2.2 unterscheiden.

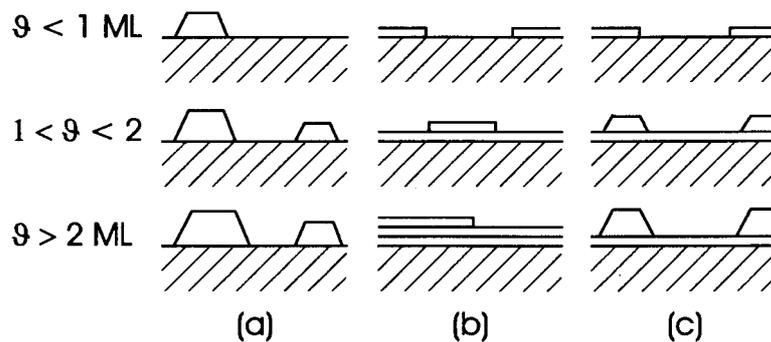


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der möglichen Wachstumsmoden.

- a) Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum)*
- b) Frank-van der Merwe-Wachstum (Lagenwachstum)*
- c) Stranski-Krastanov-Wachstum (gemischtes Lagen-Inselwachstum)[2].*

Beim Inselwachstum (Abb. 2.2 a) oder Volmer-Weber-Wachstum bilden sich kleine Cluster auf der Substratoberfläche aus und wachsen dann inselförmig hoch. Der Grund dafür ist eine stärkere Bindung der Moleküle untereinander als zum Substrat. Bei Metallen, die auf Isolatoren aufwachsen, stellt sich diese Art des Wachstums ein.

Beim Schicht- oder Frank-van der Merwe-Wachstum (Abb. 2.2 b) ist die Situation umgekehrt. Die Bindung der auftreffenden Atome bzw. Moleküle an das Substrat ist größer als untereinander. Dadurch bildet sich zuerst eine komplette Monolage auf dem Substrat aus, ehe eine neue Lage, schwächer gebunden, darauf aufwächst. In dieser Mode wachsen vorwiegend Metall-Metall und Halbleiter-Halbleiter-Systeme auf.

Das Stranski-Krastanov-Wachstum (Abb. 2.2 c) bildet eine Zwischenmode. Nachdem die ersten Lagen geschlossen wachsen, ist ein weiteres Lagenwachstum energetisch ungünstig, so daß sich Inseln auszubilden beginnen. Die Gründe, die dazu führen, sind jegliche Störungen der monoton abnehmenden Bindungsenergie beim Lagenwachstum.

2.2 Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED)

Das RHEED hat sich in den letzten drei Jahrzehnten neben dem LEED zu einer Standardmethode zur Analyse von Oberflächenstrukturen entwickelt, da durch seine Geometrie die Beobachtung während des Wachstums in situ und störungsfrei erfolgen kann.

Beim RHEED arbeitet man, wie der Name es schon ausdrückt, mit der Beugung hochenergetischer Elektronen (zwischen 10keV und 50keV) unter streifendem Einfall auf die Probe (Abb.2.3). Damit nutzt man aus, daß der Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche in der gleichen Größenordnung wie beim LEED ist und somit die Methode ebenfalls sehr oberflächensensitiv ist.

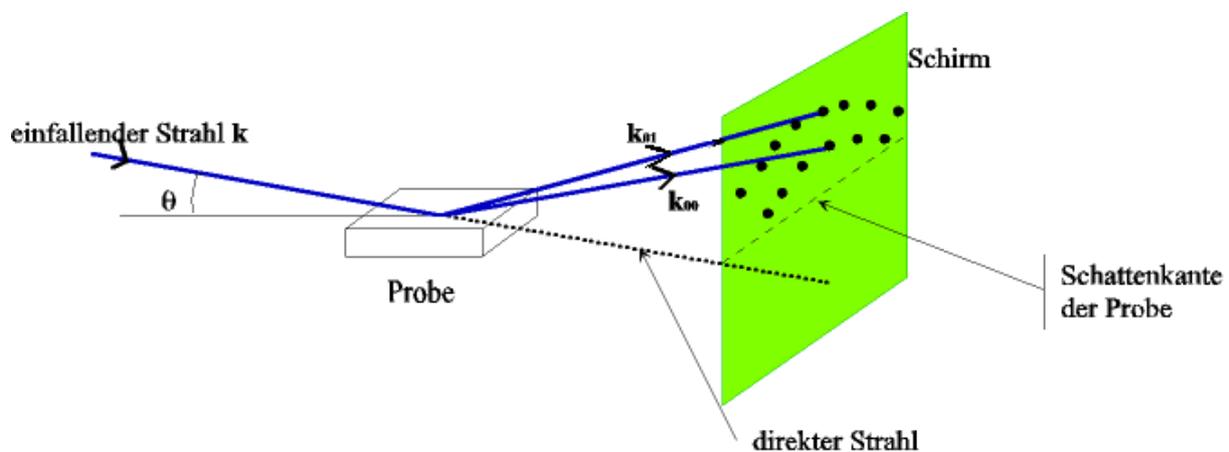


Abbildung 2.3: Die Abbildung zeigt die prinzipielle RHEED-Geometrie, bei der der einfallende Strahl von der Probenoberfläche reflektiert wird.

Das beobachtete Beugungsbild läßt sich über die elastische Streuung der Elektronen am Gitter erklären. Geht man von der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung aus

$$[\nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \mathbf{k}_0^2] \cdot \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{Gl. 4})$$

mit \mathbf{k}_0 dem einfallenden Wellenvektor und $U(\mathbf{r}) = \frac{2me}{\hbar^2} \cdot V(\mathbf{r})$ dem Potential des Kristalls, so erhält man in der Bornschen Näherung für die Wellenfunktion den Ausdruck:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot U(\mathbf{r}') \cdot \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{Gl. 5})$$

wobei der erste Term die einfallende ebene Welle und das Integral die gestreute Welle wiedergeben. Eine Green-Funktion, die die Gleichung löst, ist:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{i\mathbf{k}_0 \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{Gl. 6})$$

Betrachtet man sich nun die gestreute Welle in der kinematischen Näherung, so ergibt sich ihre Amplitude in der gestreuten Richtung \mathbf{k}' zu:

$$F(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) = \frac{1}{4\pi} \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{Gl. 7})$$

Zerlegt man nun das Potential in seine Fourierkomponenten, erhält man

$$u_i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) = \int \varphi_i(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{Gl. 8})$$

Mit $V(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ ergibt sich dann für die Streuamplitude folgender Ausdruck:

$$F(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) = \frac{me}{2\pi\hbar^2} \sum_i u_i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_i} \quad (\text{Gl. 9})$$

Die auf dem Fluoreszenzschirm beobachtete Intensität ist nun das Betragsquadrat dieses Ausdrucks

$$I = |F|^2 \propto \left| \sum_i u_i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) \right|^2 \left| \sum_i e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (\text{Gl. 10})$$

Der erste Term gibt den sogenannten Strukturfaktor, der das Streuverhalten jedes einzelnen Atoms berücksichtigt, an. Der zweite Term gibt den Gitterfaktor an. Der Ausdruck $\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K}$ ist der Streuvektor. Der Gitterfaktor enthält nur die Anordnung identischer Einheiten, so daß sich die Summation leicht berechnen läßt. Drückt man dabei den Ortsvektor \mathbf{r}_i durch eine Linearkombination der Oberflächengittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 aus, so erhält man für den Gitterfaktor:

$$\left| \sum_i e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 = \frac{\sin^2 \frac{M_1 \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1}{2}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{M_2 \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2}{2}}{\sin^2 \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2}{2}} \quad (\text{Gl. 11})$$

wobei M_1 und M_2 ganze Zahlen sind.

Diese Funktion gibt auch die Intensitätsverteilung bei einem Strichgitter an. Man weiß, daß die Nullstellen des Nenners die Orte der erlaubten Reflexe bestimmen. Es ergeben sich die aus dem Dreidimensionalen bekannten Laue-Gleichungen, hier für den zweidimensionalen Fall:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h_1 \quad \text{und} \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi h_2, \quad (\text{Gl. 12})$$

wobei der Streuvektor auch als Linearkombination der reziproken Gittervektoren geschrieben werden kann: $\mathbf{K} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2$, und das reziproke Gitter in zwei Dimensionen durch die Bedingungsgleichung $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ definiert ist.

Durch die Periodizität parallel zur Oberfläche ist der Streuvektor für diese Richtungen auf ganzzahlige Werte beschränkt, während er senkrecht zur Oberfläche jeden beliebigen Wert aufgrund der fehlenden Periodizität annehmen kann. Das reziproke Gitter einer periodischen

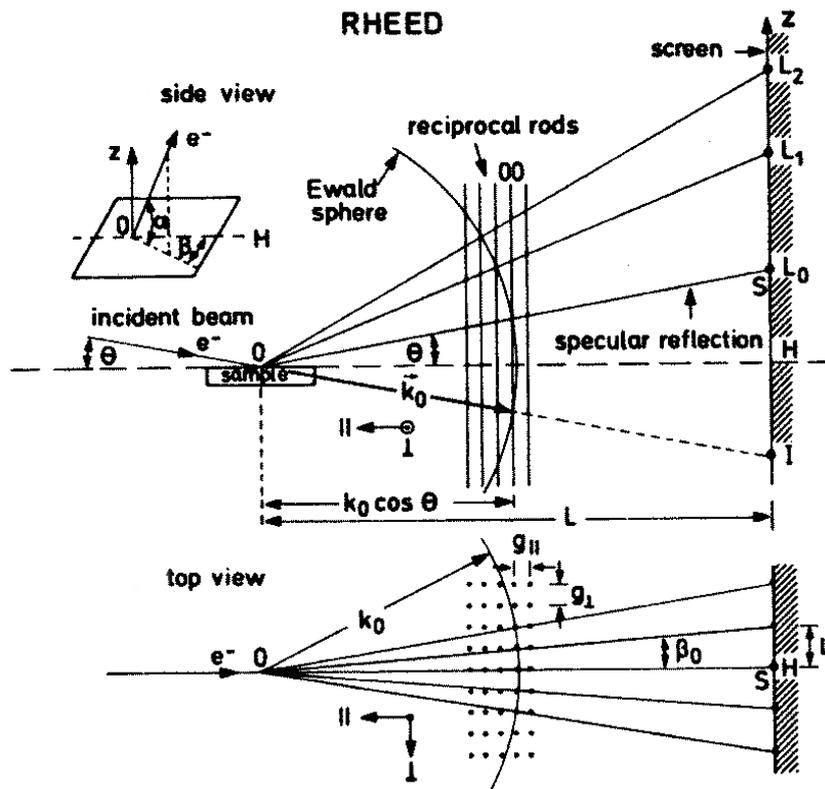
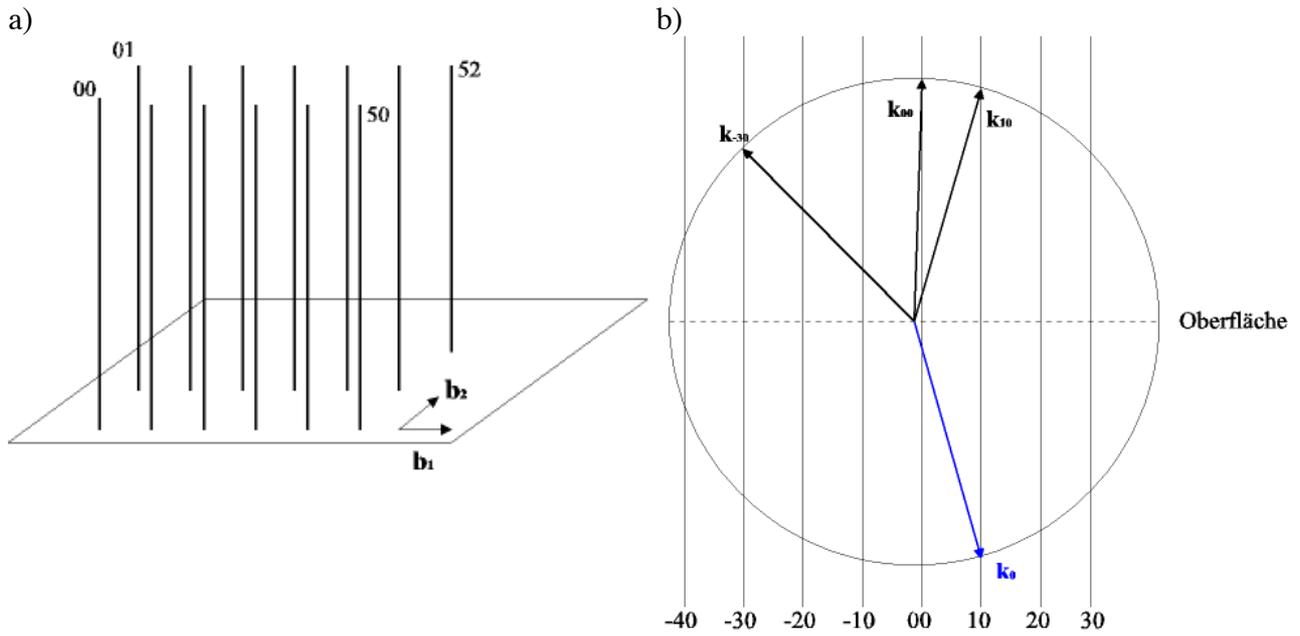


Abbildung 2.4: a) Schematische Darstellung der Stangenkonstruktion des reziproken Gitters.
 b) Konstruktion der erlaubten Reflexe mit Hilfe der Ewaldkugel.
 c) Schematische Konstruktion der Laue-Kreise (oberes Teilbild) und der Reflexabstände (unteres Teilbild) beim RHEED [3].

Oberfläche lässt sich also durch Stangen wiedergeben (Abb. 2.4 a). Das Beugungsbild lässt sich nun mit Hilfe der Ewaldkugel konstruieren (Abb. 2.4 b). Jeder Schnittpunkt der Ewaldkugel mit den

Stangen des reziproken Gitters gibt dabei einen Reflex auf dem Schirm, da bei den Schnittpunkten die Impulserhaltung gilt. Die einzelnen Laue-Kreise (Abb.2.4 c, oberes Teilbild) geben die Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den Stangen wieder und somit auch Informationen über die Gitterperiodizität parallel zu \mathbf{k}_0 , während der Abstand der Reflexe auf einem Laue-Kreis die Periodizität senkrecht zu \mathbf{k}_0 wiedergibt (Abb. 2.4 c, unteres Teilbild). Hieran erkennt man, daß man mit der RHEED-Methode maximale Information nur für eine Richtung des Gitters erhalten kann, nämlich für die senkrecht zur Strahlrichtung stehende.

Bisher wurde nur die einfache Streuung betrachtet. Im realen Fall ergeben sich jedoch auch inelastische Streuprozesse sowie Mehrfachstreuungen der Elektronen mit dem Kristallgitter. Diese Effekte lassen sich durch die sogenannte dynamische RHEED-Theorie beschreiben, sind jedoch noch Gegenstand der Forschung und eine detaillierte Beschreibung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Man kann sich die Mehrfachstreuprozesse folgendermaßen vorstellen:

Einerseits kann ein ankommendes Elektron an den einzelnen Gitterebenen eines Kristalls elastisch gestreut werden (Abb. 2.5 a). Ein anderer Prozeß der stattfinden kann, ist die Streuung des Elektrons entlang der Oberfläche (Abb. 2.5 b). Dabei wird sein Impuls verändert und mögliche Anregungen von Gitterschwingungen können nun an der Oberfläche stattfinden.

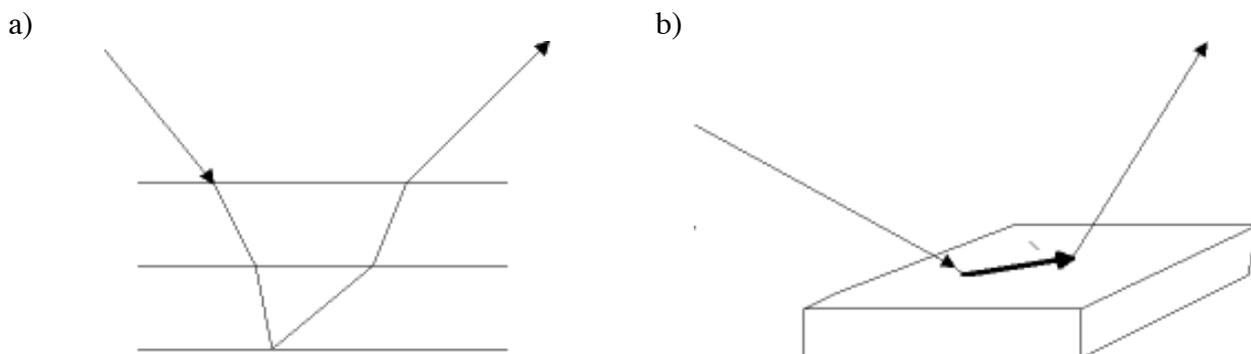


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung möglicher Mehrfachstreuprozesse:

a) an mehreren Gitterebenen des Kristalls.

b) entlang der Oberfläche des Kristalls.

Diese beiden Streumechanismen sind für die sogenannten, im RHEED-Bild erkennbaren, Kikuchi-Linien verantwortlich (siehe Abb.3.1. Die Linien, die von den Reflexen wegführen, sind Kikuchi-Linien). Aus ihrer Analyse lassen sich Aussagen über das mittlere Kristallpotential V und mögliche Fehlorientierungen der Oberfläche machen, wobei V über $k'_{\text{senkrecht}} = \sqrt{k_{\text{senkrecht}}^2 - \frac{2me}{\hbar^2} V}$ ermittelt werden kann.

Bei einer ideal periodischen und ebenen Oberfläche erhält man scharfe Punkte, die auf den Laue-Kreisen liegen. Dies wird aus der oben besprochenen Ewaldkugelkonstruktion und den Stangen des

reziproken Raumes deutlich. Vielfach werden jedoch statt dieser scharfen Reflexe senkrechte Strichstücke im RHEED-Bild sichtbar. Diese resultieren daraus, daß die Ewaldkugel endlich dicke Stangen des reziproken Gitters schneidet. Die Verbreiterung der Stangen kommt durch eine leichte Verkipfung einzelner Kristallite oder durch Unebenheiten der Oberfläche auf einer sonst fehlerfreien Unterlage (z.B. atomare Stufen) zustande. Nimmt die Oberflächenrauigkeit zu oder bilden sich auf der Substratoberfläche Inseln aus, so durchstrahlt der Elektronenstrahl aufgrund des niedrigen Einfallswinkels diese Bereiche. Das Bild entsteht dann durch den Schnitt der Ewaldkugel mit dem dreidimensionalen reziproken Gitter, so daß ein Beugungsbild des Volumengitters entsteht. Die nachfolgende Abbildung stellt diese Möglichkeiten dar:

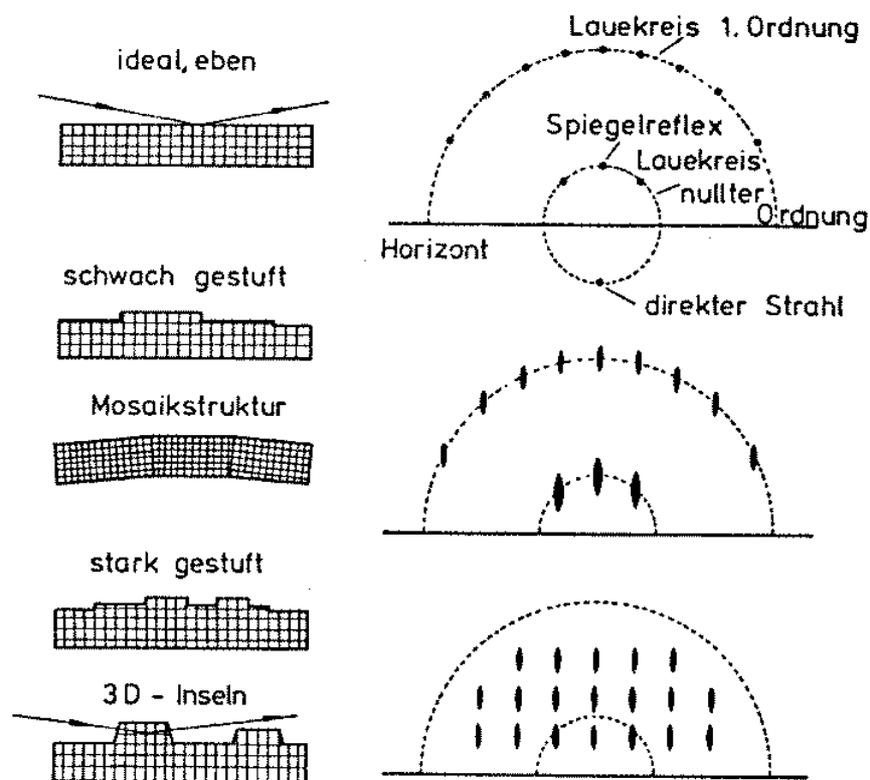


Abbildung 2.6: Mögliche Reflexprofile im RHEED-Bild in Abhängigkeit der Substratoberfläche [4].

Welcher Art die beobachtete Struktur ist, erhält man dadurch, daß man die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls durch Drehen der Probe ändert. Dabei dreht sich die Ewaldkugel und schneidet die Stangen unter anderem Winkel. Handelt es sich um eine glatte Oberfläche, die scharfe Reflexe auf den Laue-Kreisen erzeugt, so wandern die Punkte beim Drehen der Probe wie auf Streifen, während sich die Laue-Kreise um den spekularen Reflex als Fixpunkt drehen (Abb. 2.7).

Handelt es sich um Volumenpunkte, so gibt es aufgrund der veränderten Beugungsbedingungen andere erlaubte Reflexe. Es folgt somit beim Drehen ein Aufleuchten und Erlöschen einzelner

Reflexe.

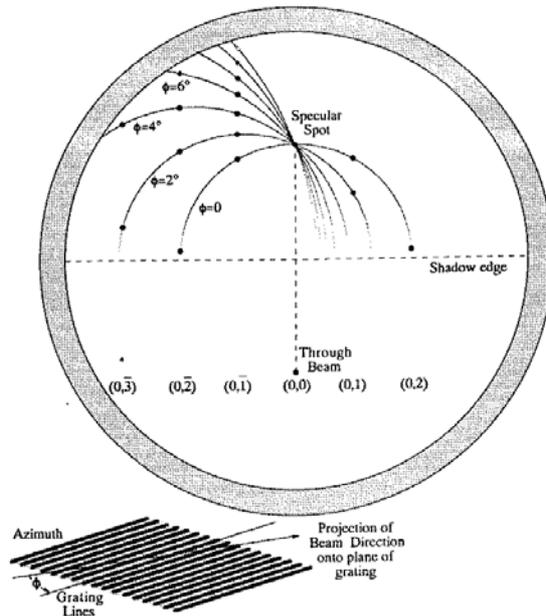


Abbildung 2.7: Beim Drehen der Probe, drehen sich die Laue-Kreise um den spekularen Reflex [5].

Hat man nun eine Oberfläche, die auf dem zugrundeliegenden Gitter eine Überstruktur bildet, so läßt sich durch Beobachtung verschiedener Kristallrichtungen diese Struktur bestimmen. Beugungsreflexe des Volumengitters erscheinen dann im RHEED-Bild intensitätsstärker, da sich ihre Intensität und die der Überstruktur aufaddieren.

Bei polykristallinen Proben zeigt das Beugungsbild keine Punkte oder Streifen. Man erkennt nur noch Ringe, die denen bei der Pulverdiffraktometrie gleichen. Man hat ebenfalls lauter ungeordnete Kristallite, deren Beugungsbild alle erlaubten Reflexe des Kristalls gleichzeitig angibt. Durch die in Abb. 2.8 dargestellte Geometrie lassen sich die Ringe auswerten. Es ergibt sich:

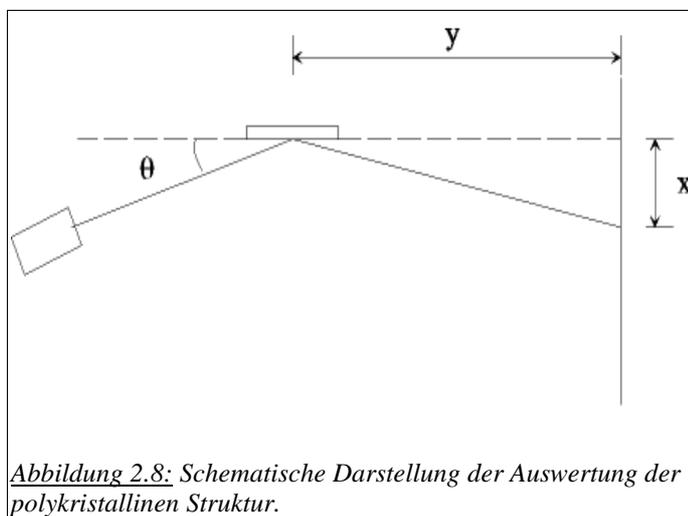


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Auswertung der polykristallinen Struktur.

$$\vartheta = \arctan \frac{x}{y}$$

Da die Bragg-Bedingungen erfüllt sind, gilt ebenfalls: $2d_{hkl} \sin \vartheta = n \lambda$.

Aus dem experimentell bestimmten Wert des Winkels unter dem die Ringe sichtbar sind, läßt sich somit auf die Gitterebenen schließen.

Man geht jedoch den umgekehrten Weg. Man nimmt eine bestimmte Struktur an und

errechnet unter welchen Winkeln Ringe zu erwarten wären. Diese Werte vergleicht man mit den experimentell ausgemessenen. Hierbei sind der Gittertyp und die Gitterkonstanten, sie gehen in die Bestimmung der d_{hkl} ein, Variablen, die in Einklang mit dem Experiment gebracht werden müssen. Da RHEED, wie am Anfang erwähnt, die störungsfreie Beobachtung während des Wachstums ermöglicht, lassen sich Aussagen über den Aufwuchsmodus machen, je nachdem was für ein Bild sichtbar ist. Nimmt man das Verhalten zeitlich auf, so lassen sich Strukturänderungen bestimmten Materialdicken zuordnen. Findet epitaktisches Wachstum statt, so läßt sich über das zeitliche Verhalten des spekularen Reflexes Aussagen darüber machen, wann eine Monolage vollendet wurde. Es ergibt sich ein oszillatorisches Verhalten der Intensität, wobei maximale Intensität bei Vollendung einer Lage erreicht wird.

2.3 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Augerelektronen wurden erstmals 1925 von Pierre Auger [6] beobachtet und ihre Herkunft richtig interpretiert. Seitdem entwickelte sich die Augerelektronenspektroskopie zu einer Standarduntersuchungsmethode in der Oberflächenphysik, da mit ihr Ober- und Grenzflächen im Hinblick auf ihre Zusammensetzung untersucht werden können.

Abbildung (Abb. 2.9) zeigt schematisch den Auger-Prozeß (hier für einen $KL_1 L_{2,3}$ -Übergang):

Zuerst wird ein Atom von einem einfallenden Elektron ionisiert (Abb. 2.9a). Die kinetische Energie des ankommenden Elektrons muß dabei größer sein als die Bindungsenergie des Elektrons im Atom. Unter Berücksichtigung von Streuwirkungsquerschnitten und Übergangswahrscheinlichkeiten erhält man eine kinetische Energie, die mindestens $5 E_K$ betragen muß. Das so entstandene Loch in der K-Schale wird nun von einem Elektron gefüllt, das sich in einer höheren Schale (hier L_1 -Schale)

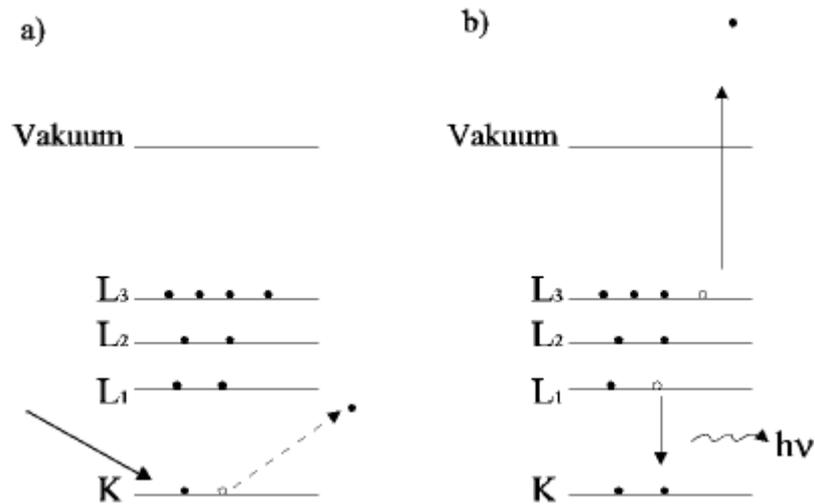


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines $KL_1L_{2,3}$ -Augerüberganges
 a) Ionisation des Atoms durch ein einfallendes Elektron.
 b) Relaxation aus der L_1 -Schale. Entweder entsteht ein Röntgenphoton der Energie $h\nu$, oder ein Elektron aus $L_{2,3}$ wird emittiert.

befindet. Die freigewordene Energie dieses Relaxationsprozesses ($E_K - E_{L_1}$) kann nun auf zwei unterschiedlichen Weisen frei werden (Abb. 2.9 b). Es kann zum einen ein Photon der Energie $h \cdot \nu = E_K - E_{L_1}$ emittiert werden. Dieser Fall wird als Röntgenfluoreszenz bezeichnet. Zum anderen kann die Energie strahlungslos an ein Elektron in der gleichen oder in einer höher liegenden Schale übertragen werden, so daß ein zweites Elektron emittiert wird und das Atom in einem zweifach ionisierten Zustand zurückläßt. Das ist der sogenannte Auger-Prozeß. Man erkennt, daß für ihn mindestens drei Elektronen notwendig sind, so daß von Wasserstoff und Helium keine Augerspektren aufgenommen werden können. Der Auger-Effekt konkurriert mit dem der Röntgenfluoreszenz und es hat sich gezeigt, daß bei Elementen deren Ordnungszahl größer als 40 ist, die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Röntgenquants größer als die für die Entstehung eines Auger-Elektrons ist, während für leichte Elemente der Fall genau umgekehrt ist.

Die Nomenklatur der einzelnen Energieniveaus richtet sich historisch an der Röntgenspektroskopie, so daß K das erste Niveau, L das zweite Niveau usw. darstellen. Für die aus der Spektroskopie bekannten s-, p-, d- ... Orbitale hat sich die Indizierung der Großbuchstaben durchgesetzt, so daß $2s = L_1$, $2p_{1/2} = L_2$, $2p_{3/2} = L_3$... usw. bedeuten. Die Indizierung der Übergänge ergibt für den oben geschilderten Fall also $KL_1L_{2,3}$.

Das theoretische Problem beim Auger-Effekt ist nun die Berechnung der Anzahl der möglichen Übergänge, ihrer Energien sowie der Intensitäten, was auf Übergangswahrscheinlichkeiten führt.

Da der Prozeß ein quantenmechanischer Effekt ist, ergibt sich in der oft benutzten Zentralfeldnäherung der Hamilton-Operator des atomaren Systems zu:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \xi(r_i) \cdot \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Zur Vereinfachung wegen der Komplexität der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen führt man ein Potential $U(r)$ ein und erhält:

$$E = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + U(r_i) \right] \quad (\text{Gl. 14})$$

wobei $U(r_i) = \sum_{(i \neq j) ij} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$, mit $\xi(r) = \frac{e}{2m^2 c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial V}{\partial r}$ (Gl. 15)

Hierbei gibt der e^2 -Term die elektrostatische Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronenpaaren und $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ die magnetische Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls an. In der Störungsrechnung nimmt man vereinfachend an, daß einer der beiden Terme im Potential den anderen überwiegt. Es ergeben sich zwei Fälle:

Bei kleinen Energien ist der elektrostatische Term größer als der $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ -Term, so daß letzterer vernachlässigt werden kann. Die Elektronen haben dann feste L- und S-Werte. Da keine Wechselwirkungen zwischen Spin und Bahndrehimpuls stattfinden, koppeln die Spins der Elektronen und ihre Bahndrehimpulse getrennt, so daß

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad \text{und} \quad \mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \quad (\text{Gl. 16})$$

Aufgrund der Drehimpulserhaltung koppeln diese zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Es ergibt sich die sogenannte LS-Kopplung.

Bei hohen Energien werden die magnetischen Wechselwirkungen groß, so daß der Spin und der Bahndrehimpuls jedes Elektrons miteinander zum Drehimpuls \mathbf{j} koppeln. Der Drehimpulserhaltungssatz liefert dann $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}$, also die Kopplung der Einzeldrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Atoms. Das ist der zweite Fall, die sogenannte j-j-Kopplung. Dazwischen erhält man die intermediäre Kopplung, einen Mischzustand bei dem keiner der Terme in Gleichung (Gl.13) vernachlässigt werden kann. Die einzelnen Kopplungen geben die Anzahl der möglichen Übergänge an. Für die KLL-Serie erhält man je sechs Übergänge für LS- und j-j-Kopplung, während für den intermediären Fall neun mögliche Übergänge existieren (Abb. 2.10).

Dabei sind in den Fällen reiner LS- bzw. j-j-Kopplungen drei Zustände entartet. Man erkennt, daß

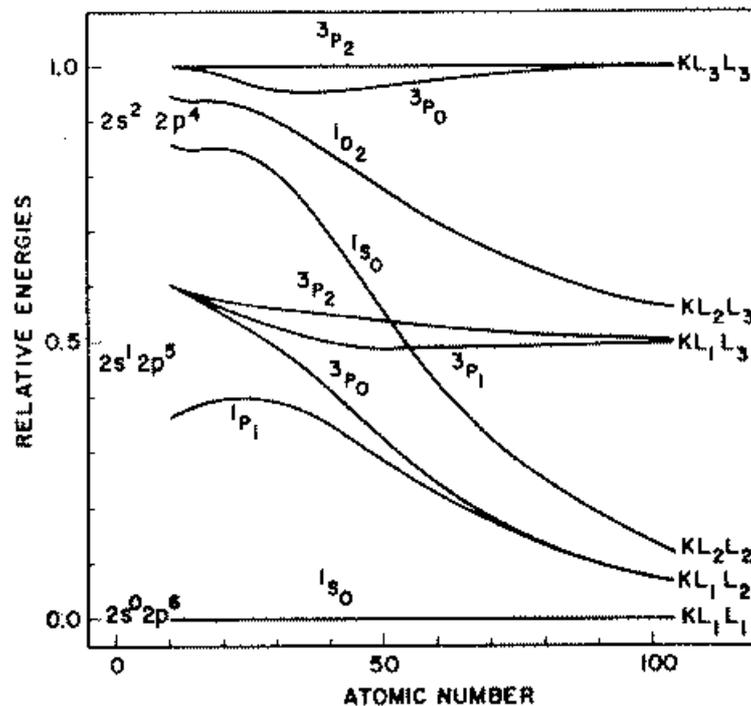


Abbildung 2.10: Aufspaltung der Energieniveaus im Fall der LS-Kopplung (links), der intermediären Kopplung (mitte) und der j-j-Kopplung (rechts) in Abhängigkeit der Elementnummer[7].

nur für die strenge j-j-Kopplung die Augernomenklatur benutzt werden darf. Jedoch wird sie über alle Bereiche benutzt, teilweise mit Angabe der spektroskopischen Notierung in Klammern dahinter (z.B. $KL_1L_1 (^1S_0)$), um Verwirrungen zu vermeiden.

Zur Berechnung der einzelnen Energien muß man sich die Matrixelemente der Zustände anschauen, bei denen es äquivalent ist, ob zwei Elektronen fehlen, oder zwei Löcher anwesend sind. Die Ausdrücke [8] geben einen guten Ansatzpunkt für die Berechnung der Energien und liefern mit kleinen Modifikationen Werte, die weniger als 1% von der gemessenen Energie differieren.

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit für die Linienintensitäten erhält man:

$$w_{KLL} = | \{ nl, n'l', ny, k \} |^2 \quad (\text{Gl. 17})$$

$$w_{KLL} = \left| \frac{4 \pi^2 e^2}{h^2} \iint_{r_1, r_2=0}^{\infty} \gamma_v R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) R_{n'l'}(r_2) R_{\infty}^k(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right|^2$$

wobei R_{10} und R_{∞}^k die Radialteile eines Elektrons im 1s-Zustand bzw. eines freien Elektrons mit Wellenvektor k darstellen, γ_v das Verhältnis der beiden Radien und R_{nl} , $R_{n'l'}$ die Radialteile der Elektronen im Zustand nl bzw. $n'l'$ sind. Vereinfacht kann man die obige Formel mit Hilfe der Wellenfunktionen darstellen:

$$w_{KLL} \propto \left| \psi_{1s}^x(r_1) e^{-ik \cdot r_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{2s}(r_1) \psi_{2p}(r_2) \right|^2 \quad (\text{Gl. 18})$$

Hierbei sind jedoch nicht alle Wechselwirkungen berücksichtigt und für eine detaillierte Beschreibung müssen noch relativistische Korrekturen eingebracht werden.

Die Intensitäten können aber noch durch einen anderen Effekt verändert werden. Es handelt sich dabei um den Coster-Kronig-Übergang. So werden Übergänge bezeichnet, bei denen das Auffüllen des ersten Loches aus der gleichen Schale erfolgt (z.B. L_1L_2M). Da die Wellenfunktionen ähnlich sind, ergeben sich hohe Wahrscheinlichkeiten für solche Übergänge, so daß die Peak-Intensitäten dieser Übergänge erhöht werden. Außerdem wird, da diese Relaxationen schnell stattfinden, die Linienbreite größer (zwischen 2 eV und 10 eV). Im Spektrum können dann zwei nahe beieinander liegende Linien nicht mehr getrennt werden.

Betrachtet man alle stattfindenden Vorgänge, so erkennt man, daß es auch Vorgänge gibt, bei dem die Auger-Elektronen an kinetischer Energie verlieren und dann nicht mehr die für den Übergang charakteristische Energie mit sich führen. Dabei handelt es sich vornehmlich um Stöße der Elektronen mit der Umgebung. Dabei können sie mit den Ionenrümpfen und den im Festkörper befindlichen Elektronen stoßen. Die letzteren regen Plasmonen der Energie $\hbar \omega_p$ mit

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4 \pi n e^2}{m}} \quad \text{sowie, wenn es an der Oberfläche geschieht, Oberflächenplasmonen der}$$

Energie $\hbar \omega_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \hbar \omega_p$ an. Man erkennt diese Plasmonen im Spektrum durch ihre Lage (in der Größenordnung von 10 eV) unterhalb der Übergangenergie.

Zum Abschätzen der Energien der Augerübergänge hat sich eine semiempirische Herangehensweise bewährt.

Hierbei ergibt sich die Energie eines Überganges zu:

$$E_{XYZ}(z) = E_X(z) - \frac{1}{2} [E_Y(z) + E_Y(z+1)] - \frac{1}{2} [E_Z(z) + E_Z(z+1)] \quad \text{oder}$$

$$E_{XYZ}(z) = E_X(z) - E_Y(z) - E_Z(z) - \Delta E_{YZ} \quad (\text{Gl. 19})$$

Dabei spiegelt das ΔE_{YZ} die Energieverschiebung der Energieniveaus aufgrund der ersten Ionisation wider, während E_X , E_Y und E_Z die Energien der ungestörten Niveaus darstellen. Außerdem enthält der Zusatzterm physikalisch die Wechselwirkungsenergie der Löcher untereinander sowie die Relaxationsenergien während des Prozesses.

Die Augerelektronenspektroskopie ist eine sehr oberflächensensitive Technik. Dies kommt dadurch, daß die Augerelektronen nur von den ersten wenigen Lagen des untersuchten Körpers stammen können. Aufgrund von Stößen der Augerelektronen mit den Valenzelektronen oder mit näher an der

Oberfläche befindlichen Elektronen, ergibt sich eine maximale Tiefe aus der sie austreten können. Diese Größe erhält man aus der sogenannten Universalkurve für die mittlere freie Weglänge λ emittierter Festkörperelektronen (Abb. 2.11).

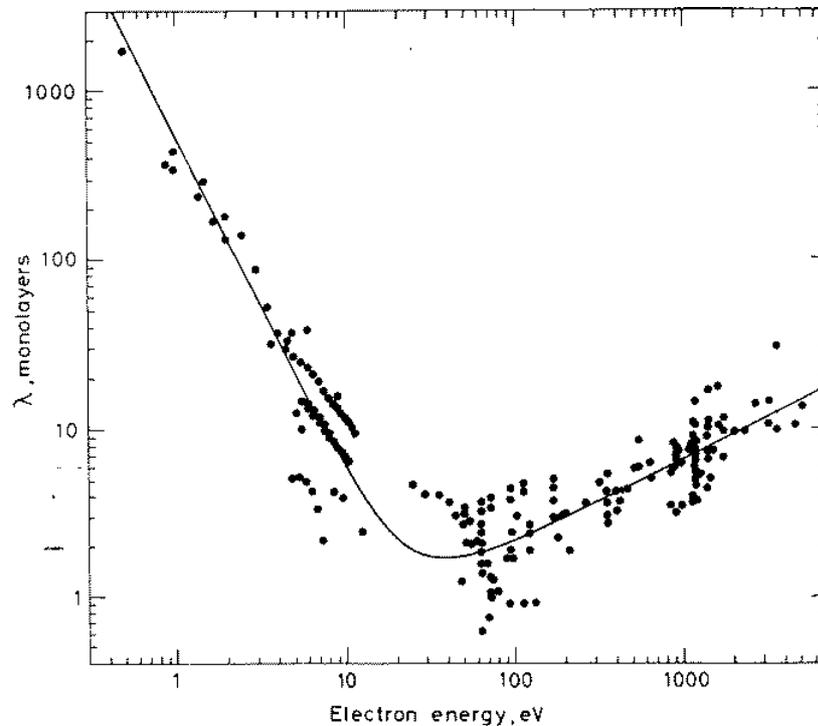


Abbildung 2.10: Universalkurve der maximalen Austrittstiefe in Abhängigkeit von der Energie [9].

Wächst man nun Schichten auf, so kann man mit Hilfe von AES deren Dicke bestimmen und auch Aussagen darüber treffen in welchem Modus die Schicht aufwächst. Dabei verändert sich die Linienintensität, konventionsgemäß nimmt man das differentielle Spektrum, in Abhängigkeit der Filmdicke wie folgt:

$$\frac{dJ}{J} = \frac{dh}{\lambda} \quad \lambda = \text{mittlere freie Weglänge}$$

Damit erhält man für die Substrat- bzw. für die Film-Peak-Intensität:

$$\frac{J_F}{J_{F\infty}} = 1 - e^{-\frac{h}{\lambda}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{J_S}{J_{S_0}} = e^{-\frac{h}{\lambda}} \quad (\text{Gl. 20})$$

mit $J_{F\infty}$ = unendlich dicker Film; J_{S_0} = sauberes Substrat.

Somit zeigt die Kurve für ein homogenes Lagenwachstum des Filmes eine exponentielle Abhängigkeit des Signals von der Schichtdicke (Filmintensität gleicht einer Sättigungskurve, Substratintensität einer Zerfallskurve). Dies ist jedoch nur die Einhüllende Kurve, da man normalerweise einen linearen Verlauf zwischen den einzelnen Monolagen erwartet (Abb. 2.11 a), deren Steigung sich nach Vollendung jeder Monolage ändert.

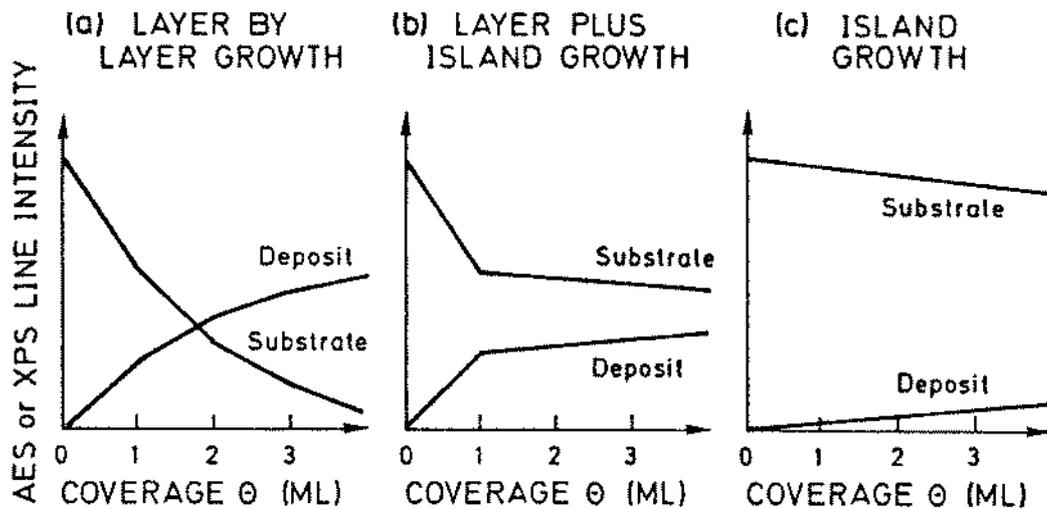


Abbildung 2.11: Augerintensitätssignale vom Substrat und vom aufgedampften Film in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades in Monolagen [2].

- a) Lagen- oder Frank-van der Merwe-Wachstum
 b) Stranski-Krastanov-Wachstum
 c) Volmer-Weber-Wachstum

Für das Inselwachstum ergibt sich ein linearer Verlauf mit geringerer Steigung, da hier noch sehr viel Signal vom Substrat herrührt, das durch die unvollständige Bedeckung desselben bedingt wird (Abb. 2.11 c).

Stranski-Krastanov-Wachstum zeigt in den Auger-Intensitäten eine Mischung aus den beiden anderen Wachstumsmodi. Diese theoretische Verläufe sind jedoch experimentell nicht einfach voneinander zu unterscheiden, da z.B. Diffusion des aufgedampften Materials in das Substrat die Kurvenform verändern würde. Der Wachstumsmodus kann deshalb nur zusammen mit anderen Untersuchungsmethoden eindeutig bestimmt werden, jedoch kann durch AES allein eine erste Vermutung abgegeben werden. Vergleicht man also die Peak-to-Peak-Intensitäten im differentiellen Spektrum, so kann man über:

$$\frac{J_F}{J_S} = \frac{J_{F_0}}{J_{S_0}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h}{\lambda}}}{e^{-\frac{h}{\lambda}}} \quad (\text{Gl. 21})$$

die Dicke des Filmes bestimmen, wobei J_{F_0} und J_{S_0} die Intensitäten der reinen Materialien angeben und z.B. in [10] für die einzelnen Elemente tabelliert sind. Außerdem kann man aus den gemessenen Auger-Peak-Intensitäten auf die Konzentration eines Elementes auf der Oberfläche schließen und damit, über die Austrittstiefe von Elektronen, auch auf die Dicke des Filmes. Man erhält:

$$X_i = \frac{\alpha_i J_i}{\sum_j \alpha_j J_j} \quad (\text{Gl. 22})$$

mit X_i : Konzentration des Stoffes i

α_i : Sensitivitätsfaktoren

J : Peak-to-Peak-Intensitäten der beteiligten Elemente.

Multipliziert man diesen Wert mit der Austrittstiefe λ für die Elektronen der bestimmten Energie, so erhält man die Dicke h des Materials i auf der Oberfläche des Systems. (Auf eine Herleitung der Formel wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen [7], [10]).

Zu beobachten ist bei allen hier angegebenen Formeln, daß die Detektion der austretenden Elektronen senkrecht zur Oberfläche erfolgt, da sonst die Austrittstiefe einen Korrekturfaktor bekommt, der vom Beobachtungswinkel abhängt: $\lambda = \lambda \cdot \cos \vartheta$, wobei ϑ die Verknüpfung zur senkrechten Inzidenz angibt. Durch so eine leichte Verkipfung der Probe können sich die Energien der Auger-Übergänge verschieben, so daß man eine Verschiebung dieser Linien aufgrund chemischer Reaktionen nicht mehr beobachten kann. Die chemische Umgebung übt indes einen sehr großen Einfluß auf die einzelnen Energieniveaus aus. Gibt es eine chemische Bindung, so verschieben sich die Energien zum neuen Grundstand hin und der Auger-Übergang verschiebt sich um eine Energiebetrag von

$$\Delta E = -\Delta E_x + \Delta E_y + \Delta E_z \quad (\text{Gl. 23})$$

für einen XYZ-Übergang, wobei wieder darauf zu achten ist, daß beim letzten Term noch die Ionisierung eine Rolle spielt (s.o).

Taucht nun während eines Wachstumsprozesses ein unbekannter Peak im Spektrum auf, so kann er je nach seiner Lage als chemische Verschiebung eines Elementes gedeutet werden. Reagieren die Elemente vollständig miteinander, so verschiebt sich der gesamte für das Element charakteristische Peak eines Übergangs um den oben geschilderten Betrag, der in der Größenordnung zwischen 1eV und 10eV liegen kann, meistens jedoch $< 1\text{eV}$ ist. Diese kleinen Verschiebungen benötigen zu ihrer Erkennung hochauflösende Energieanalysatoren und sind daher sehr schwer meßbar.

2.4 Magnetooptische Effekte

Läßt man linear polarisiertes Licht auf einen magnetischen Festkörper fallen, so entsteht beim Durchgang durch den Körper wie auch bei der Reflexion an seiner Oberfläche im allgemeinen elliptisch polarisiertes Licht. Der Effekt wird nach seinen jeweiligen Entdeckern einmal als Faraday-Effekt (Transmission) [11] und zum andern als Kerr-Effekt (Reflexion) [12] bezeichnet.

Im weiteren soll hier nur der Kerr-Effekt betrachtet werden, der in drei verschiedenen Geometrien aufgebaut werden kann (Abb. 2.12). Es gibt die polare (a), longitudinale (b) und die transversale (c) Kerr-Geometrie, bei der die Stellung der Magnetisierung zur Einfallsebene des Lichtes als Namensgeber fungiert. Darüber hinaus können die einzelnen Formen durch Drehen der Probe oder der Lichteinfallsebene ineinander überführt werden.

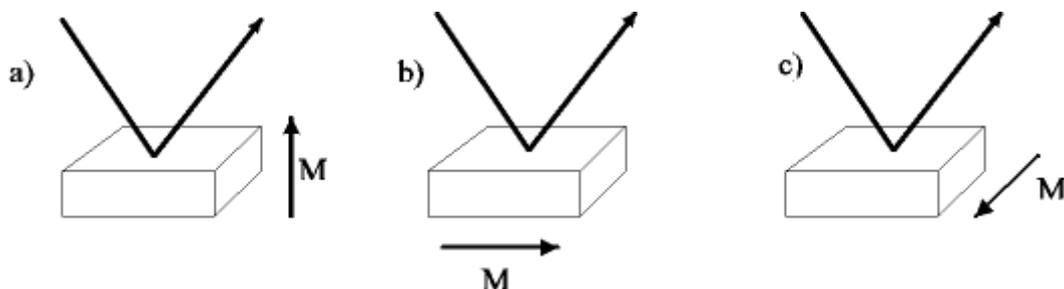


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der möglichen Kerr-Geometrien.

- a) polarer Kerr-Effekt*
- b) longitudinaler Kerr-Effekt*
- c) transversaler Kerr-Effekt*

Die Erklärung der magnetooptischen Effekte erfolgt dadurch, daß rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht durch Anisotropien des Mediums verschieden gebrochen werden. Dabei spielt die Anisotropie der Leitfähigkeit die entscheidende Rolle, da hierbei der Leitfähigkeitstensor auch Nichtdiagonalelemente aufweist. Sie werden beim Experiment über die Kerr-Drehung ϑ_K und die Kerr-Elliptizität η_K bestimmt.

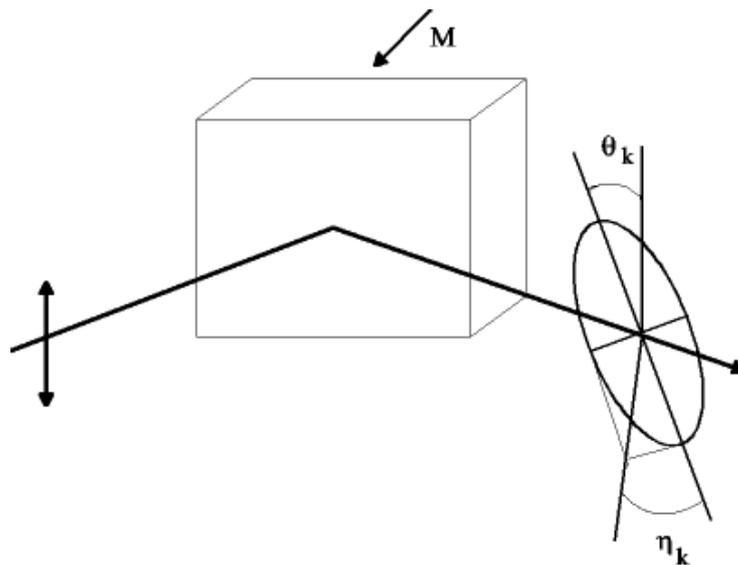


Abbildung 2.13: Anordnung des polaren Kerr-Effektes.

Die Kerr-Drehung ist dabei der Winkel, um den die große Halbachse der Ellipse gegenüber der Eingangspolarisation gedreht wurde, während die Elliptizität das Verhältnis zwischen großer und kleiner Halbachse darstellt (Abb. 2.13). Unter Berücksichtigung der Fresnel-Formeln bei der Reflexion und des Zusammenhangs zwischen Brechungsindex und Leitfähigkeit

$$\tilde{n}^2 = 1 + \frac{\tilde{\sigma}}{i \cdot \omega \cdot \epsilon_0} \quad (\text{Gl. 24})$$

erhält man:

$$\vartheta_k = \frac{1}{\omega \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{B \cdot \sigma_{1xy} + A \cdot \sigma_{2xy}}{A^2 + B^2} \quad (\text{Gl. 25})$$

und

$$\eta_k = \frac{1}{\omega \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{A \cdot \sigma_{1xy} - B \cdot \sigma_{2xy}}{A^2 + B^2} \quad (\text{Gl. 26})$$

mit $A = n^3 - 3nk^2 - n$

$B = -k^3 + 3n^2k - k$

k = Absorptionskoeffizient

n = Brechungsindex

σ_{xy} = Nebendiagonalelement der Leitfähigkeitstensors

Diese Nebendiagonalelemente, die beim Versuch bestimmt werden können, sind proportional zur Magnetisierung des Körpers, so daß zum Beispiel durch Hysteressemessungen eine Aussage über das magnetische Verhalten der Probe gemacht werden können.

2.5 Low-Energy Electron Diffraction (LEED)

LEED ist eine Standardmethode zur strukturellen Analyse von Oberflächen. Die dabei verwendeten niederenergetischen Elektronen (20eV bis 500eV) vermögen nur in die ersten Lagen des

Festkörpers einzudringen (vergleiche hierzu Abb. 2.10). Ihre deBroglie Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$

liegt im Bereich atomarer Abstände.

Durch die vorhandene Geometrie im LEED sieht man über das Beugungsbild direkt den reziproken Raum des zu untersuchenden Kristalls. Dabei werden die auf der Oberfläche existierenden Gitterperiodizitäten im \mathbf{k} -Raum unverzerrt wiedergegeben.

Die Konstruktion erlaubter Reflexe mit Hilfe der Ewaldkugel ist analog zu der Konstruktion beim RHEED, wobei die Ewaldkugel aufgrund des geringeren \mathbf{k}_0 sehr viel kleiner ausfällt.

Mit dem verwendeten SPA-LEED lassen sich neben den Aussagen über Periodizitäten auch die Reflexprofile analysieren. Sie geben die Domänengröße geordneter Bereiche wieder. Je kleiner dabei diese Domänen sind, desto kleiner fällt auch die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls aus, so daß die Reflexe auf dem Schirm breiter werden. Die maximale Kohärenzlänge ist apparativ auf 1000 Å beschränkt.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 MBE-Anlage

In diesem Kapitel sollen die für die Wachstumsexperimente benutzten UHV-Anlage und Analysegeräte vorgestellt werden.

Bei der UHV-Anlage handelt es sich um eine kommerzielle Molekularstrahlepitaxieanlage der Firma CreaTec (MSE-F SY06), die aus drei Einzelkammern zusammengesetzt ist. Sie sind durch Plattenventile voneinander getrennt (Abb. 3.1).



Abbildung 3.1: Die Abbildung zeigt die MBE-Anlage, an der die Experimente durchgeführt wurden. Im Vordergrund ist die Schleusenkammer sichtbar, links von ihr die Wachstumskammer und rechts die Analysechamber.

Die Schleusenkammer verbindet über Eck die anderen Kammern miteinander und dient zum Ein- und Ausschleusen der Proben nicht nur in die anderen Kammern mit Hilfe der Magnetschiebe-

durchführungen, sondern auch aus bzw. in das Vakuum hinein. Sie wird über zwei Turbomolekularpumpen (Leybold Turbovac50 und 340M) und einer Membranpumpe als Vorpumpe (Vacuubrand MD4) gepumpt und erreicht binnen eines Tages ihren Basisdruck von 10^{-9} mbar. Wird die Kammer durch die in ihr befindlichen Ausheizlampen ausgeheizt, so erreicht sie einen Enddruck von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Schleusenkammer ist also gut zum schnellen Einschleusen von Proben geeignet. Am Manipulator besteht die Möglichkeit, bis zu vier 2 Zoll große Probehalter mit einem Bajonettverschluß zu halten. Dabei hat eine der Halterungen eine Heizwendel zum indirekten Heizen der Probe.

Die Probehalter bestehen aus einem 2 Zoll großen Molybdänblock. Auf ihnen können Proben der Größe 12x12 mm mit Hilfe von Tantal-Klemmen gehalten werden, brauchen also nicht aufgeklebt zu werden. Auf die Probenheizung wird weiter unten eingegangen werden.

Die Wachstumskammer wird von einer Ionenpumpe (MECA 2000) und einer Titan-Sublimationspumpe (Vacom) gepumpt. Nach einem Ausheizen von etwa zwei Tagen erhält man damit einen Basisdruck von $<1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Werden die Ionenpumpe und die Kühlschilde der Kammer mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so erniedrigt sich der Basisdruck auf etwa $8 \cdot 10^{-11}$ mbar. Die Wachstumskammer ist mit einigen Geräten ausgestattet, die für das Wachstum und die in situ Charakterisierung wichtig sind.

Das eingebaute Quadrupol-Massenspektrometer (VG Micromass QX 200) dient zur Restgasanalyse und Aufnahme von Massenspektren während des Aufdampfens. Mit ihm konnte festgestellt werden, daß am Anfang der Experimente während des Flashens sehr viel Wasserstoff aus den einzelnen Komponenten diffundiert, so daß der Druck über $1,5 \cdot 10^{-10}$ mbar lag. Dieses Wasserstoffproblem scheint immer noch durch den Einbau der Mangankörner existent zu sein, da der Druck bei etwa 10^{-10} mbar liegt.

Der Manipulator kann gedreht werden, so daß die Probe zum Bedampfen vor die Verdampfer gefahren werden kann. Er besitzt ein Heizfilament, mit dem die Proben indirekt geheizt werden können. Der Probeteller ist drehbar gelagert, so daß man homogener auf die Probe aufdampfen und auch RHEED-Bilder verschiedener Kristallrichtungen aufnehmen kann, ohne die Probe herausziehen zu müssen.

Zur Schichtherstellung besitzt die Wachstumskammer eine Hochtemperatur-Knudsen-Zelle, die während der Experimente nicht benutzt wurde. Hierzu wurde der Mini-Elektronenstrahlverdampfer (Oxford Applied Research) benutzt. Es handelt sich dabei um einen Elektronenstrahlverdampfer mit vier Taschen, von dem sowohl Drahtmaterialien (hier: Kobalt und Platin) als auch Materialien aus Molybdän-Tiegeln (hier: Mangan und Bismut) verdampft werden können. Die Tiegel haben dabei

ein Volumen von etwa 85 mm^3 und werden durch den Elektronenstrahl geheizt. Mit der Versorgung (EGC04) läßt sich jede Tasche einzeln heizen und mit der Schuttersteuerung ist es möglich eine Co-evaporation von Materialien durchzuführen. Es traten jedoch Probleme mit der Versorgung auf. Während des Verdampfens von Mangan kam es häufiger zu Überschlügen. Das Resultat davon war, daß die Versorgung abstürzte und dabei volle Heizleistung auf das Filament gab, so daß binnen kurzer Zeit sehr viel Material verdampft wurde (Druck stieg auf etwa $1 \cdot 10^{-8}$ mbar). Außerdem erzeugte von der Verdampferwand abblätternes Material oft einen Kurzschluß zwischen der Hochspannung und der Erde, so daß der Verdampfer zum Reinigen ausgebaut werden mußte.

Zur Schichtdickenbestimmung ist neben der Probenposition ein wassergekühlter Schwingquarz eingebaut (Maxtek TM 350). Nach der Schichtdickenkalibrierung (Kapitel 3.3.1) kann mit ihm die Dicke einer aufgedampften Schicht auf $0,1 \text{ \AA}$ genau angegeben werden. Der Schwingquarz reagiert jedoch sehr empfindlich auf Temperaturunterschiede. Nach dem Einschalten der Versorgung benötigt er 1,5 Stunden um sich einzuschwingen. Dieses ist sowohl eine elektronisch bedingte Anlaufzeit als auch eine Wartezeit bis der Schwingquarz eine konstante Temperatur nach Einschalten des Kühlwassers erreicht.

Zur in situ Wachstumscharakterisierung dient das eingebaute RHEED-System der Firma CreaTec (HP 4). Die Elektronenstrahlkanone kann mit bis zu 50 kV und 250 mA betrieben werden, während der Strahl, den sie liefert, auf bis zu $100 \mu\text{m}$ Durchmesser fokussiert werden kann. Der Strahl läßt sich mit Hilfe der Steuerung und der magnetischen Linsen in der Kanone über die Probe fahren, und der reflektierte Strahl erzeugt auf dem gegenüber angebrachten RHEED-Schirm ein Beugungsbild. Dieses wird mit Hilfe einer CCD-Kamera (PCO-CCD imaging) mit einem Rechner aufgenommen. Mit der Software (Safire) lassen sich dann die aufgenommenen Bilder analysieren.

Die Analysekanne wird ebenfalls mit einer Ionenpumpe (MECA 2000) und einer Titan-Sublimationspumpe gepumpt und erreicht dabei einen Basisdruck von etwa $6 \cdot 10^{-11}$ mbar. Wird das Kühlschild noch mit flüssig Stickstoff (LN_2) gekühlt, sinkt der Basisdruck sogar unter $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Als Analysegeräte stehen zum Einen ein Auger-Elektronen-Spektrometer, zum Anderen ein SPA-LEED zur Verfügung.

Das AES (Physical Instruments Φ) besteht dabei aus einer Elektronenkanone, mit deren Hilfe 1keV bis 5keV Elektronen auf die Probe geschossen werden und einem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA) sowie ein Elektronenvervielfältiger. Ein Operationsverstärker (KEPCO), ein Lock-In (Ithaco Dynatrac), ein Oszillator (Hewlett-Packard) und ein Auswertprogramm runden die Analysemöglichkeit elektronisch ab. Die erzielte maximale Auflösung, die mit dem System erreicht werden konnte, hängt von der Peak-Breite der Spektren ab, die bei 2eV liegt. Der

Operationsverstärker benötigt eine Aufwärmphase von über einer halben Stunde. Wurde versucht früher ein Spektrum aufzunehmen so verschob sich das gesamte Spektrum um bis zu 100eV zu höheren Energien, das bedeutet, daß man nicht in der Lage war die niederenergetischen Übergänge zu beobachten. Außerdem fanden bei leicht verkippter Probe Verschiebungen der Linien statt, die mit höherer Energie größer waren, so daß es oft nicht möglich war zu unterscheiden, ob es sich um chemische Verschiebung der Übergänge oder um apparative Verschiebungen handelt.

Das SPA-LEED-System (Leybold-Heraeus) besteht aus einer Elektronenkanone, einem LEED-Schirm, einem Channeltron und der nötigen Software (SPA 4: Omicron). Mit ihm lassen sich nicht nur LEED-Bilder aufnehmen, man kann sogar Spot-Profil-Analysen durchführen, mit denen sich Aussagen über Domänengröße von Kristalliten machen lassen. Dabei ist diese Auswertung nur durch die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls (einige 1000 Å) limitiert. Die Besonderheit des Systems besteht darin, daß der Elektronenstrahl mit Hilfe einer Oktopollinse so gelenkt, daß der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Detektionsrichtung gleich bleibt.

Der Manipulator der Analyse kammer hat ebenfalls ein Heizelement, mit dem die Proben auf etwa 1150°C geheizt werden können.

Die Heizung funktioniert bei allen Manipulatoren gleich: Eine Wolframspirale wird durch Strom geheizt. Die ausgesendete Strahlung erhitzt den gesamten Molybdän-Block, auf dem die Probe gehalten wird. Das Thermoelement, das die Probentemperatur messen soll, sitzt etwa auf halben Weg zwischen Heizwendel und Probe und mißt die Temperatur indirekt über die abgestrahlte Wärme der Probe. Das ist der Grund, warum die Temperaturmessung bei niedrigen Temperaturen ungenau ist. Dort ist die Strahlungsleistung gering, so daß das Thermoelement die richtige Temperatur nicht genau angeben kann. Bei hohen Temperaturen, wo die Strahlungsleistung stark zunimmt, stimmt die angezeigte Temperatur (Eurotherm 900) mit der tatsächlichen Probentemperatur bis auf 3 K überein. Dies wurde durch den strukturellen Phasenübergang von Si (111) von 7x7 auf 1x1 gezeigt. Theoretische Angaben aus [13] und gemessene Temperatur stimmen dabei gut überein. Eine weitere Temperaturkalibrierung konnte aufgrund fehlender Materialien in der Kammer und deren bekannten Phasenumwandlungstemperaturen nicht durchgeführt werden.

Es bestehen noch Ausbauvorhaben im Bezug auf die Analysemethoden in der Analyse kammer. Zum Einen wird zur Zeit an der Realisierung eines UHV-SNOM gebaut wie auch an einer Anbindung an die vorhandene Kerr-Apparatur zur in situ Kerr-Messung.

Zum Anderen soll demnächst ein AFM/STM eingebaut werden, mit dessen Hilfe dann auch reale Abbildungen der zu untersuchenden Systeme möglich wären.

3.2 Probenpräparation

Die Herstellung der als Substrat verwendeten Si(111)-7x7-Oberflächen geschah in zwei Teilschritten, wobei der erste außerhalb der UHV-Kammer stattfand, und der zweite das Flashen im UHV beinhaltete. Zuerst wurde der Siliziumwafer (Wacker Chemitronics), der vom Werk in der (111)-Richtung orientiert gespalten war, mit Hilfe eines Diamantglasschneiders in 12x12 mm große Stücke geteilt. Dazu wurde der Wafer auf der Rückseite angeritzt und entlang der Linie über einer Kante eines Glasplättchens gebrochen. Dabei sollte darauf geachtet werden, daß mit Handschuhen und nickelfreiem Werkzeug gearbeitet wird, um mögliche Kontaminationen des Siliziums zu vermeiden. Es schloß sich nun ein naßchemisches Verfahren an, um das Silizium zu reinigen und mit einer sauberen Oxidschicht zu bedecken. Bei der sogenannten RCA-Methode [14] wird zuerst eine Vorreinigung mit hochreinem Aceton und Methanol (suprapur) durchgeführt. Es werden dabei einige organische und unpolare Verunreinigungen von der Probenoberfläche entfernt. Nach dem Ausspülen in Reinstwasser (tridest, über Wasseraufbereitungsanlage von Milipore) beginnt der eigentliche Reinigungszyklus mit den hochreinen Chemikalien. Zuerst wird die Probe in einer ammoniakalischen Wasserstoffperoxid-Lösung gekocht. Bei diesem Schritt entfernt man organische Verunreinigungen und einige Metalle von der Probenoberfläche und bildet eine 6-8 Å dicke Oxidschicht. Vor dem nächsten oxidbildenden Schritt wird die Probe in einer HF-Lösung geätzt, so daß eine mit Wasserstoff terminierte Oberfläche zurückbleibt. Danach kocht man die Probe in einer salzsauren Wasserstoffperoxid-Lösung, in der neutrale und ionische Verunreinigungen entfernt werden. Die Prozedur wiederholt man zwei Mal, wobei nach jedem Chemikalienbad die Probe in Reinstwasser gespült wird. Man beendet die Reinigung mit dem Bad in der NH_4OH -Lösung, bei der man eine saubere Oxidschutzschicht auf der Siliziumoberfläche erzeugt. Im zweiten Reinigungsschritt wird die Probe erst in der Schleusenkammer bei 650°C für über zwei Stunden ausgegast, ehe sie in der Wachstumskammer geflasht wird. Dazu heizt man die Probe mit 50 K/min auf 1000°C für 2 min auf. Diese Temperaturen sind notwendig, um die Desorption von Siliziumoxiden und Sauerstoff (ca. 800°C) sowie von Siliziumcarbiden von der Oberfläche bzw. in die Probe hinein zu ermöglichen (ca. 950°C).

Nach dem Abkühlen wird die Oberflächenreinheit mit dem Auger-Spektrometer geprüft, bei dem nur noch Silizium detektiert werden kann. Außerdem erkennt man im RHEED und im LEED eine 7x7-Oberflächenrekonstruktion, die ebenfalls für eine saubere Oberfläche spricht.

3.3 Kalibrierungen

3.3.1 Schwingquarzkalibrierung

Bevor die aufgedampften Schichtdicken mit einem Schwingquarz bestimmt werden konnten, mußte dieser erst kalibriert werden. Nachdem die Parameter für die Dichten, der im Verdampfer befindlichen Elemente sowie deren akustische Impedanz aus der Anleitung [15] in die Schwingquarzkontrolle eingegeben wurden, mußte noch der geometrische Faktor bestimmt werden. Dieser hängt von den Positionen von Schwingquarz, Verdampferquelle und Probe ab.

Zur Bestimmung wurde eine 12x12 mm Silizium-Probe mit Aceton und Methanol gereinigt, bevor sie in einer μg -Waage gewogen und in die UHV-Kammer eingeschleust wurde. Auf ihr wurde dann Bismut aufgedampft. Der Schwingquarz zeigte eine Dicke der Schicht von 252,5 Å an. Das danach stattfindende nochmalige Wiegen der Probe brachte eine Massendifferenz von 42(2) μg hervor. Da die bedampfte Fläche 133(1) mm^2 groß war kann aus

$$d = \frac{\Delta m}{A \cdot \rho} \quad (\text{Gl. 27})$$

mit

- Δm = Massendifferenz
- A = bedampfte Fläche
- ρ = Dichte vom benutzten Material

die Dicke der Schicht zu 322(16) Å berechnet werden.

Somit ergab sich ein Falschfaktor von 1,276. Die vom Schwingquarz abgelesenen Dicken mußten mit diesem Faktor multipliziert werden, um die tatsächliche Dicke der Schicht zu erhalten.

3.3.2 Kalibrierung der RHEED-Kamera

Zum Ausmessen der im RHEED-Bild sichtbaren Strukturen war es notwendig die Kameraoptik zu kalibrieren. Zuerst sollte bestimmt werden, wieviel Pixel der CCD-Kamera 1 cm auf dem Schirm entsprechen. Dazu wurde eine Skala auf Folie gezeichnet und außen am RHEED-Schirm angebracht und von der Kamera aufgenommen. Das Ausmessen erfolgte mit dem Programm im Pixelmodus des Sensors. Aus der Steigung in Abb. 3.2 ergibt sich ein Wert von 111,5(3) Pixel/cm . Der aufgetretene Fehler kommt zum Einen durch die relativ breiten Striche, die zum Ausmessen benutzt

wurden, zum Anderen durch die Ablesegenauigkeit der Pixel zustande. Der letzte Teil aus dem sich der Fehler zusammensetzt kommt von der linearen Approximation.

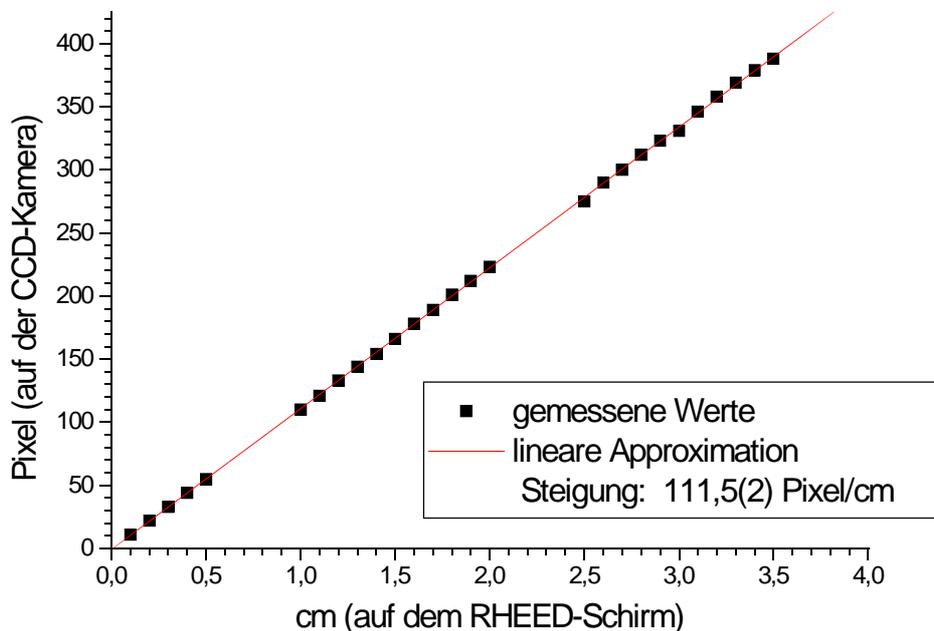


Abbildung 3.2: Kalibrierung der Kameraoptik

Weiterhin wurde nach dem Flashen mit Hilfe der 7×7 -Überstruktur die Abstandsmessung im reziproken Raum kalibriert. Dazu wurde der 1×1 -Streifenabstand in Pixeln ausgemessen und mit dem Wert für die Gitterkonstante ($a_0 = 3,84 \text{ \AA}$ in $[1-10]$ -Richtung) multipliziert, bevor dieser Wert in das Programm eingegeben wurde und die Optik kalibriert war. Die Abweichungen und Fehler, die dabei auftreten können, sind von der Proben- und Strahlposition bestimmt, da beim wandern des Strahls auf der Probe sich die Beugungsbilder verschoben und beim Verkippen oder drehen der Probe das Beugungsbild ebenfalls etwas wanderte. Der dabei entstehende Fehler bei den Messungen läßt sich auf etwa 5-10 % vom gemessenen Wert abschätzen, so daß diese Kalibrierung bei jeder benutzten Probe neu durchgeführt werden mußte.

4 Experimentelle Ergebnisse

Das folgende Kapitel befaßt sich mit den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Wachstumsexperimente. Da das Wachstumsverhalten von MnBi auf den beiden zur Verfügung stehenden Silizium-Oberflächenrekonstruktionen untersucht werden sollte, war es ebenso notwendig, das Verhalten der Einzelkomponenten auf den beiden Substraten zu studieren.

Die Gliederung dieses Kapitels folgt diesem Wege und stellt zuerst die beiden benutzten Siliziumoberflächen vor. Es schließt sich die Präsentation der Ergebnisse, die beim Wachstum von Bismut und Mangan gewonnen wurden, an, bevor zum Abschluß die Resultate für MnBi-Schichten dargelegt werden.

4.1 Oberflächenrekonstruktionen von Si(111)

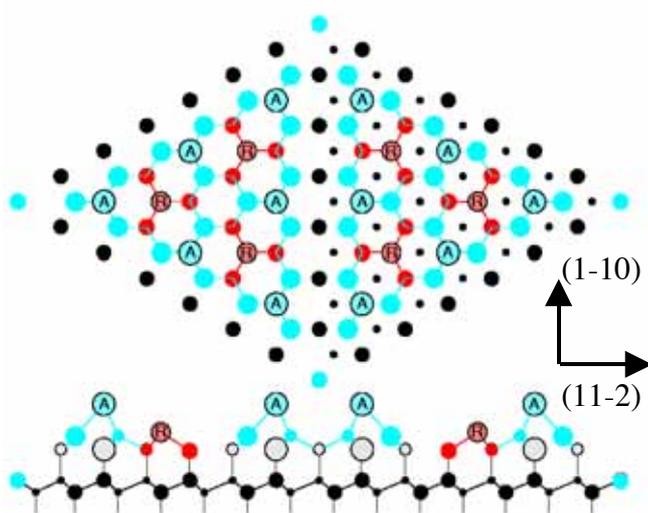
Silizium wächst in der Diamantstruktur auf, das heißt, daß jedes Siliziumatom im Kristall tetraedrisch von vier anderen Siliziumatomen umgeben ist. Die Atombindungen erfolgen dabei über die sp^3 -Hybridorbitale, so daß jedes Atom an Bindungen abgesättigt ist. Spaltet man den Kristall in einer kristallographischen Orientierung, z.B. in der [111]-Richtung, so erfolgt ein Bindungsbruch, bei dem am Ende jedes Oberflächenatom ein zur Bindung freies sp^3 -Hybridorbital besitzt. Diese Konstellation ist jedoch energetisch ungünstig, und so findet eine Umordnung der Atome in den ersten drei Lagen des Kristalls statt [16]. Dabei werden die freien Bindungen auf der Oberfläche reduziert und der Kristall minimiert seine freie Energie. Eine solche thermodynamisch stabile Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche ist die 7×7 -Oberflächenrekonstruktion, die seit 1959 bekannt ist [17]. Takayanagis DAS-Modell [18] erklärte dabei die experimentellen Daten. Es besagt, daß von den 102 Atomen in den ersten drei Lagen der Oberflächeneinheit zelle nur 19 eine freie Bindung aufweisen. Diese hohe Reduktion der freien Bindungen und somit auch der freien Energie erklärt die thermodynamische Stabilität der Struktur.

Die Anlagerung von Fremdatomen kann, durch die Absättigung weiterer freier Bindungen, die freie Energie des Systems weiter herabsetzen, indem die Oberfläche neu geordnet wird [16]. Das Verhalten von Bismut auf der Si(111)- 7×7 Oberfläche ist in der Literatur ausgiebig untersucht [19]-[25]. Es lagert sich nicht nur an die freien Bindungen an, sondern induziert eine Umordnung der Oberflächenatome. Dabei entsteht die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° Struktur. Sie liegt energetisch tiefer als die bloße Anlagerung von Bismutatomen auf die Siliziumoberfläche und ist daher thermodynamisch

stabiler.

Sowohl die 7×7 als auch die $\sqrt{3 \times \sqrt{3}} R30^\circ$ -Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche dienen im weiteren Verlauf der Arbeit als Substrate. Dabei wird erwartet, daß die Bi-rekonstruierte Oberfläche eine mögliche Störung des Wachstumsprozesses durch Silizidbildung verhindert. Daß eine Oberflächenrekonstruktion durch Bismut induziert werden kann, ist für die hier durchgeführten Wachstumsexperimente von Vorteil, da kein zusätzliches Material in den Wachstumsprozeß mit eingebracht werden muß. Dadurch lassen sich Komplikationen beim Wachstum und in der anschließenden Analyse vermeiden.

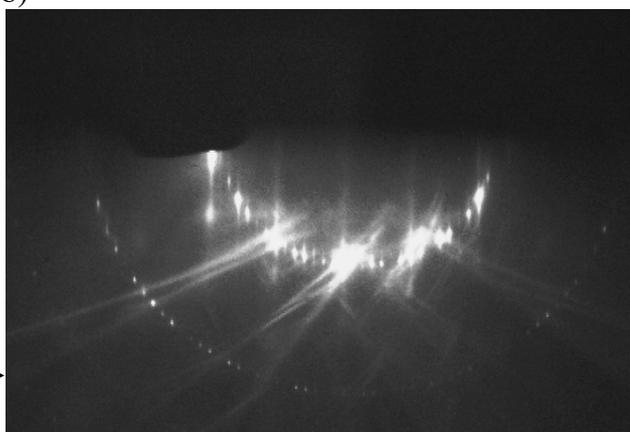
a)



A bedeutet Adatom und R Restatom.

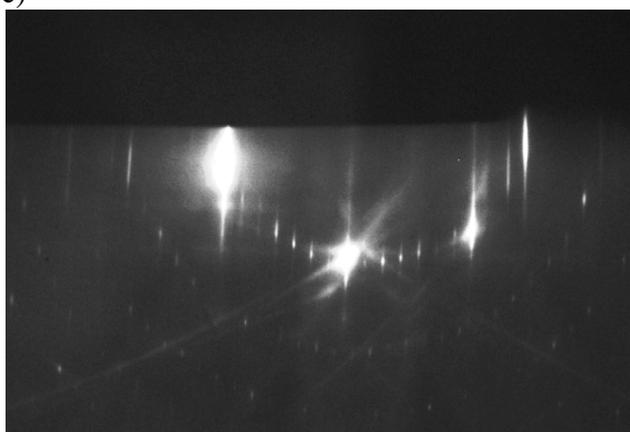
Man erkennt, daß auf der linken Hälfte alle Atome übereinander sind, während bei der rechten Hälfte die Schichten nicht vollkommen übereinander sind. Die linke Hälfte weist also einen Stapelfehler auf.

b)



(11-2)-Richtung

c)



(1-10)-Richtung

Abbildung 4.1: a) DAS-Modell (dimer adatom stacking fault) nach Takayanagi [18].

b) RHEED-Bild einer 7×7 -Oberflächenrekonstruktion entlang der (11-2)-Richtung.

c) RHEED-Bild der 7×7 -Rekonstruktion entlang der (1-10)-Richtung.

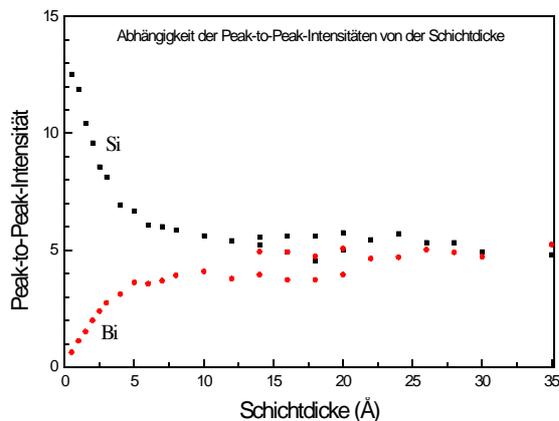
4.2 Bismut auf Si(111)

4.2.1 Bismut auf Si(111)-7x7

Zuerst sollte das Wachstumsverhalten von Bismut auf der Si(111)-7x7 Rekonstruktion untersucht werden. Um dabei einen Überblick über die tatsächlich erzielten Schichtdicken zu erhalten, wurde eine Intensitätseichung der Augerspektren durchgeführt. Dabei lassen sich, wie im Theorieteil (Kap. 2.3) erläutert, aus den Peak-to-Peak Intensitätsverhältnissen Aussagen über die Schichtdicken der jeweiligen Elemente an der Oberfläche machen. Außerdem gewinnt man dabei erste Einblicke über die möglichen Wachstumsmodi.

Das Experiment wurde bei einer Substrattemperatur von 30°C durchgeführt. Die Aufdampfprate betrug zunächst $0,14 \text{ \AA}/\text{min}$ und wurde im späteren Verlauf auf $0,26 \text{ \AA}/\text{min}$ gesteigert. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe des Schwingquarzes bestimmt.

a)



b)

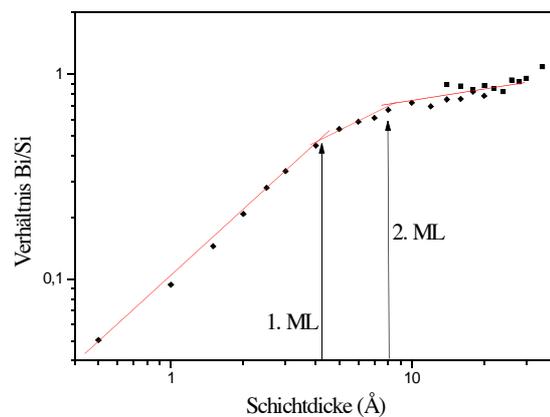


Abbildung 4.2: a) Peak-to-Peak-Intensitäten des Bi(101 eV) und des Si(92 eV)-Überganges in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

b) Logarithmische Darstellung der Verhältnisse von Bi/Si in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Geraden zeigen Änderungen in der Steigung des Graphen und damit die Vollendung einer Monolage an.

In Abbildung 4.2a) ist die Abhängigkeit der Intensitäten der Auger-Übergänge für Bismut (101 eV) und für Si (92 eV) von der Schichtdicke des aufgedampften Bismuts dargestellt. Man erkennt eine exponentielle Abnahme der Silizium Peak-to-Peak-Intensität mit Zunahme der Bismut-Schichtdicke. Im Gegenzug steigt die Bismut Peak-to-Peak-Intensität exponentiell an. Der Verlauf der Kurven ist im Vergleich mit den theoretischen Verläufen, vgl. Kap. 2.3, ein Anzeichen für

lagenweises Wachstum. Eine Unterscheidung zwischen Frank-van der Merwe- und Stranski-Krastanov-Wachstum kann jedoch nicht erfolgen, da bei den beiden Wachstumsmodi der anfängliche Verlauf der Kurven identisch ist und sich erst bei höheren Bedeckungen unterscheidet, die hier durchgeführten Messungen jedoch den dafür entscheidenden Teil der Bi-Schichtdicke nicht erreichten. Aus der logarithmischen Auftragung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 4.2 b) läßt sich folgende Information gewinnen: Aus der Änderung in der Steigung der Kurve kann man erkennen, wann die Bildung einer Monolage des aufgedampften Materials abgeschlossen ist. Schätzt man die Steigungen, wie sie in dem Diagramm eingetragen sind, ab, so erhält man für die erste Monolage eine Dicke von etwa 4 Å, während für die zweite Lage eine Dicke von etwa 8 Å abzulesen ist. Im Vergleich zu einem berechneten Wert von 2,76 Å für eine Monolage Bismut auf Si(111) sind diese Werte zu groß. Dies würde die Vermutung eines nicht vollständig homogenen Lagenwachstums von Bismut auf Silizium stützen.

Als nächstes wurden Bismutschichten von bis zu 50 Å Dicke bei Raumtemperatur (30°C) auf das Si(111)-7x7 Substrat aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug dabei etwa 0,4 Å/min und der Aufdampfdruck stieg nicht über $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Das Schichtwachstum wurde mit Hilfe des RHEED-Systems beobachtet. Es konnte dabei festgestellt werden, daß die aufgedampften Schichten stets polykristallin waren, was im RHEED- Bild als Ringstruktur deutlich sichtbar war.

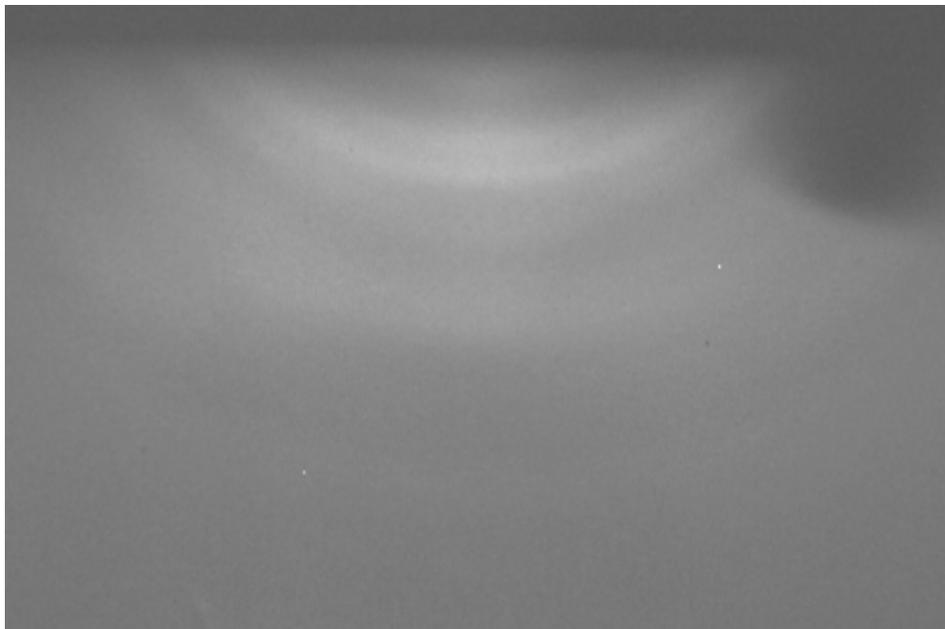


Abbildung 4.3: 50 Å Bi/Si(111)-7x7 bei Raumtemperatur aufgedampft. Das Bild zeigt Ringstruktur, die auf polykristallines Wachstum hindeutet.

Während des Aufdampfens verschwanden bis zu einer Dicke von etwa 2 Å die 7x7-Überstrukturreflexe und die gesamte Intensität des spekularen Reflexes fast vollständig. Ab einer Dicke von etwa 10 Å bildete sich die in Abbildung 3.3 sichtbare polykristalline Struktur aus. Es konnte dabei

leider nicht die in der Literatur [26] berichtete epitaktische Herstellung von Bismut auf Si(111) nachvollzogen werden, jedoch konnte bestätigt werden, daß bis zu einer Dicke von 10Å kein geordnetes Wachstum zu beobachten ist.

Obwohl die einzelnen sichtbaren Ringe in Abbildung 4.3 recht breit sind, die Breite entspricht einer Ablenkung des Elektronenstrahls von etwa 0,2°- 0,5°, konnte durch das Ausmessen der Struktur, wie es in Kap. 2.2 beschrieben wurde, die beobachtbare Struktur auf zwei Möglichkeiten eingegrenzt werden, nämlich die rhomboedrische und die monokline Struktur. Im Rahmen der erzielten Genauigkeit stimmt dieses Ergebnis mit Röntgenstrukturanalysen [27] überein, wonach Bismut rhomboedrisch kristallisiert.

Im Nachhinein wurden die Bismut-Schichten in der Hoffnung getempert, daß sich die Oberfläche und die Kristallinität der Schichten durch die bessere Beweglichkeit der Atome bei höheren Temperaturen entscheidend verbessert. Dazu wurden die einzelnen Filme mit einer Rate von etwa 10 K/min erwärmt und während des Aufheizprozesses mittels RHEED beobachtet. Dabei war ein völliges Verschwinden jeglicher Struktur oberhalb von etwa 210°C sichtbar. Wurde die Probe daraufhin abgekühlt, so tauchte die vor dem Temperprozeß vorhandene Struktur wieder auf. Diese Prozedur ließ sich beliebig oft wiederholen. Eine Erklärung fand sich allerdings erst, als der Effekt auch bei den Bismut-Schichten auf Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°: Bi, auf die weiter unten noch eingegangen wird, beobachtet wurde. Bei der Fortführung der Temperexperimente auf über 300°C war zwar keine sichtbare Änderung im RHEED-Bild erkennbar, jedoch änderten sich die Auger-Spektren deutlich.

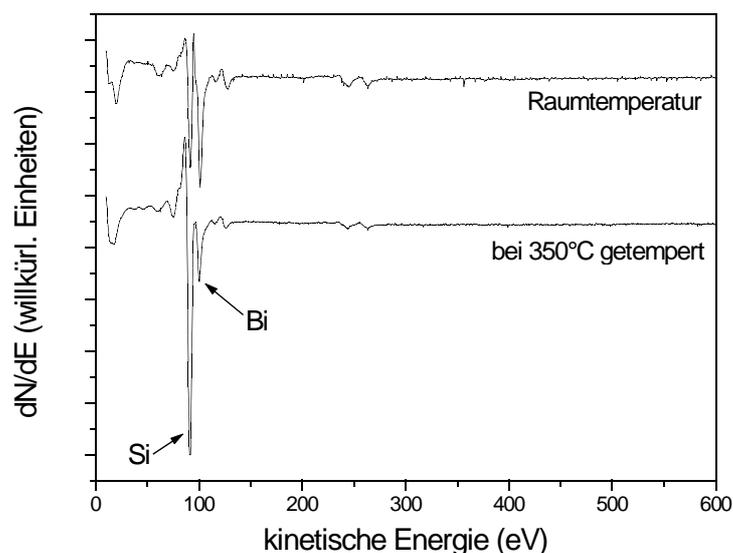


Abbildung 4.4: Auger-Spektren von 25Å Bi/Si(111)-7x7, bei Raumtemperatur und nach Tempern auf 350°C.

In Abb. 4.4 erkennt man, daß die Intensität des Auger-Signals vom Bismut nach dem Tempern sehr stark zurückgegangen ist. Betrachtet man das Verhältnis der Intensitäten vom Silizium- und Bismut-Peak, so würde es hier für eine Bismut-Schichtdicke von etwa 2 \AA sprechen. Da im RHEED-Bild keine Veränderung sichtbar war, läßt sich daraus schließen, daß bei diesen Temperaturen Bismut von der Probenoberfläche desorbiert. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß bei Temperaturen oberhalb von 400°C bis etwa 500°C die Intensität des Auger-Signals für Bismut auf ein Schichtdickenäquivalent von einer Monolage absinkt und bei Temperaturen oberhalb 600°C gänzlich verschwindet. Mit dieser Änderung des Auger-Signals geht dann auch eine Änderung im RHEED-Bild einher, bei dem man bei den hohen Temperaturen ($T > 400^\circ\text{C}$) zuerst die 1×1 -Streifen vom Silizium sieht, ehe oberhalb von 650°C die 7×7 -Oberflächenrekonstruktion erkennbar wird.

4.2.2 Herstellung der $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{R}30^\circ$: Bi-Überstruktur

Im ersten Schritt sollte die $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion, die in der Literatur bekannt ist z.B. [19], hergestellt werden, damit im weiteren Verlauf der Experimente möglichst reproduzierbar gute Substrate zur Verfügung standen. Dazu mußten, im Einklang mit den Angaben in der Literatur [19], geeignete Werte für die Substrattemperatur, die Wachstumsrate und die Schichtdicke gefunden werden.

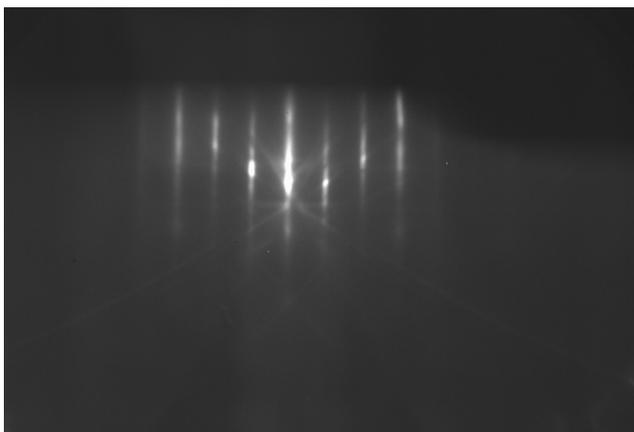
Es wurde damit begonnen, bei einer Substrattemperatur von 500°C $1/3$ Monolage Bismut auf die Probe aufzudampfen. Dabei bildete sich jedoch die $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion nicht aus. Erst als die aufgedampfte Schicht eine nominelle Dicke von einer halben bis einer Monolage erreichte, wurden im RHEED-Bild Streifen sichtbar, die einer $\sqrt{3}$ -Oberflächenrekonstruktion entstammen. Als nächstes wurde die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses variiert. Dabei wurde deutlich, daß sich bei einer Temperatur von unter 450°C keine Oberflächenrekonstruktion ausbildet und die Probe im Nachhinein auf über 550°C getempert werden mußte, um die gewünschte Struktur zu erhalten. Beim Tempern sollte jedoch darauf geachtet werden, daß sich vorher mehr als eine Monolage Bismut auf der Probenoberfläche befindet, da bei diesen hohen Temperaturen das Bismut leicht von der Oberfläche desorbiert. Oberhalb einer Substrattemperatur von 500°C konnte sich die gewünschte Rekonstruktion beim Aufdampfen nicht ausbilden, da die Desorptionsrate bei diesen Temperaturen zu hoch ist. Dies wurde dadurch bestätigt, daß das Auger-Spektrum einer nach

Schwingquarzanzeige zehn Monolagen dicken Bismut-Schicht ein Intensitätsverhältnis entsprechend einer Monolage aufwies, und sowohl RHEED- als auch LEED-Bilder eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur zeigten. Aus diesen Untersuchungen konnte geschlossen werden, daß es sich bei den 500°C Substrattemperatur um eine Gleichgewichtstemperatur handelt, bei der höchstens eine Monolage Bismut auf der Oberfläche haften bleibt, während darüber hinaus angebotenes Bismut direkt wieder desorbiert. Wurde nun die $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Bismut-Oberfläche weiter aufgeheizt, so zeigte sich, daß die Rekonstruktion bis zu einer Temperatur von etwa 650°C stabil bleibt. Erst danach begann auch diese Monolage zu desorbieren.

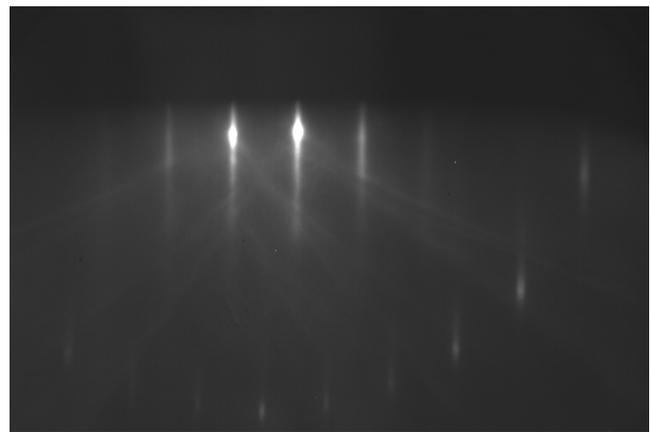
Im weiteren Verlauf wurde Bismut bei einer Substrattemperatur von 500°C mit verschiedenen Aufdampfraten gewachsen. Es zeigte sich kein struktureller Unterschied zwischen den langsam aufgedampften, etwa $0,1 \text{ \AA}/\text{min}$, und den schnell aufgedampften, etwa $1 \text{ \AA}/\text{min}$, Proben, so daß nun stets vergleichbare Proben als Substrate zur Verfügung standen.

Abbildung 4.5 zeigt RHEED-Aufnahmen der $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion in den beiden hochsymmetrischen Richtungen von Si(111). In der [1-10]-Richtung sieht man eine Drittelung der Silizium 1×1 -Streifen, mit einem Abstand von $11,5(1) \text{ \AA}$. In der [11-2]-Richtung erkennt man die Silizium 1×1 -Struktur mit einem Streifenabstand von $6,65(10) \text{ \AA}$. Die RHEED-Bilder sind dabei mit dem LEED-Bild (b) konsistent, bei dem man einen ähnlichen Abstand der Punkte ermittelt. Dabei stimmen die experimentell bestimmten Abstände sehr gut mit den theoretisch erwarteten Werten von $11,52 \text{ \AA}$ in der [1-10]-Richtung bzw. $6,65 \text{ \AA}$ in der [11-2]-Richtung überein.

a)



[1-10]-Richtung



[11-2]-Richtung

Abbildung 4.5 a: RHEED-Aufnahmen der $\sqrt{3}$ -Überstruktur in der (1-10) und (11-2)-Richtung bei 30keV.

b)

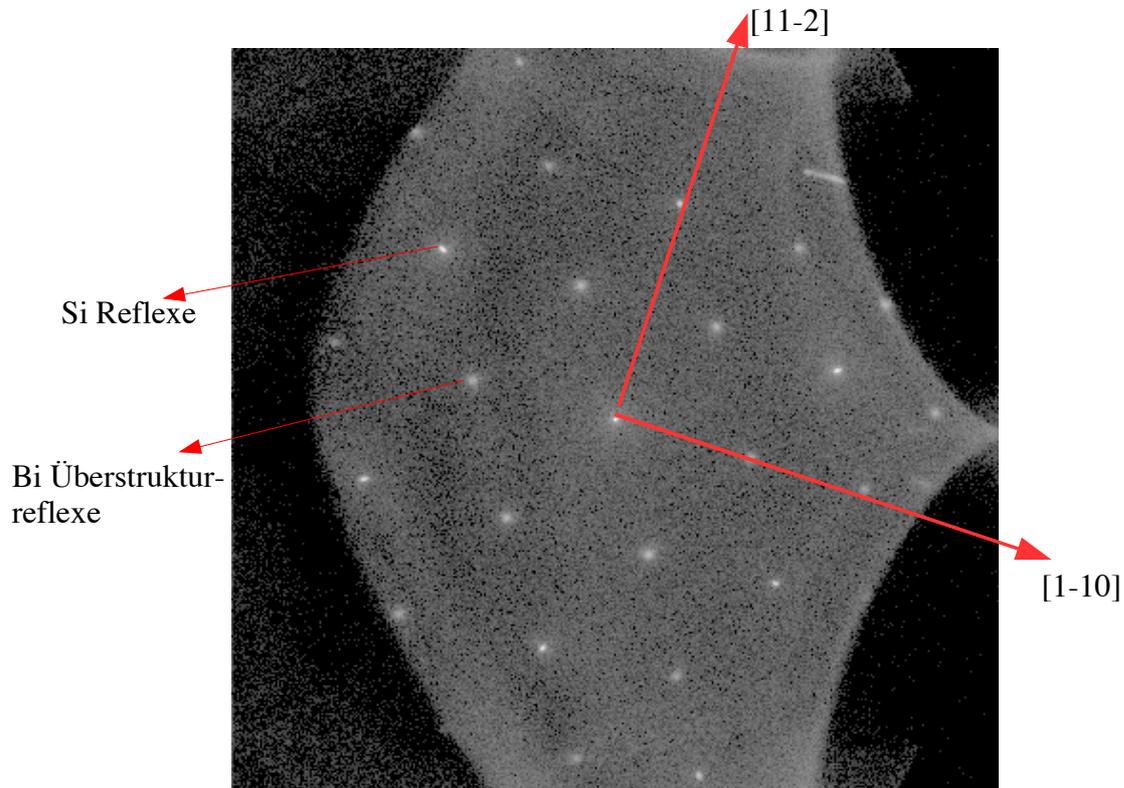


Abbildung 4.5 b: LEED-Bild derselben Struktur aufgenommen mit einer Energie von 85eV.

4.2.3 Bi/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°: Bi

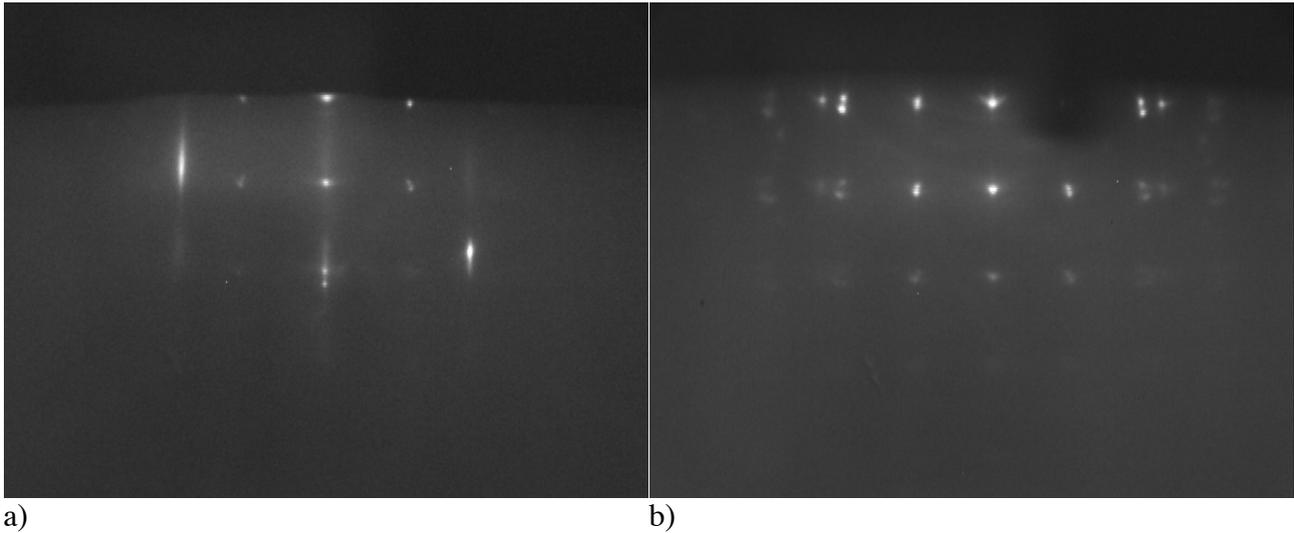
Im Folgenden wurde die Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°: Bi-Oberflächenrekonstruktion als Substrat verwendet, worauf Bismut weiter aufgedampft wurde, um das weitere Wachstumsverhalten von Bismut zu studieren.

Als erstes wurden fünf Monolagen Bismut, entsprechend etwa 13,8 Å, bei Raumtemperatur auf das Substrat gedampft, wobei der Aufdampfdruck unter $1\cdot 10^{-9}$ mbar blieb. Im RHEED-Bild wurde dabei ein Ähnliches Wachstumsverhalten der Schicht wie bei Bi/Si(111)-7x7 beobachtet. Die Intensität der Streifen der Oberflächenrekonstruktion wie auch des spekularen Reflexes nahm sehr schnell ab.

Bei einer Dicke von etwa 2 \AA tauchte eine sichtbare Ringstruktur auf, deren Analyse zum gleichen Ergebnis wie in Kap. 4.2.2 führte. Da das polykristalline Wachstum hier schon früher einsetzt als auf der 7×7 , läßt sich schließen, daß das Bismut ungestörter auf der Bi-induzierten Oberfläche aufwächst als auf der reinen Silizium-Oberfläche. Beim anschließenden Tempern der Schicht mit einer Aufheizrate von 10 K/min , war bei einer Temperatur von etwa $200^\circ\text{-}210^\circ\text{C}$ ein völliges Verschwinden jeglicher Intensitäten im RHEED-Bild zu beobachten. Beim Abkühlen der Probe tauchte die Struktur indes wieder auf. Dieser Vorgang war also reversibel und ließ sich beliebig oft wiederholen. Dabei verschwand die beobachtbare Struktur in einem kleinen Temperaturintervall von höchstens 5 K . Da Bismut eine Schmelztemperatur von 271°C besitzt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hier um einen Phasenübergang handelt, obwohl die Temperatur um über 70 K niedriger ausfällt. Dies stellt aber kein größeres Problem dar, da sich die physikalischen Eigenschaften von dünnen Schichten zum Teil erheblich von denen ausgedehnter Festkörper (bulk) unterscheiden.

Es sollte nun untersucht werden, wie sich das Wachstumsverhalten ändert, wenn die Substrattemperatur oberhalb dieser kritischen Temperatur liegt. Bismut-Schichten zwischen einer und zehn Monolagen Dicke wurden deshalb bei einer Temperatur von 250°C aufgedampft. Die Aufdampfrate befand sich immer bei $0,4 \text{ \AA/min}$, der Aufdampfdruck unterhalb $1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Während des Aufdampfprozesses wurde das Wachstum mit Hilfe des RHEED-Systems beobachtet.

Bei allen Schichten verschwanden am Anfang die $\sqrt{3}$ -Überstruktureflektive und bis zu einer Schichtdicke von zwei Monolagen blieb die 1×1 -Struktur des Siliziums im RHEED-Bild sichtbar. Das läßt sich damit erklären, daß bei den niedrigen Bedeckungen mit Bismut der Elektronenstrahl die Schicht zu durchdringen vermag und somit noch etwas vom Substrat durch die Schicht durchscheint. Oberhalb von zwei Monolagen verschwand auch diese Struktur und im RHEED-Bild war nichts mehr zu erkennen. Wird nach dem Aufdampfen die Probe abgekühlt, so tauchen unterhalb von 100°C Volumenpunkte im RHEED-Bild auf. Dabei erkennt man bei niedrigen Bedeckungen, unterhalb von zwei Monolagen, zusätzlich die 1×1 -Streifen vom Substrat (Abb. 4.6).

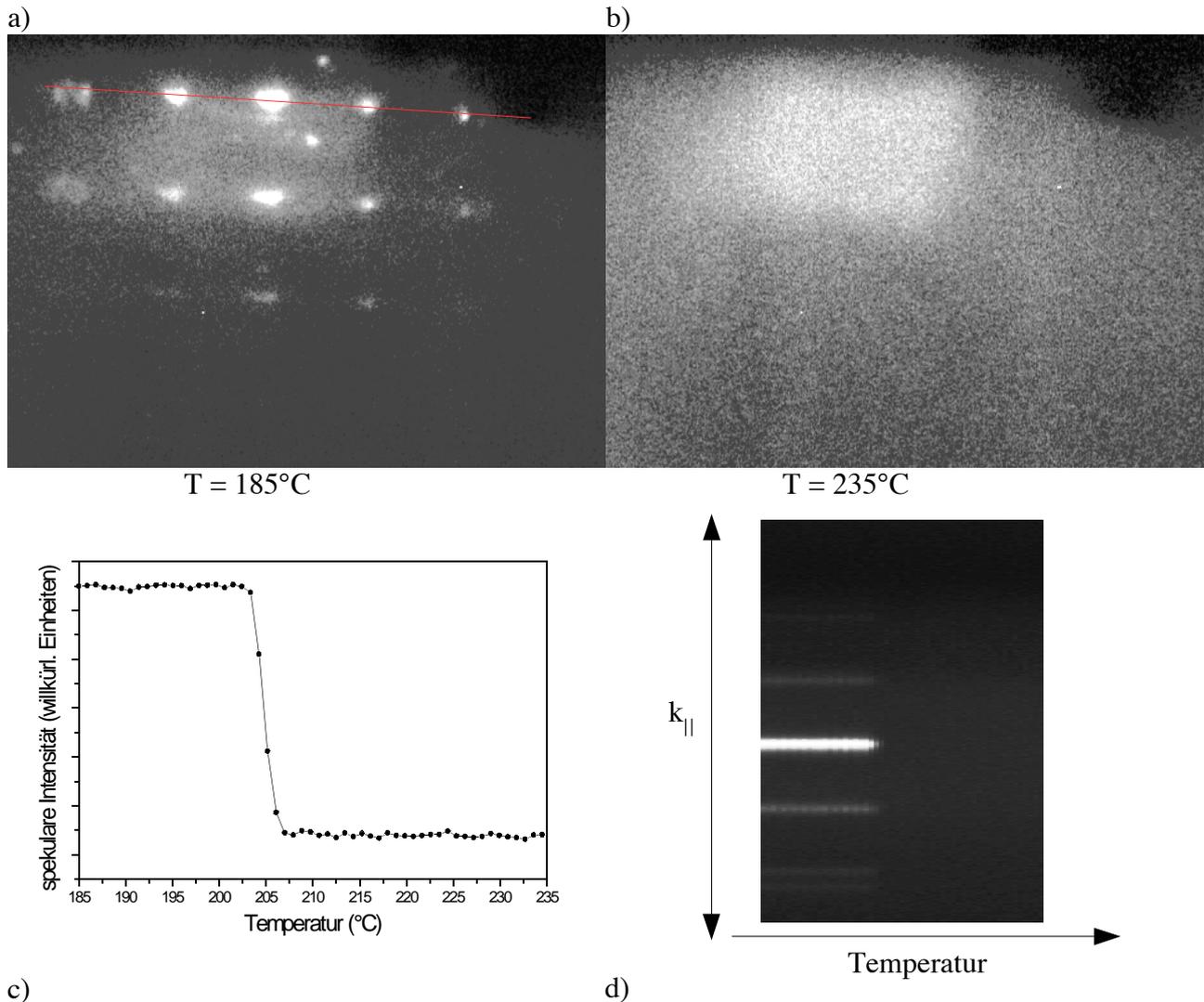


*Abbildung 4.6: RHEED-Bilder in der [1-10]-Richtung, aufgenommen mit einer Beschleunigungsspannung von 30keV.
 a) 1 ML Bi/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$:Bi. Neben der Volumenstruktur sind die 1x1-Reflexe vom Si sichtbar.
 b) 10 ML Bi/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$:Bi. Man erkennt hier nur noch die Volumenstruktur.*

In den RHEED-Bildern erkennt man, daß es sich nur in der mittleren Spalte um einzelne Punkte handelt. In den anderen Spalten erkennt man mehrere Punkte nebeneinander. Dabei ergab eine Auswertung der Abstände, daß in beiden hochsymmetrischen Richtungen des Siliziums die Spalten etwa $6,25 \text{ \AA}$ und die Reihen etwa $5,9 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind. Die Struktur des sichtbaren Beugungsbildes ist bereits so komplex, daß keine Rückschlüsse auf die reale Struktur der Schicht getroffen werden können. Die aufgenommenen LEED-Bilder zeigten bei den niedrigen Bedeckungen noch schwach eine 1x1-Struktur vom Substrat, während bei den großen Schichtdicken keine Struktur mehr sichtbar war. Das läßt sich darauf zurückführen, daß durch das kolumnare Wachstum keine geordnete Oberfläche existiert und somit das LEED auch keine Periodizitäten erkennen kann.

Ein Aufheizen der Schichten brachte das gleiche Ergebnis wie bei den polykristallinen Proben, vgl. Kap. 4.2.2. Jegliche Struktur verschwand oberhalb von etwa 210°C und tauchte beim Abkühlen wieder auf. Eine genauere Analyse des strukturellen Übergangs erfolgte dabei über die Aufnahme der Intensität des spekularen Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur. Es zeigte sich, daß der Übergang sehr scharf ist (Abb. 4.7). Innerhalb von 1-2 K verschwand die Intensität vollkommen, und es war möglich, die Temperatur des Überganges zu 207°C zu bestimmen. Das rasche Abfallen der Intensität spricht dafür, daß es sich hierbei um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Es ist jedoch leider nicht möglich eine absolute Temperatur anzugeben, da die Temperaturmessung bei diesen Temperaturen sehr ungenau ist (vgl. Kap. 3.1). Diese Ungenauigkeit dürfte auch dafür verantwortlich sein, daß das Wiederauftauchen der Struktur stets erst bei etwa 100°C beobachtet wurde. Außerdem lieferte eine Wiederholung des Aufheizens stets leicht verschiedene

Temperaturen für den Phasenübergang.



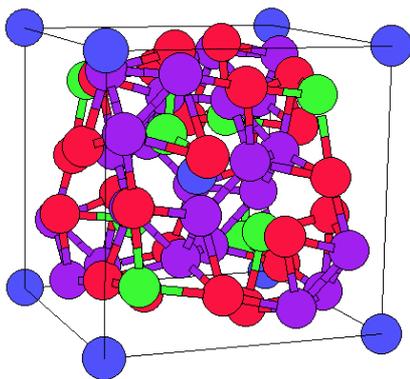
c) *Abbildung 4.7:* In den oberen Bildern ist die Struktur vor und nach dem Phasenübergang zu sehen. Die rote Linie markiert den Sensor mit dem die Intensität gegenüber der Temperatur aufgenommen wurde d). c) zeigt die Auswertung der spekularen Intensität. Die Übergangstemperatur wurde an der Flanke zu 207°C bestimmt.

Eine Serie von Augerspektren sollte Aufschluß darüber geben, ob auch mit dieser Analyseverfahren zwischen der festen und der flüssigen Phase unterschieden werden kann. Es wurden Spektren nach dem Aufdampfen, bei 250°C und nach dem Wiederabkühlen aufgenommen. Was die Intensitäten angeht, konnten jedoch keine Änderungen in den Spektren beobachtet werden, so daß der Phasenübergang im Auger-Spektrum unsichtbar bleibt.

4.3 Mangan auf Si(111)

Mangan erwies sich schon frühzeitig als strukturell äußerst komplex. Es besitzt vier in der Literatur [28] erwähnte und vieldiskutierte Modifikationen. Die erste α -Mn ist eine komplex kubische Struktur mit 58 Atomen in der Einheitszelle, die in vier Gruppen zu 2 x 24, 1 x 8 und 1 x 2 Atomen angeordnet sind [28],[29], mit einer Gitterkonstanten von 8,89 Å. Das ist die stabile Modifikation von Mangan bis zu Temperaturen von etwa 1070 K. Darüber existiert eine zweite Mangan-Phase, die sogenannte β -Phase. Sie ist ebenfalls komplex kubisch, enthält jedoch nur noch 20 Atome in der Einheitszelle, deren Ausmaße 6,29 Å betragen [29]. Die Atome sind dabei in zwei Gruppen angeordnet, von denen die eine 12 und die andere 8 Atome beinhaltet. Die Modifikation ist nicht stabil, sondern wandelt sich bei Abkühlung unter 1000 K in die α -Phase um. Abbildung 4.8 zeigt ein strukturelles Modell beider Phasen, das in der Literatur weitgehend akzeptiert ist.

a)



b)

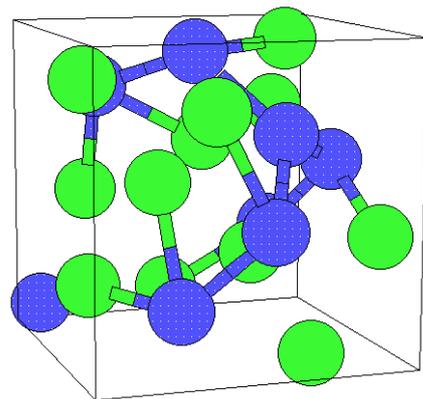


Abbildung 4.8: a) Die Abbildung zeigt die Struktur von α -Mn.

b) Die Abbildung zeigt ein Strukturmodell für β -Mn aus [30]

Bei den anderen beiden Modifikationen herrscht nicht so viel Einigkeit, wohl auch deshalb, weil die Strukturen nicht so ausführlich untersucht wurden wie die ersten beiden. Gesichert sind die Temperaturen, bei denen diese Phasen existieren. Das δ -Mangan ist dabei die Hochtemperaturphase und bildet sich bei Temperaturen zwischen 1400 K und 1520 K. Seine Struktur scheint kubisch raumzentriert (bcc) zu sein [28], jedoch fehlen ausführliche Untersuchungen an dieser Modifikation. Dem γ -Mangan, das zwischen 1370 K und 1400 K existiert, werden mehrere ähnliche Strukturen zugeschrieben. Wyckoff [28] hält die Struktur für eine tetragonale Störung eines ccp-Gitters

(kubisch dichteste Packung) beziehungsweise für eine ccp-Struktur mit $a_0=3,86 \text{ \AA}$. Währenddessen schreibt Sagel [27] dem γ -Mangan eine tetragonale Struktur mit $a_0=3,79 \text{ \AA}$ und $c_0=3,53 \text{ \AA}$ zu. Erschwerend kommt zu dieser Diskussion noch die Tatsache hinzu, daß γ -Mangan auch bei tieferen Temperaturen stabilisiert werden kann, wobei sich die Struktur nochmals leicht verändert. Für die gequenchte Phase gibt es wiederum mehrere Modelle zur Erklärung der Struktur. Dabei sind die kubisch flächenzentrierte (fcc), die tetragonale und die fcc mit Streckung an trigonalen Achse die meistbenutzten Modelle [28],[31]. Einzig über die Tatsache, daß γ -Mangan antiferromagnetische Eigenschaften besitzt, scheint in der Literatur Einigkeit zu herrschen.

Neben den strukturellen Untersuchungen fanden bisher auch Wachstumsuntersuchungen von Mangan auf verschiedenen Substraten und Oberflächen statt [31]-[41]. Es stellte sich heraus, daß Mangan epitaktisch auf den verwendeten Substraten aufwächst. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den (111)-Oberflächen, auf denen Mangan in der γ -Modifikation aufwächst und Gitterfehlpassungen von etwa 6% zu überwinden vermag [41]. Es ist ebenfalls über epitaktisches Wachstum von Mangan auf Si(111)-7x7 berichtet worden, wobei scheinbar mehrere mögliche Oberflächenrekonstruktionen beobachtet wurden [42].

In diesem Abschnitt soll nun das Wachstumsverhalten von Mangan auf die beiden zur Verfügung stehenden Oberflächenrekonstruktionen untersucht werden.

4.3.1 Mn/Si(111)-7x7

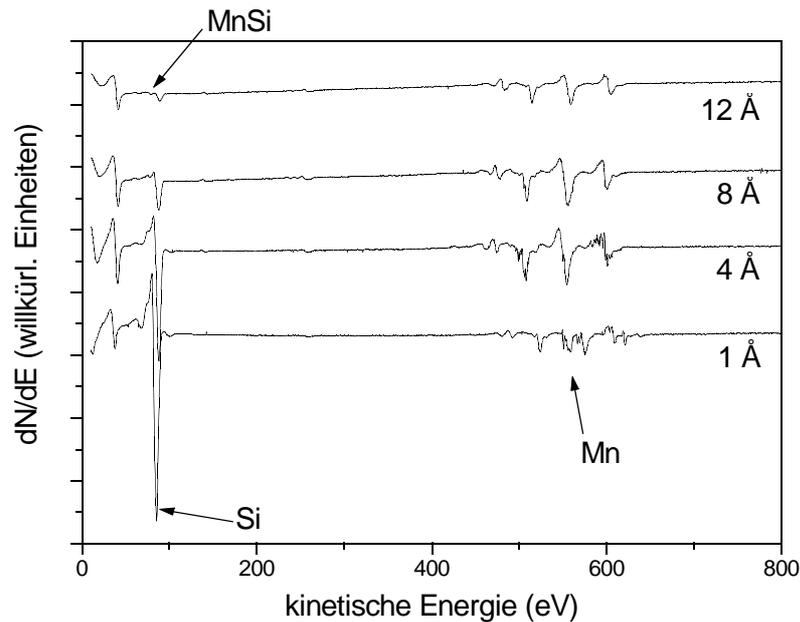
Zunächst wurde, wie zuvor bei den Wachstumsuntersuchungen an Bi (Kap. 4.2.1), eine Intensitätseichung der Auger-Spektren durchgeführt. Dabei sollte nicht nur geklärt werden, wie Mangan bei Raumtemperatur aufwächst, sondern auch ob und ab welcher Schichtdicke die in der Literatur [43],[44] beschriebene Silizidbildung stattfindet.

Während des Experimentes betrug die Aufdampftrate etwa $0,13 \text{ \AA}/\text{min}$, und der Aufdampfdruck lag deutlich unter $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Das Substrat wurde auf 30°C gehalten und beim Aufdampfprozess nur unwesentlich durch den Verdampfer erwärmt.

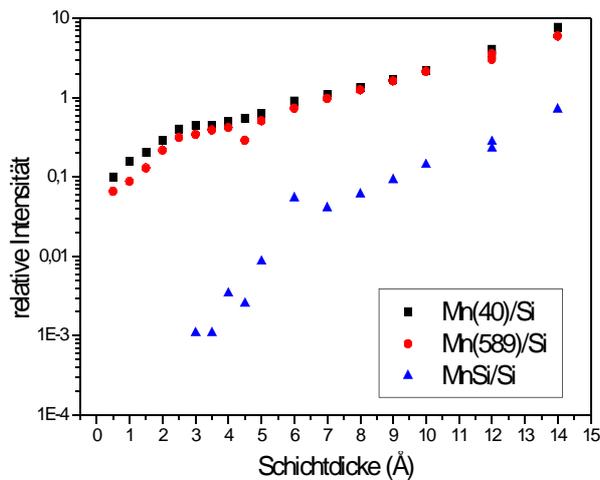
Bis zu einer Schichtdicke von 5 \AA wurde alle $0,5 \text{ \AA}$ ein Augerspektrum aufgenommen, zwischen 5 \AA und 10 \AA dann jeweils nach einem Ångström. In Abb. 4.9 a) sind einige ausgewählte Spektren

dargestellt. Man erkennt, daß während des Wachstums der Mangan-Schicht die Peaks von Mangan, einer bei etwa 40eV und drei zwischen 500eV und 610eV, an Intensität zunehmen, während der Silizium LVV-Übergang (92eV) deutlich an Intensität verliert, wie man es für das Wachstum auch erwarten würde. Ebenso auffällig ist das Auftauchen einer neuen Struktur im Spektrum bei einer Energie von ca. 80eV ab einer Schichtdicke von etwa 3 Å. Dieser Peak gehört zum MnSi und wird auch in der Literatur [44] angegeben. Bei der logarithmischen Darstellung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 4.9b), erkennt man, daß dieser Peak während des Schichtwachstums an Intensität gewinnt. Die Streuung der Werte kommt daher, daß das Ausmessen der Peak-to-Peak-Intensitäten von MnSi aufgrund der relativ kleinen Struktur noch recht schwierig und fehlerbehaftet war. Ungewöhnlich am Diagramm ist auch der Kurvenverlauf für Mn(40,589)/Si. Während eine Sättigungskurve erwartet wird, besitzen die Kurven zwischen 3 Å und 6 Å ein Plateau, in dem sich das Verhältnis von Mangan zu Silizium kaum ändert. Im Gegensatz dazu steigt die Silizidkurve in diesem Bereich steil an. Das Verhalten läßt sich damit erklären, daß eine bestimmte Menge an Mangan auf der Oberfläche vorhanden sein muß, ehe die Silizidbildung einsetzen kann. Es wird dann so lange Mangan als Silizid gebunden, bis sich eine komplette Grenzschicht gebildet hat, erkennbar als Plateaubereich der Mn/Si-Kurven. Danach wächst das Mangan im Gleichgewicht mit der Silizidbildung weiter. Das kann durch den Vergleich der Intensitätsverhältnisse von MnSi zu Mn bestätigt werden. Die Kurve in Abb. 4.9c) hat einen Knick, genau wie man es für die Vollendung einer Monolage aus den Peak-to-Peak-Intensitäten erwarten würde. Das Wachstum von Mangan erfolgt also zuerst geschlossen, das heißt lagenweise, während bei dickerer Schicht wieder nicht zwischen Frank-van der Merwe- und Stranski-Krastanov- Wachstum unterschieden werden kann, obwohl Evans [42] das Wachstum als Volmer-Weber-Wachstum charakterisierte.

a)



b)



c)

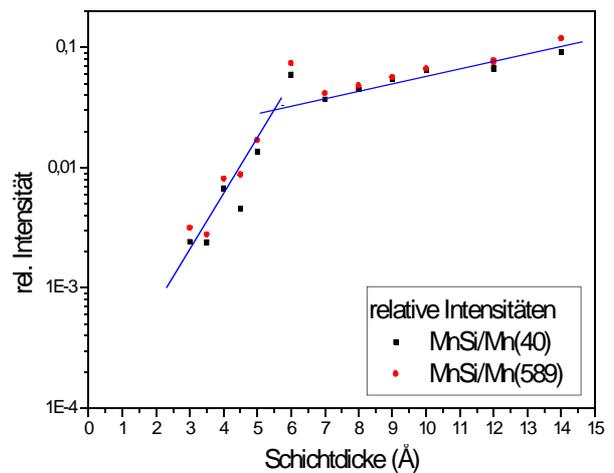


Abbildung 4.9: a) Auger-Spektren bei verschiedenen Schichtdicken

b) Logarithmische Darstellung der Peak-to-Peak-Intensitätsverhältnisse jeweils zu Silizium

c) Logarithmische Darstellung der relativen Peak-to-Peak-Intensitäten von MnSi/Mn. Die Geraden geben die verschiedenen Steigungen an, die jeweils zum Abschluß einer Monolage gehören.

Aufgrund der RHEED-Analyse beim Schichtwachstum konnte wieder auf ein polykristallines Wachstum von Mangan geschlossen werden (vgl. Abb. 4.11), im Widerspruch zu den Ergebnissen von Kawamoto [44] und Shivaprasad [43], die schon bei Raumtemperatur ein epitaktisches Wachstum beobachteten.

Im Anschluß an diese Untersuchung wurde die 15 Monolagen dicke Schicht getempert. Dabei

sollten mögliche strukturelle Veränderungen mittels RHEED und eine mögliche Veränderung der Schichtzusammensetzung mittels AES beobachtet werden. Die Probe wurde mit $10 \text{ K}/\text{min}$ unter ständiger Beobachtung des RHEED-Bildes aufgeheizt. Sie wurde 10 Minuten auf der eingestellten Temperatur gehalten, ehe sie wieder abgekühlt wurde.

Das Ergebnis der Untersuchungen mit dem Auger-Spektrometer ist in Abbildung 4.10a) dargestellt.

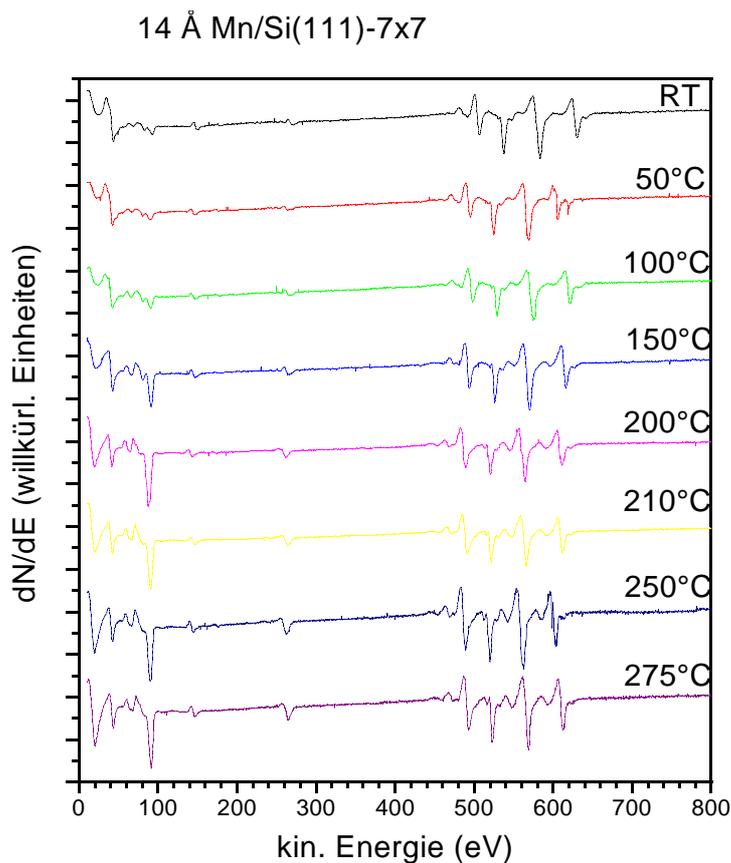


Abbildung 4.10 a: Dargestellt sind die Auger-Spektren, die beim Temperprozeß von 14Å Mn/Si(111)-7x7 aufgenommen wurden. Es ist deutlich die Zunahme des Silizium-Peaks bei 92eV zu erkennen.

Man erkennt, daß nach jedem Tempersschritt der Silizium-LVV-Peak (bei 92eV) an Intensität gewinnt, während der MnSi-Peak (ca. 80eV) an Intensität verliert, bis er bei einer Temperatur von 275°C nicht mehr meßbar ist. Die Zunahme der Silizium-Peak-to-Peak-Intensität könnte zwei Ursachen haben. Zum einen könnte das Mangan beim Aufheizen der Probe zusammenlaufen und Inseln bilden, wobei relativ große Flächen vom Substrat sichtbar wären und damit die beobachtbare Linienintensität des Siliziumüberganges erheblich steigen würde.

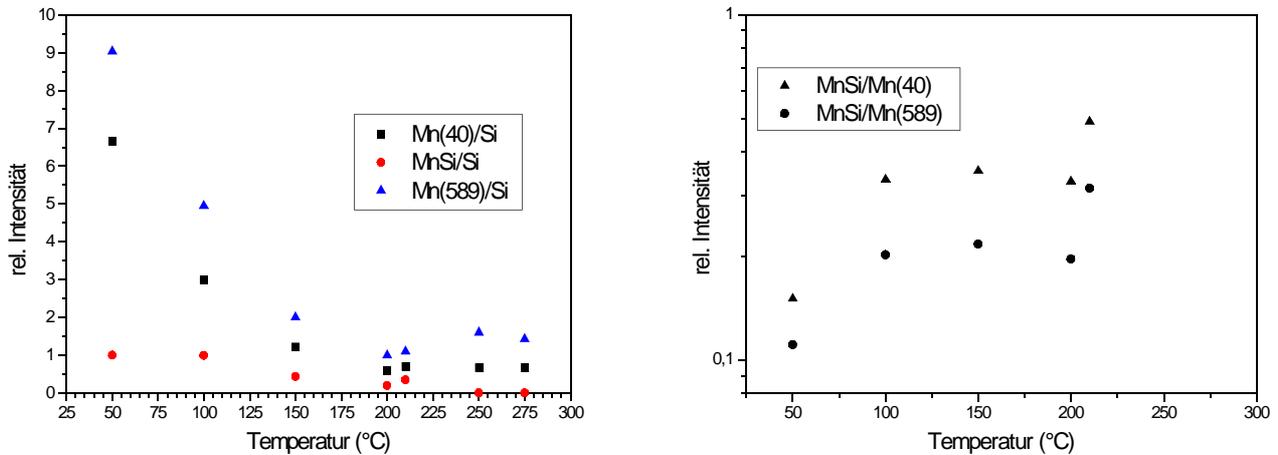


Abbildung 4.10 b): Dargestellt sind, im linken Diagramm die relativen Linienintensitäten von Mn bzw. MnSi zu Si nach dem Temperprozeß. Man erkennt einen Abfall der Intensitäten, bis zu einem Sättigungswert. Im rechten Teilbild sieht man das Verhalten vom MnSi zum Mn. Hier ist ein Anstieg bis zu einem Sättigungswert zu erkennen.

Dem widersprechen jedoch zwei Tatsachen. Würde das Mangan zusammenlaufen, so müßte das Mangan-Silizid auf der Substratoberfläche im Augerspektrum sichtbar sein. Da Silizide durch die bestehenden kovalenten Bindungen thermodynamisch sehr stabil sind, scheint es wenig wahrscheinlich, daß sie bei den hier benutzten Temperaturen zerfallen. Außerdem würde man bei einem Zusammenlaufen der Schicht im RHEED-Bild eine Volumenstruktur erwarten, aufgrund der Durchstrahlung der sich bildenden Inseln. Man erkennt jedoch eine streifenförmige Struktur im RHEED-Bild (vgl. Abb. 4.11), was für eine glatte und geschlossene Oberfläche spricht (Weitere Details zum strukturellen Verhalten werden weiter unten besprochen). Eine plausible Erklärung für das Ansteigen der Silizium-Linienintensität, wie sie in Abbildung 4.10b) erkennbar ist, lautet, daß während des Aufheizens der Probe das Silizium durch die Manganschicht hindurch an die Oberfläche diffundiert. Dabei dient das Silizium als eine Art Katalysator, der das Auskristallisieren beziehungsweise das kristalline Wachstum des Mangans begünstigt. Dieses Verhalten von Silizium ist in der Literatur bekannt [7] und würde die hier erhaltenen Ergebnisse am befriedigsten erklären. Vergleicht man nun die Peak-to-Peak-Intensitäten von Mangan und Silizium (Abb. 4.10b) und geht man von einer homogenen Oberfläche aus, so kann die Dicke der auf der Oberfläche schwimmenden Siliziumschicht bestimmt werden (vgl. Gl. 22). Demnach bildet sich eine etwa 4 Å dicke Siliziumschicht, was etwa 2 Atomlagen entsprechen würde.

Dieses Verhalten von Silizium konnte später auch bei höherer Bedeckung der Substratoberfläche mit Mangan und Temperaturen bis 325°C wiederholt gezeigt werden. Die oben aufschwimmende

Schicht scheint indes keine Verbindung mit dem Mangan zu MnSi einzugehen, da sonst im Augerspektrum eine deutliche Linie bei etwa 81eV sichtbar wäre. Die Abnahme der Intensität dieses Überganges läßt sich auf die beim Tempern durch aufschwimmendes Silizium dicker werdende Schicht zurückführen. Da die Austrittstiefe für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 81eV ca. 3 bis 4Å beträgt, verringert sich das detektierte Signal. Würde man andererseits vermuten, daß mit Abnahme der Linienintensität ein Zerfall von MnSi herrührt, müßte auch das Intensitätsverhältnis zwischen dem MnSi und dem Mangan ebenfalls abnehmen. Das ist jedoch, wie im rechten Teilbild von Abbildung 4.10b sichtbar, nicht der Fall. Man erkennt sogar anfänglich ein Ansteigen des Verhältnisses bis zu einer Temperatur von 100°C. Das läßt sich dadurch deuten, daß bis zu dieser Temperatur die Silizidbildung begünstigt wird und das Silizium noch relativ langsam durch die Manganschicht diffundiert, so daß dadurch eine Steigerung des Intensitätsverhältnisses sichtbar wird. Danach erkennt man ein Plateau. Dort nehmen die Peak-to-Peak-Intensitäten von Mangan und MnSi gleich stark ab, was durch die nun auf der Oberfläche dicker werdende Siliziumschicht hervorgerufen wird. Ab einer gewissen Dicke – das Intensitätsverhältnis spricht für etwa 3-3,5 Å – sieht man im Augerspektrum die Linie des Silizidüberganges nicht mehr, so daß das Intensitätsverhältnis auf null absinkt. Daß die Linienintensität der Manganübergänge nicht verschwindet, hängt damit zusammen, daß die Elektronen mit der charakteristischen kinetischen Energie aus einer Tiefe von etwa 4-5 Å kommen, während für das Silizid eine Schichtdicke von etwa 15-20 Å zu durchqueren wäre.

Wie schon oben angedeutet, ging mit der Änderung der Augerspektren beim Tempern auch eine strukturelle Änderung der Schicht einher. Diese wurde mittels RHEED in situ beobachtet.

Nach dem Aufdampfen der 15 Monolagen Mangan bei Raumtemperatur zeigte das RHEED-Bild eine äußerst schwache Ringstruktur (Abbildung 4.11a). Ein Ausmessen derselben ergab, innerhalb der Ablesegenauigkeit, daß es sich dabei um eine tetragonale oder eine fcc-Struktur handelt. Durch die relativ ungenaue Methode war es nicht möglich, eine genauere Eingrenzung der Struktur zu erhalten, jedoch deutet das Ergebnis im Einklang mit der Literatur [27] darauf hin, daß es sich hierbei um γ -Mangan handelt. Während des Aufheizens der Probe veränderte sich die Struktur oberhalb einer Temperatur von 200°C. Die RHEED-Bilder in Abbildung 4.11 (b und c) zeigen Aufnahmen in den beiden hochsymmetrischen Richtungen des Siliziums. Es ist eine Streifenstruktur erkennbar, was auf eine geordnete und glatte Oberfläche hinweist und bedeutet, daß sich beim Tempern die Kristallinität der Schicht deutlich verbesserte. Eine weitere Verbesserung der Struktur, die sich durch Schärferwerden der Streifen verdeutlicht, erhielt man bei Erhöhung der Aufheiztemperatur.

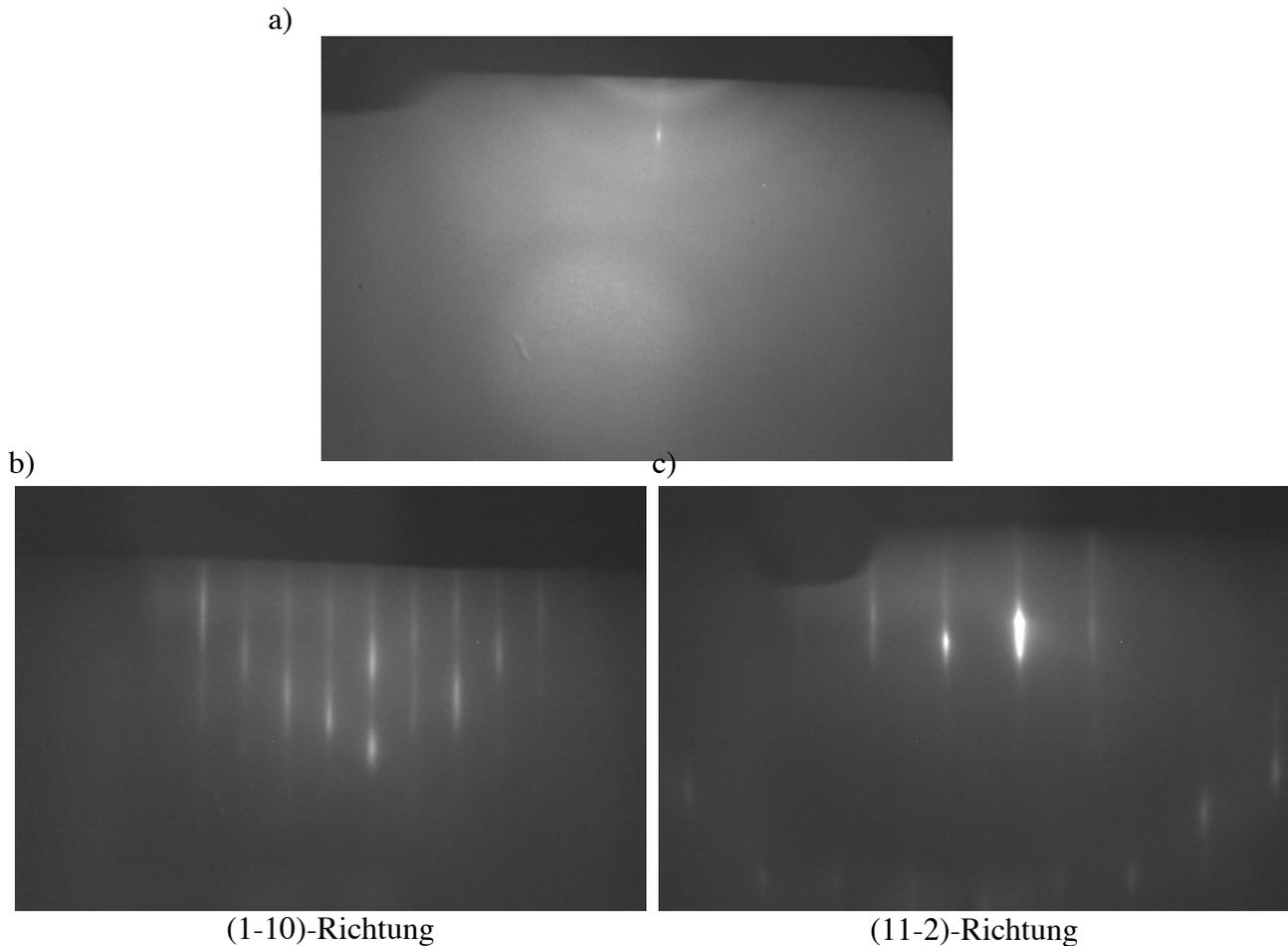


Abbildung 4.11: a) Polykristalline Struktur von 15 ML Mn/Si(111)-7x7 bei Raumtemperatur aufgedampft.
 b) Streifenstruktur nach dem Tempern auf 250°C in der (1-10)-Richtung. Die Streifenabstände betragen etwa 11,5Å.
 c) Streifenstruktur in der (11-2)-Richtung. Die Abstände der Streifen betragen etwa 6,65Å.

Die Aufnahmen erhärten die Vermutung über die aufschwimmende Siliziumschicht, da bei einem inselförmigen Verklumpen der Manganschicht beim Tempern Volumenpunkte und keine Oberflächenstreifen im Beugungsbild erkennbar wären. Die Verdickungen der Streifen, die in den Abbildungen sichtbar sind, bewegen sich beim leichten Verdrehen der Probe auf den Streifen entlang, was ein weiteres Indiz für eine qualitativ gute, das heißt glatte Oberfläche darstellt. Es ist eine monoton abfallende Intensität der Streifen, vom spekularen Streifen nach rechts und links gehend, zu erkennen. Diese Intensitätsvariation der Streifen deutet auf eine 1x1-Oberflächenstruktur des Mangans hin. Die Gitterkonstanten ergaben sich aus dem Ausmessen der Streifenabstände zu 11,4-11,6 Å in der (1-10)-Richtung und 6,6-6,7 Å in der (11-2)-Richtung. Welche Bedeutung den Größen zukommt wird weiter unten erläutert.

Da sich die kristalline Struktur der Probe durch Tempern verbessern ließ, wurde in Anlehnung an Evans et al. [42] versucht, bei einer Substrattemperatur von 325°C Mangan auf Si(111)-7x7 aufzudampfen. Während des Wachstumsprozesses wurde mit dem RHEED die strukturelle

Beschaffenheit der Probe überprüft.

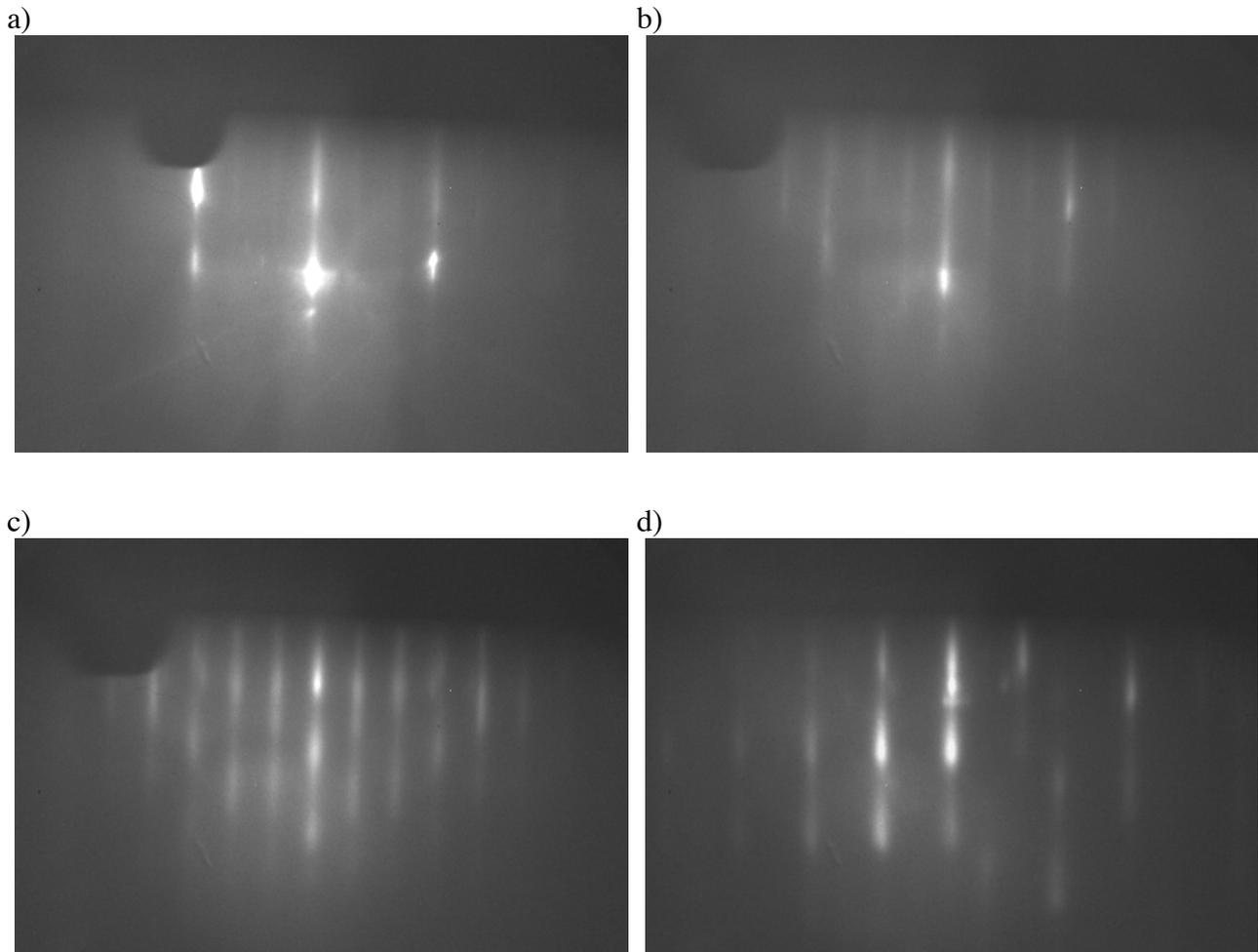


Abbildung 4.12: RHEED-Bilder beim Wachstum von Mn/Si(111)-7x7. a)-c) zeigen die (1-10)-Richtung, d) die (11-2)-Richtung.

- a) Aufnahme bei einer Schichtdicke von ca. $1,8\text{\AA}$. Man erkennt das Verschwinden der 7×7 .
 b) Bei einer Schichtdicke von etwa 3\AA erkennt man deutlich die neu auftauchenden Streifen.
 c) Aufnahme nach Beendigung des Aufdampfprozesses. Streifenintensität nimmt monoton von der Mitte aus ab. Die Streifenabstände betragen etwa $11,3\text{-}11,6\text{\AA}$.
 d) Die Streifenabstände in dieser Richtung betragen etwa $6,67\text{\AA}$.

Während des Aufdampfens verschwand die 7×7 -Rekonstruktion bei einer Schichtdicke von etwa $1,8\text{ \AA}$. Abbildung 4.12a) zeigt den strukturellen Phasentübergang der Oberfläche. Daß es sich um eine strukturelle Umordnung handelt, läßt sich dadurch erklären, daß man noch die 1×1 -Struktur des Siliziums im Bild erkennt, da die Austrittstiefe der Elektronen größer als die aufgedampfte Schichtdicke ist. Diese strukturelle Neuordnung der Oberfläche wurde ab einer Schichtdicke von etwa $2,8\text{ \AA}$ deutlich. In der (1-10)-Richtung war eine Drittelung des Si- 1×1 -Abstandes sichtbar, die sich durch zwei zusätzliche Streifen im Zwischenraum auszeichnet (Abbildung 4.12b). Beim weiteren Aufdampfen gewannen die Streifen an Intensität und man erkennt im RHEED-Bild ein

monotones Abfallen der Intensität vom spekularen Streifen nach außen gehend. Ab einer Schichtdicke von etwa 5 Å bildeten sich Verdickungen auf den Streifen aus, die zwar volumenartiges Aussehen haben, sich jedoch beim Drehen der Probe auf den Streifen bewegen. Dieses Verhalten wird weitgehend als Indiz für eine glatte Oberfläche angesehen, so daß auch hier von einer geordneten und glatten Oberfläche ausgegangen werden kann. Abbildungen 4.12 c) und d) zeigen die Struktur nach Beendigung des Aufdampfens bei einer Schichtdicke von 15 Monolagen (etwa 14,2 Å). Das Ausmessen der Streifen in beiden Richtungen ergab einen Abstand von 11,3-11,6 Å in der (1-10)-Richtung und etwa 6,67 Å in der (11-2)-Richtung. Aus diesen Werten und der sichtbaren Struktur in den RHEED-Bildern würde man auf eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur von Mangan auf Silizium schließen. Dem widerspricht jedoch das Intensitätsprofil der Streifen, das keine Überstruktur vermuten läßt. Im Fall einer Überstruktur, müßten die Überstrukturereflexe aufgrund anderer Strukturparameter eine geringere Intensität aufweisen als die Volumenreflexe. Da die Intensitäten jedoch monoton abnehmen, läßt sich eher auf eine 1x1-Oberfläche vom Mangan schließen.

Das Augerspektrum der 15 Å dicken Schicht zeigte wieder eine große Siliziumlinie, die auf eine Schichtdicke von etwa 4 Å deutete. Vergleicht man die Ergebnisse aus den RHEED-Bildern und den Augerspektren, so läßt sich feststellen, daß Mangan lagenweise aufwächst und daß dabei eine 2 Monolagen dicke Siliziumschicht auf dem Mangan liegt.

Um weitere Aufschlüsse über die Struktur der Oberfläche zu gewinnen, wurde die Mn-Schicht auch mittels LEED untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4.13 dargestellt.

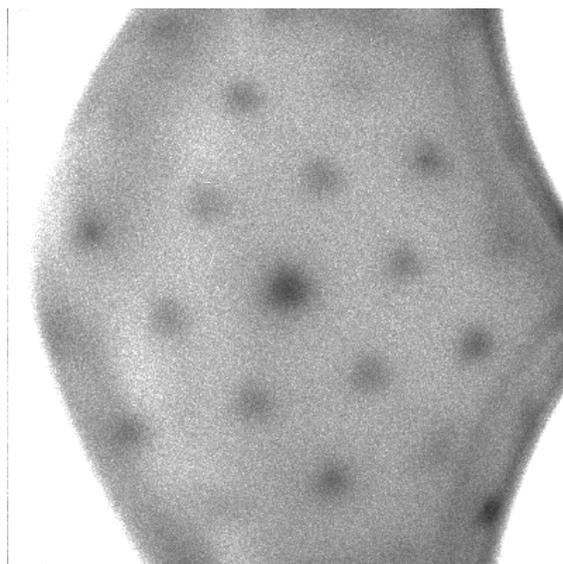


Abbildung 4.13: LEED-Bild der 15 ML Mn/Si(111)-7x7 bei 105 eV. Es ist eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Struktur zu erkennen. (Farben sind invertiert.)

Man erkennt ein Beugungsbild, das sehr genau dem einer $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur auf Silizium entspricht, wobei die (10)-Reflexe nur unwesentlich höhere Intensität gegenüber den Überstruktureflexen besitzen. Außerdem zeigt das Bild relativ breite Reflexe, deren Profilanalyse es erlaubte, die mittlere Größe der Kristallite auf etwa 40-50 Å zu bestimmen. Die beobachtbaren Periodizitäten, etwa 11,5 Å in der (1-10)-Richtung und 6,65 Å in der (11-2)-Richtung, stimmen mit denen aus den RHEED-Bildern ausgemessenen gut überein.

Warum nun im RHEED-Bild eine 1×1 -Struktur und im LEED-Bild eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur sichtbar ist, läßt sich nur vermuten. Eine Rolle könnte dabei das aufschwimmende Silizium spielen, dessen Struktur im Einklang mit den Manganperiodizitäten ist und dessen Strukturfaktor die Intensität der (10)-Reflexe im LEED erhöht.

Eine befriedigende Erklärung kann mit den hier zur Verfügung stehenden Analysemethoden jedoch nicht gegeben werden. Mehr Aufschluß über die Oberflächenbeschaffenheit und -struktur könnte ein real-oberflächenabbildendes System geben.

4.3.2 Mn/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30°:Bi

Aufgrund der Tatsache, daß Mangan auf Si(111)- 7×7 mit den Gitterparametern einer $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur auf Silizium aufwächst, wurde versucht, ebensolches epitaktische Wachstum auf der Bi-induzierten $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion durchzuführen.

Die Aufdampftrate des Mangans betrug während der Experimente etwa 0,1-0,2 Å/min und der Druck blieb während des Aufdampfens unter $8\cdot 10^{-10}$ mbar.

Zuerst wurde das Wachstum bei Raumtemperatur untersucht. Im RHEED-Bild verschwand schon frühzeitig bei etwa 2 Å jegliche Struktur. Nach 15 Monolagen gab das RHEED-Bild keine strukturelle Information mehr, so daß auf amorphes Wachstum vom Mangan geschlossen werden kann. Aus dem aufgenommenen Augerspektrum (Abb. 4.14) lassen sich folgende Sachverhalte erkennen.

Nach dem Aufdampfen ist fast kein Silizium mehr im Spektrum sichtbar. Das war auch aufgrund der Mn-Schichtdicke, unter Annahme lageweisen Wachstums, nicht weiter verwunderlich.

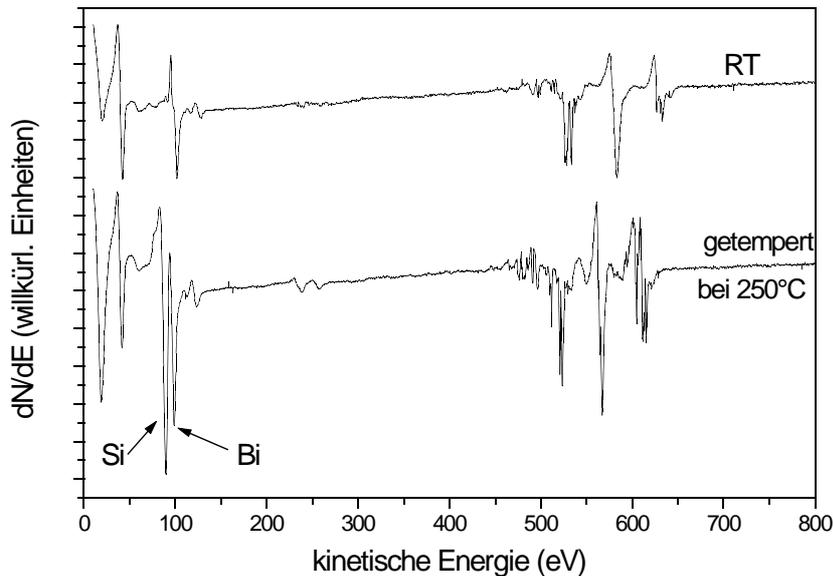


Abbildung 4.14: Augerspektren von 15ML Mn/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°:Bi aufgenommen nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur und nach dem Tempern auf 250°C für 5 min.

Im Spektrum sind desweiteren keine Anzeichen für die Bildung von MnSi sichtbar, was bedeutet, daß die Bismut-induzierte Oberfläche tatsächlich die Silizidbildung unterbindet. Die Größe der Bismutlinie im Spektrum war jedoch unerwartet. Die Peak-to-Peak-Intensität läßt sich vermutlich dadurch erklären, daß beim Wachstum der Mangan-Schicht Bismut in die Manganstruktur eingebaut wird. Während die Schicht weiter wächst, wird das Bismut nach oben getrieben. Daß es sich nicht um das Bismutsignal von der Substratoberfläche handelt, kann man durch die Intensitätsverhältnisse zwischen Bismut und Silizium erklären. Dadurch, daß es sich nur um eine Monolage Bismut handelt, müßte die Silizium Peak-to-Peak-Intensität deutlich größer als die Bismut Peak-to-Peak-Intensität ausfallen. Das zweite Augerspektrum wurde von der gleichen Probe aufgenommen, nachdem sie, aufgeheizt mit $10 \text{ K}/\text{min}$, bei 250°C für 5 min getempert wurde. Man erkennt hier wieder einen deutlichen Siliziumpeak, der von dem auf der Oberfläche schwimmenden Silizium stammt (vgl. Kap. 4.3.1). Die Intensität des Bismutpeaks hat ebenfalls leicht zugenommen. Das erhärtet die Vermutung, daß es beim Wachstumsprozeß in die Manganstruktur diffundierte und nun beim Tempern weiter an die Oberfläche gelangt.

Während des Aufheizens der Probe wurde im RHEED-Bild beginnend bei 250°C eine strukturelle Änderung beobachtet. Es war wieder ein streifenförmiges Bild sichtbar, was für eine Ordnung der vormals ungeordneten Schicht spricht, sowie für eine gute kristalline Oberfläche. Die Struktur glich dabei der von Mn/Si(111)-7x7 (vgl. Kap. 4.3.1) und hatte auch identische Gitterparameter.

Währenddessen zeigte das aufgenommene LEED-Bild eine aus den Reflexintensitäten ablesbare hexagonale 2×2 -Überstruktur, bei der die (10)-Reflexe einen Abstand von etwa 5,6-5,7 Å aufwiesen. Eine Vermutung, warum hier RHEED- und LEED-Bild verschiedene Strukturen zeigen, wird weiter unten gegeben.

Wieder schien eine erhöhte Temperatur für gutes kristallines Wachstum notwendig zu sein, so daß im Folgenden Mangan bei einer Substrattemperatur von 250°C aufgedampft wurde. Aufdampfrate und -druck glichen dabei denen für das Wachstum bei Raumtemperatur genannten Werten. Das Wachstum wurde mittels RHEED beobachtet. Soweit nicht anders genannt, werden Bilder in der (1-10)-Richtung beschrieben.

Während des Aufdampfens verschwanden die $\sqrt{3}$ -Überstruktureflexe nach einer Schichtdicke von etwa 4 Å. Weiteres Aufdampfen führte dann auch zu einem Intensitätsverlust der Si-1x1-Reflexe. Die erste neu auftauchende Struktur war im Gegensatz zum Wachstum auf Si(111)-7x7 eine Volumenstruktur, die bei einer Schichtdicke von 4-5 Å auftaucht. Bei wenig höheren Bedeckungen erschien im RHEED-Bild noch eine zweite Punktreihe. Die aus den Bildern ermittelte horizontale Periodizität beläuft sich auf etwa 12,1 Å, während der vertikale Abstand etwa 10 Å beträgt. In der (11-2)-Richtung ergab die Auswertung einen horizontalen Punktabstand von etwa 7 Å. Die entstandene Struktur hat somit etwa 5% größere Gitterparameter als das Substrat, so daß man von einem verspannten Wachstum sprechen kann. Außerdem scheint es sich hier um Inselwachstum zu handeln, da im RHEED-Bild eine Volumenstruktur sichtbar ist. Bei einer Dicke von etwa 12 Å änderte sich die Struktur drastisch. Man erkennt neben den Volumenpunkten auftretende Streifen, die für eine Glättung der Oberfläche sprechen würden. Im Linescan erkennt man jedoch deutlicher als im zweidimensionalen RHEED-Bild, daß die Streifenstruktur auf etwas größeren Abständen entsteht. Im Realraum würde das einer Verkleinerung der Abstände entsprechen. Die Volumenpunkte verschwanden bei einer Dicke von etwa 14 Å völlig und im RHEED-Bild war eine gute kristalline Oberflächenstruktur sichtbar.

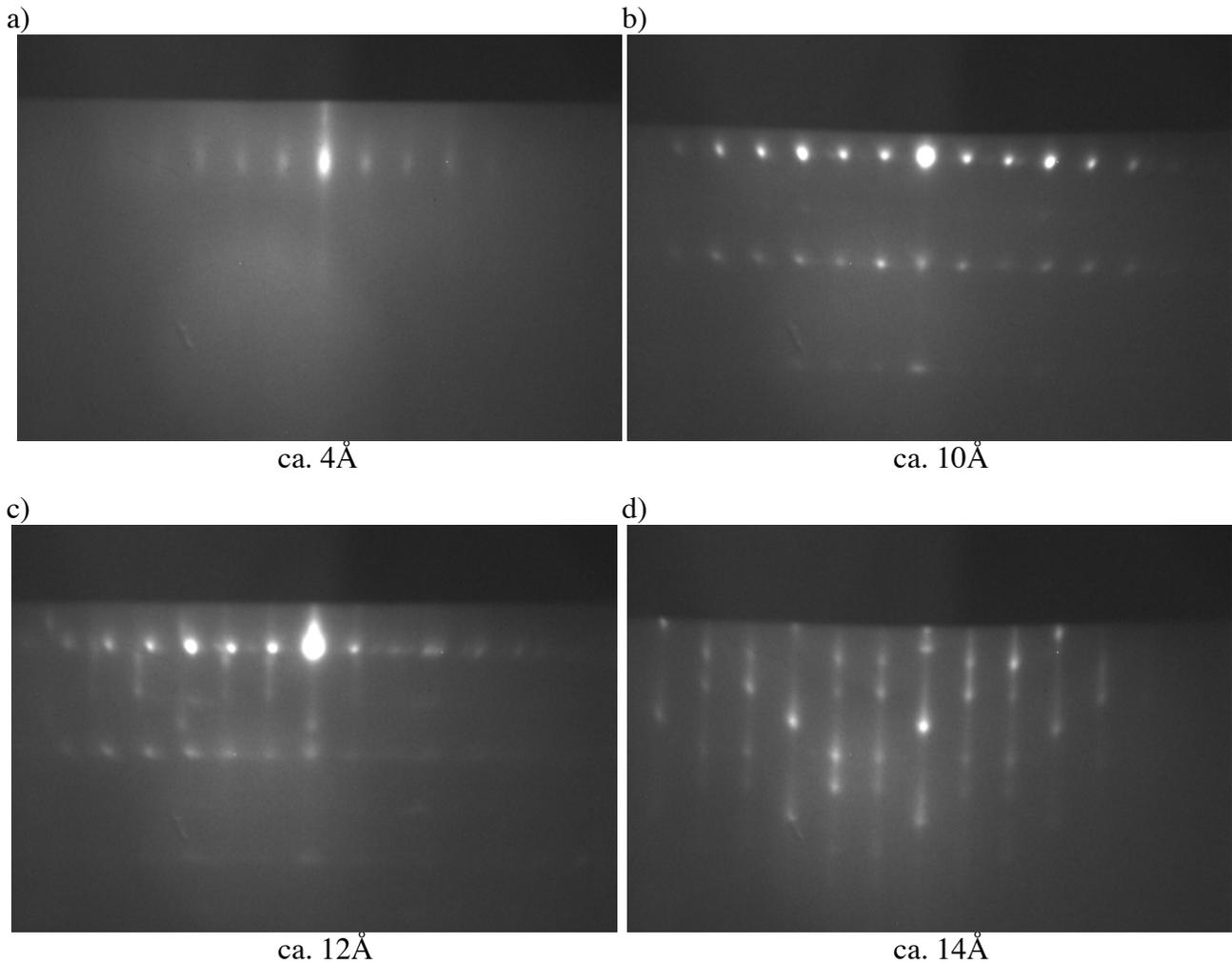


Abbildung 4.15: RHEED-Bilder aufgenommen während des Wachstums in der (1-10)-Richtung.

a) Volumenstruktur bei einer Dicke von etwa 4 Å.

b) Gleiches Bild nach etwa 10 Å. Abstände der Punkte: 12,1 Å horizontal, 10 Å vertikal.

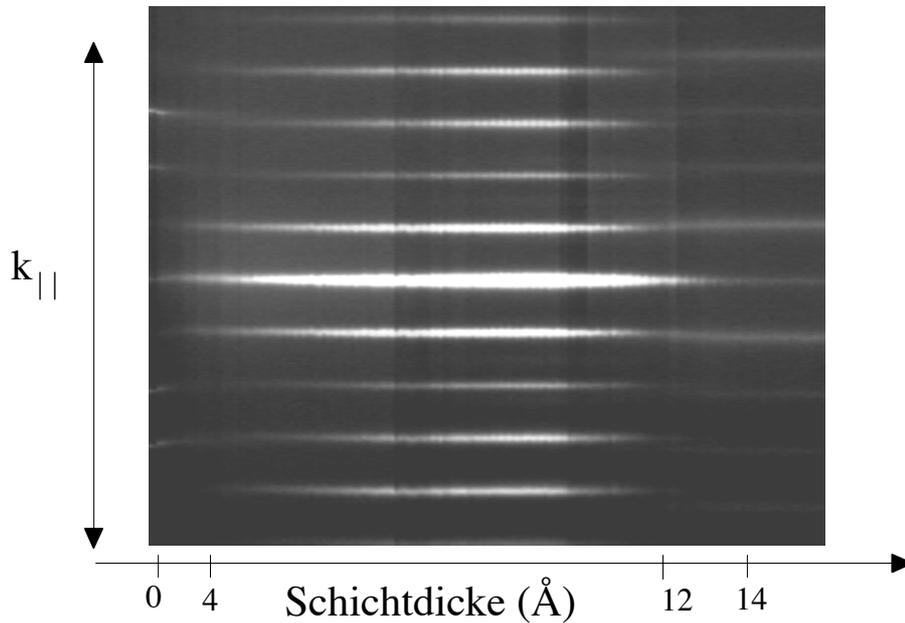
c) Nach etwa 12 Å tauchten Streifen neben den Volumenpunkten auf.

d) Bei einer Dicke von 14 Å nur noch Streifen sichtbar mit einem Abstand von 11,5 Å.

Die Abstände der Streifen betragen 11,5 Å in der (1-10)-Richtung und 6,65 Å in der (11-2)-Richtung. Die monoton abnehmende Intensität der Streifen, ausgehend vom spekularen Reflex in der Mitte, wie auch die ermittelten Gitterabstände sprechen wie im Fall von Mn/Si(111)-7x7 für die gleiche 1x1-Struktur. Bei größer werdender Mangan-Schichtdicke bildeten sich Punkte auf den Streifen aus. Jedoch konnte nicht einwandfrei festgestellt werden, ob es sich dabei um Volumen- oder um Oberflächenpunkte handelt, so daß keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden konnte, ob es sich zum Schluß um Inselwachstum oder um Schichtwachstum mit rauher werdender

Oberfläche handelt. Die Struktur blieb bis zu einer Dicke von 20 Monolagen erhalten.

a)



b)

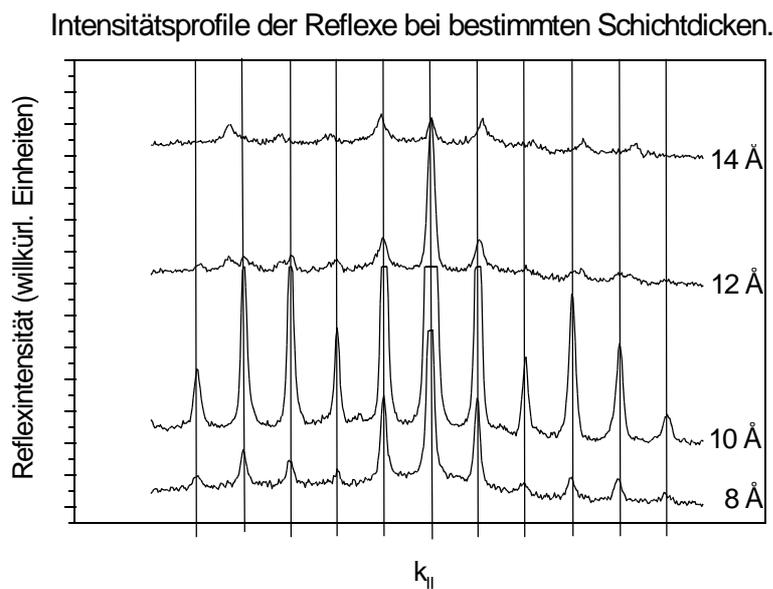


Abbildung 4.16: a) Aufnahme des Intensitätsprofils entlang einer Linie über die Dauer des Aufdampfens. Erkennbar sind die strukturellen Übergänge anhand des Auftauchens und Verschwindens von Intensitäten.

b) Querschnitt durch a) bei bestimmten Schichtdicken. Man erkennt deutlich, daß nach 12 Å die Reflexe weiter auseinander liegen, was einem kleineren Gitterabstand entspricht.

Dieses Ergebnis ist etwas überraschend, da das Mangan zuerst mit einer größeren Gitterkonstanten als das Substrat aufwächst, um nach einer kritischen Dicke von etwa 12 Å in den Gittergrößen des Substrates pseudomorph weiterzuwachsen (Abb. 4.16). Dieses Verhalten widerspricht den allgemein bekannten Aufwuchsmodi, in denen zuerst das Material pseudomorph auf dem Substrat

aufwächst, um nach einer kritischen Dicke in seine eigenen Gitterkonstanten zu relaxieren.

Eine mögliche Erklärung für dieses Wachstumsverhalten könnte das in den Augerspektren sichtbare Bismut sein. Wie schon vorher beim Tempern konnte auch hier nach dem Aufdampfen eine große Bismutlinie im Spektrum beobachtet werden, was dafür spricht, daß neben dem Silizium auch das Bismut an die Oberfläche gelangt. Vermutlich wird am Anfang Bismut in die Manganstruktur eingebaut und bläht durch sein größeres Volumen das Mangangitter auf, so daß man eine größere Gitterkonstante ausmißt. Ist nun das gesamte Bismut durch die Manganschicht diffundiert, relaxiert diese in ihre eigentlichen Gittergrößen zurück, was im RHEED-Bild durch die weiter außen liegenden Streifen sichtbar wird (Abb. 4.16). Eine andere Erklärung für dieses Verhalten, wäre eine strukturelle Phasenumwandlung des Mangans während des Wachstums. Wenn es sich bei den Punkten, die man in Abbildung 4.15 d) sieht, um Volumenpunkte handeln würde, so würde eine Veränderung der Volumenstruktur beim Wachstum auffallen, im Vergleich mit den Volumenpunkten aus Abbildung 4.15 b). Um was für Strukturen es sich dabei handeln könnte, konnte jedoch nicht aus den RHEED-Bildern geschlossen werden. Es ist aber sicher, daß diese Änderung des Wachstumsverhaltens durch das Bismut hervorgerufen wird, da es beim Wachstum von Mn/Si(111)-7x7 nicht auftrat.

Die von der Probe aufgenommenen LEED-Bilder zeigen, wie schon in Kap. 4.3.1, keine 1x1-Struktur, sondern eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur. Jedoch konnte bei einer Energie von 105eV eine 2x2-Struktur identifiziert werden. Diese war nur bei dieser einzigen Energie sichtbar. Der Grund dafür ist wahrscheinlich das auf der Oberfläche oder im Mangan befindliche Bismut. Durch die Veränderung der Strukturparameter erscheint bei dieser Energie aufgrund von Intensitätsverschiebungen eine 2x2- statt einer $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur im LEED-Bild (Abb. 4.17).

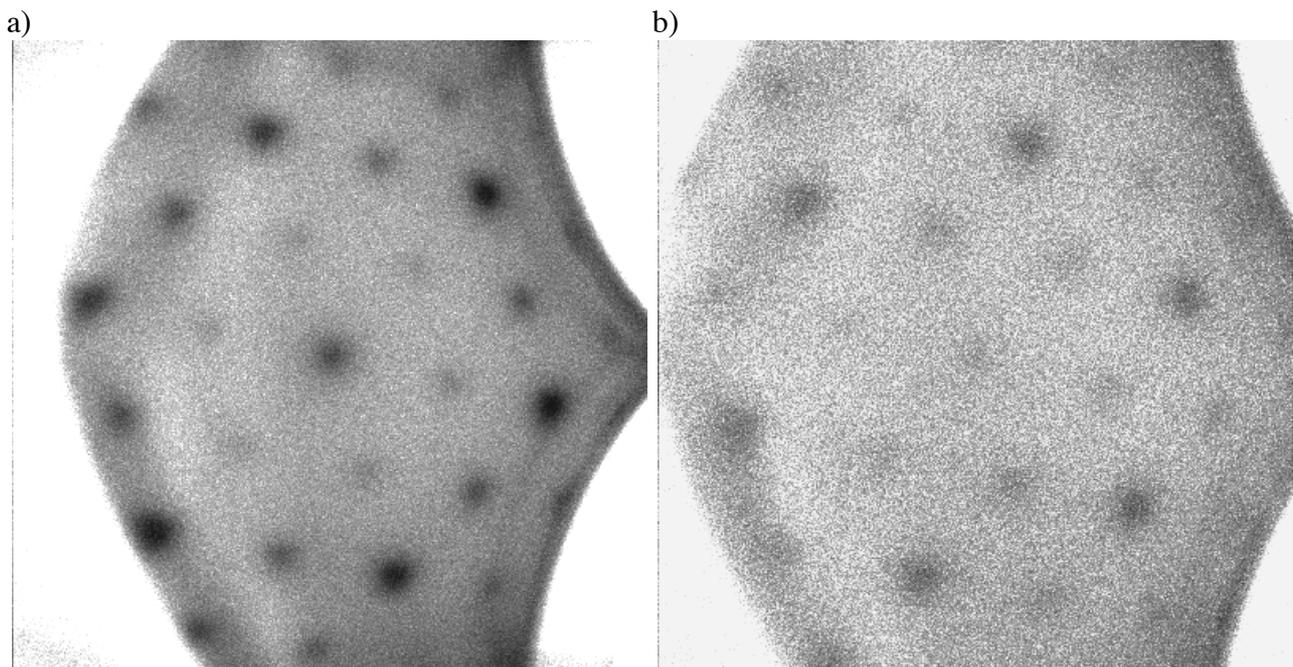


Abbildung 4.17: LEED-Aufnahmen der 20ML Mn/Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°:Bi

a) Aufnahme bei 105eV zeigt eine 2x2-Struktur

b) Aufnahme bei 95eV zeigt $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Struktur

Daß das Bismut für diese Veränderung verantwortlich ist, konnte dadurch gezeigt werden, daß auf eine 15 ML dicke Schicht Mn/Si(111)-7x7, deren LEED-Bild bei 105eV die $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion zeigte, $\frac{1}{4}$ ML Bismut bei 250°C aufgedampft wurde. Das LEED-Bild zeigte danach bei den 105eV ebenfalls eine 2x2-Struktur, während bei den anderen Energien eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur zu sehen war. Analysiert man die Reflexprofile der LEED-Bilder aus Abb. 4.17, so erhält man die bekannten Gitterkonstanten der $\sqrt{3}$, nämlich etwa 11,5 Å in (1-10)-Richtung sowie 6,65 Å in (11-2)-Richtung. Aus der Breite der Reflexe konnte die durchschnittliche Domänengröße der Kristallite auf etwa 40-50 Å bestimmt werden.

Das epitaktische Wachstum von Mangan auf Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°:Bi konnte bis zu einer Dicke von 100 Å nachvollzogen werden. Dabei zeigte das RHEED-Bild die gleiche Struktur wie bei den 20 Monolagen. Das LEED-Bild zeigte wieder eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur, jedoch deutete die Reflexanalyse auf eine Domänengröße von >170 Å. Das bedeutet, daß sich beim weiteren Wachstum die Kristallitgröße erhöht, während die Oberfläche noch sehr glatt bleibt.

Die noch vorhandene Mehrdeutigkeit in der Auswertung der Bilder aus beiden Beugungstechniken, die 1x1-Struktur im RHEED-Bild und die $\sqrt{3}$ -Struktur im LEED-Bild, hängt wahrscheinlich mit den verschiedenen Strukturparametern, die man durch die unterschiedliche Geometrie der Experimente erhält, ab. Sie kann nur durch weitere Untersuchungen zum Verständnis des Wachstums und auch

mit Hilfe real abbildender Systeme beseitigt werden.

4.4 MnBi auf Si(111)

4.4.1 Eigenschaften der Verbindung MnBi

Das System MnBi ist schon seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt, wobei auch der ferromagnetische Charakter des Systems von Heusler [45] beschrieben wurde. Strukturelle und magnetische Untersuchungen fanden jedoch erst ab den 50er Jahren statt, ausgelöst durch die Verbesserung der vorhandenen Techniken, sowie neu hinzugekommene, z.B. die Neutronenstreuung. Die zu dieser Zeit enorm an Wichtigkeit gewinnende Methode der Molekularstrahlepitaxie lieferte auch die ersten Untersuchungen an dünnen Schichten von MnBi [46]. Dabei wurde die Verwendbarkeit des Materials zur Datenspeicherung mittels thermomagnetischen Schreibens der Domänen sowie durch Auslesen der Daten mit Hilfe des Faraday-Effektes gezeigt.

Aus diesen Untersuchungen konnte auf die strukturellen Eigenschaften von MnBi geschlossen werden. Es stellte sich heraus, daß MnBi, wie auch die anderen Manganverbindungen der 15. Gruppe, in der hexagonalen NiAs-Struktur kristallisiert, mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (Abb. 4.18).

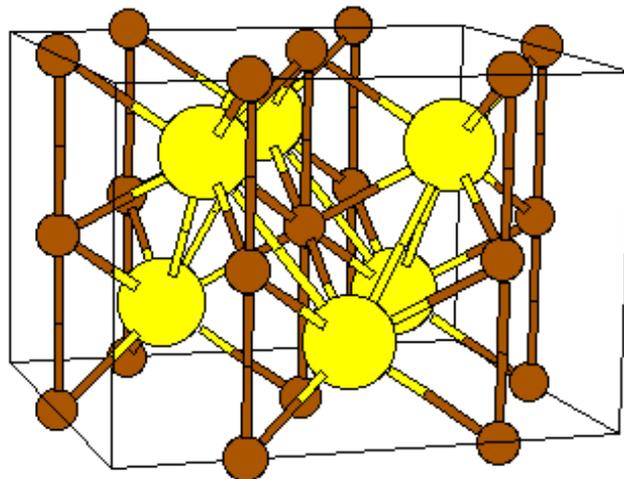
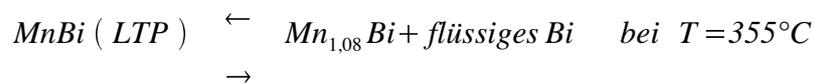


Abbildung 4.18: Strukturmodell von MnBi. Bi-Ionen sind gelb, Mn-Ionen braun [30].

Dabei besetzen die Mn-Ionen die Oktaederplätze des Gitters, während die Bi-Ionen die Zwischengitterplätze mit bipyramidaler Koordination besetzen, wobei sich nur in zwei der vier

Zwischengitterplätze Bi einlagert. Diese bei Raumtemperatur stabile Phase wird LTP (low temperature phase) genannt. Die Gitterabstände betragen $a_0 = 4,286 \text{ \AA}$ und $c_0 = 6,116 \text{ \AA}$ [47].

Das Phasendiagramm der Verbindung (Abb. 4.19a) zeigt nun einige Besonderheiten. Bei 50 Atom% Mangan durchläuft die MnBi-Phase verschiedene strukturelle und magnetische Änderungen mit steigender Temperatur. Oberhalb von 446°C entmischt sich das System vollständig, so daß man Mangan und ein flüssiges Mn und Bi-Gemisch übrig hat. Oberhalb von 355°C findet eine peritektische Entmischung von MnBi statt. Dabei werden 10-15% der Zwischengitterplätze der NiAs-Struktur von Mangan besetzt und es erfolgt eine Änderung der Gitterparameter auf $a_0 = 4,38 \text{ \AA}$ und $c_0 = 6,0 \text{ \AA}$ bei gleichbleibendem Volumen. Man erhält somit die Reaktion:



Mit dieser strukturellen Änderung geht eine magnetische einher. $\text{Mn}_{1,08}\text{Bi}$, die sogenannte Hochtemperaturphase (HTP) ist nicht magnetisch, während die LTP ferromagnetisch ist. Beim Abkühlen wandelt sich die HTP nach Durchlauf einer thermischen Hysterese bei etwa 340°C in die LTP um. Neben diesen beiden Phasen existiert noch eine weitere Phase von MnBi. Kühlt man die HTP rasch unter die Phasenübergangstemperatur ab, so erhält man die QHTP (quenched high temperature phase). Diese erhält fast die Gitterkonstanten der HTP, $a_0 = 4,34 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5,97 \text{ \AA}$ [48], weist jedoch ein ferromagnetisches Verhalten auf. Die QHTP ist aufgrund ihrer Herstellungsweise metastabil und wandelt sich über thermische Diffusionsprozesse innerhalb von etwa zwei Jahren in die LTP um [49]. Das unterschiedliche Verhalten bezüglich der Magnetisierung ist in Abbildung 4.19b) dargestellt. Kurve I stellt die unter Raumbedingungen bekannte ferromagnetische LTP dar. Das Verschwinden der Magnetisierung bei 355°C entspricht dem kristallographischen Phasenübergang und stellt keine Curie-Temperatur dar. Diese läßt sich durch eine angepaßte Brillouinfunktion zu etwa 480°C berechnen [50] (Kurve II). Die Temperatur würde jedoch oberhalb der vollständigen peritektischen Entmischung liegen, so daß sich T_C nicht experimentell bestimmen läßt. Beim Abkühlen von der bei 355°C entstehenden HTP wandelt sich die Struktur bei 340°C in die LTP zurück. Die magnetischen Eigenschaften der HTP sind dabei umstritten. Guillaud [51] fand kein magnetisches Moment, weshalb er sich für eine antiferromagnetische Phase entschied, wohingegen Heikes [48] durch das Auffinden eines linearen Zusammenhanges zwischen $1/\chi$ und T , auf eine paramagnetische Phase schloß. Die QHTP ist wieder ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 180^\circ\text{C}$ [52].

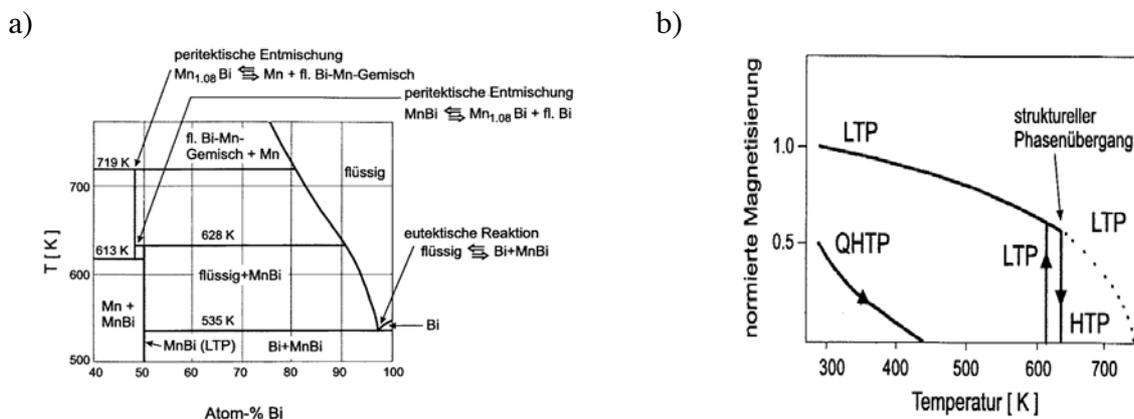


Abbildung 4.19: a) Dargestellt ist das Phasendiagramm für die MnBi-Verbindung [53].
 b) Dargestellt ist das magnetische Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur [54].

Zu der in der Einleitung besprochenen Verwendbarkeit von MnBi in der magnetooptischen Datenspeicherung läßt sich Folgendes sagen: Aufgrund des anomalen Verhaltens der Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit von der Temperatur [55] scheint die QHTP durch die geringere Curie-Temperatur vorteilhafter zu sein als die LTP. Nachteilig wirkt sich jedoch die relativ kurze Zeitkonstante bei der Phasenrückwandlung aus, was einem Informationsverlust gleichkommt. Außerdem wurden bei den bisher hergestellten MnBi-Schichten, die durch sequentielles Aufdampfen und anschließendes Tempern entstanden [56] kleine Signal zu Rausch Verhältnisse erzielt, die das Auslesen der Information beeinträchtigen.

Im Folgenden werden die hier durchgeführten Untersuchungen zu Wachstum von MnBi/Si(111)- 7×7 und MnBi/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°:Bi dargestellt.

4.4.2 Erste Versuche des MnBi-Wachstums

Bei den ersten Aufdampfexperimenten zur Herstellung von MnBi bestand die Idee, Mangan auf die flüssige Bismutschicht bei 250°C (vgl. Kap. 4.2) aufzudampfen. Dabei sollte das stöchiometrische Verhältnis gemäß des Phasendiagramms bei 1:1 liegen. Dementsprechend wurden auf einem Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Bi-Substrat 5 Monolagen (= 13,8 Å) Bismut bei 250°C aufgedampft und dann 5

Monolagen ($= 4,76 \text{ \AA}$) Mangan bei der gleichen Temperatur angeboten. Es wurde vermutet, daß das Mangan in der flüssigen Bismutschicht besser mit dem Bismut reagieren kann und dann als Kristallisationskeim das Wachstum von MnBi begünstigt.

Die Experimente fanden bei einer Probertemperatur von 250°C statt. Der Druck während des Aufdampfprozesses von Mn und Bi blieb unter $1 \cdot 10^{-9}$ mbar und die aufgedampfte Schichtdicke wurde mittels Schwingquarzablesung bestimmt. Das Wachstum wurde mit dem RHEED beobachtet.

Während des Aufdampfens von Bi verschwanden die Substratreflexe im RHEED-Bild, so daß zum Schluß nicht einmal der spekulare Reflex sichtbar war (vgl. Kap. 4.2). Beim Aufdampfen von Mangan auf die vorhandene Schicht veränderte sich das RHEED-Bild nach etwa $2,5 \text{ \AA}$. Es war eine deutliche Ringstruktur erkennbar, deren Ringe jedoch sehr breit und diffus waren, so daß sie keiner Struktur eindeutig zugeordnet werden konnten (Abb. 4.20a). Nach Beendigung des Aufdampfprozesses und Abkühlen der Probe tauchte neben der Ringstruktur noch eine Volumenstruktur im RHEED-Bild auf, die um so intensiver wurde, je kälter die Probe war (Abb. 4.20b). Da die Volumenpunkte denen des Bismuts glichen, wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min auf 210°C aufgeheizt. Die Volumenreflexe verschwanden bei einer Temperatur von 205°C , was nach den früheren Ergebnissen, vgl. Kap. 4.2.3, für den Phasenübergang beim Bismut spricht. Beim Aufdampfen fand also eine strukturelle Phasenseparation statt, bei der nebeneinander eine polykristalline Phase und eine volumenartige Bi-Phase existierten. Es ließ sich jedoch nicht feststellen, ob es sich bei der polykristallinen Struktur um Mn oder einem MnBi-Gemisch handelt. Die so erhaltene etwa 19 \AA dicke Schicht wurde mit 10 K/min auf 350°C aufgeheizt und für 30 min getempert. Dabei entstand das in Abb. 3.20c) sichtbare RHEED-Bild. Man erkennt eine neue Ringstruktur, die auch nach dem Abkühlen sichtbar blieb. Die Auswertung der Ringe erwies sich wieder als schwierig. Die Ringabstände könnten auf eine verzerrte MnBi-Struktur hinweisen, jedoch lägen auch die einzelnen Elementstrukturen im Rahmen des Erlaubten.

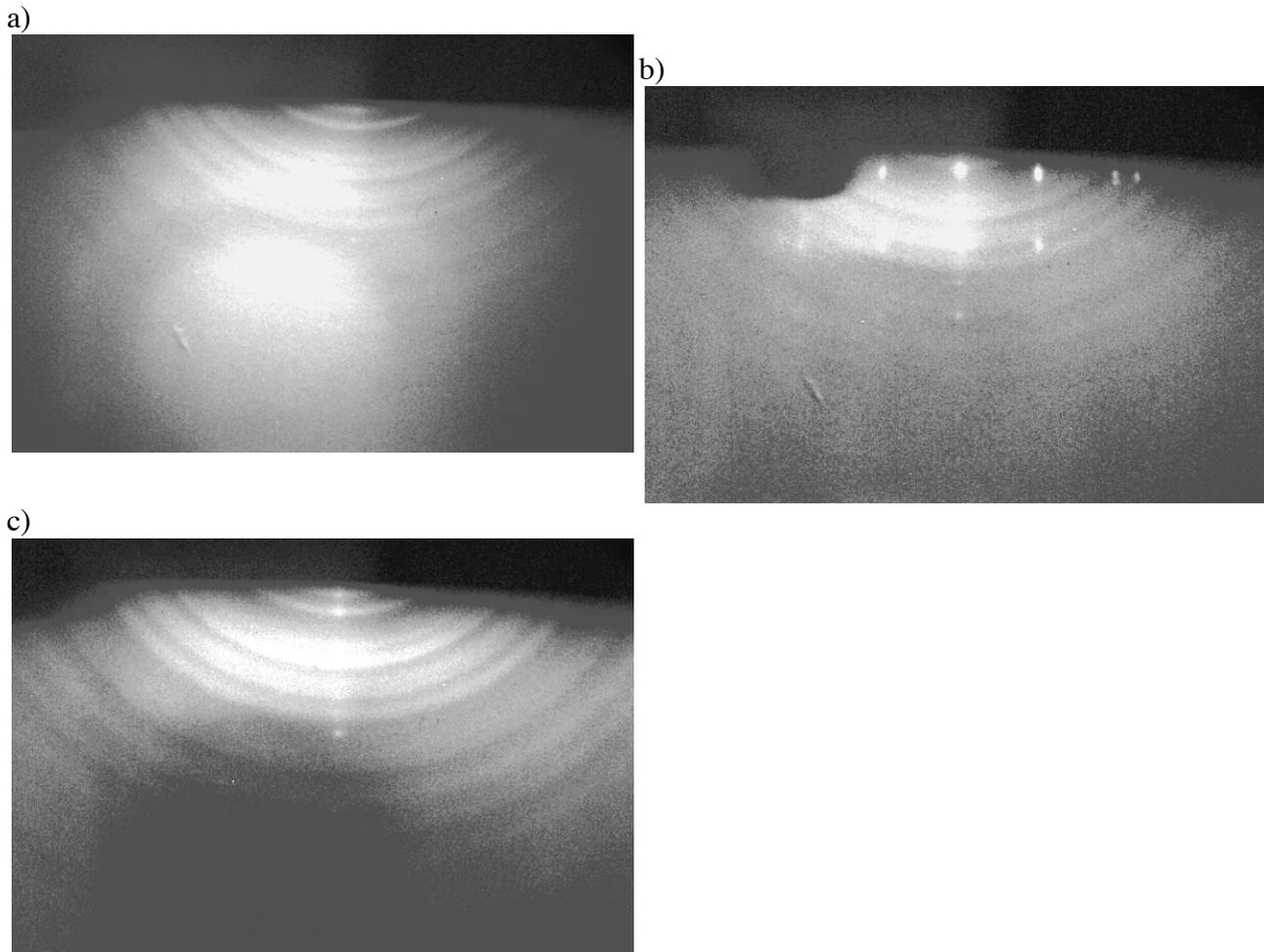


Abbildung 4.20: RHEED-Aufnahmen von je 5ML Mn und Bi auf $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi.

- a) Nach dem Aufdampfen von Mn bei $T=250^\circ\text{C}$. Man erkennt eine polykristalline Struktur.
 b) Nach dem Abkühlen auf $T<100^\circ\text{C}$. Zwei voneinander unabhängige Strukturen sind zu sehen.
 c) Nach dem Tempern auf 350°C für 30 min. Es ist nur noch eine Ringstruktur sichtbar.

Aus den dabei aufgenommenen Augerspektren (Abb. 4.21) läßt sich Folgendes erkennen: Es gibt wieder einen sehr großen Silizium-Peak, der nach dem Tempern noch an Intensität gewinnt. Die Größe des Peaks im Vergleich mit der Schichtdicke würde auf inselförmiges Wachstum schließen lassen, was im Einklang mit den Beobachtungen im RHEED-Bild steht. Hierbei läßt sich nicht feststellen, ob er vom Substrat herrührt oder ob Silizium an die Oberfläche gelangte. Außerdem erkennt man, daß bei der getemperten Schicht die Intensität der Mangan- und Bismutlinien deutlich zurückgegangen ist. Eine mögliche Erklärung dafür wäre das Desorbieren der Elemente während des Tempens, eine andere die Abnahme aufgrund von aufschwimmendem Silizium. Vermutlich ist der Rückgang der Linienintensitäten auf beide Prozesse zurückzuführen.

Im Augerspektrum sind keine weiteren Linien als die von den Elementen bekannten sichtbar, so daß man innerhalb der Meßgenauigkeit die Aussage treffen kann, daß sich keine chemischen

Verbindungen gebildet haben, die eine Peakverschiebung wie bei MnSi hervorrufen könnten.

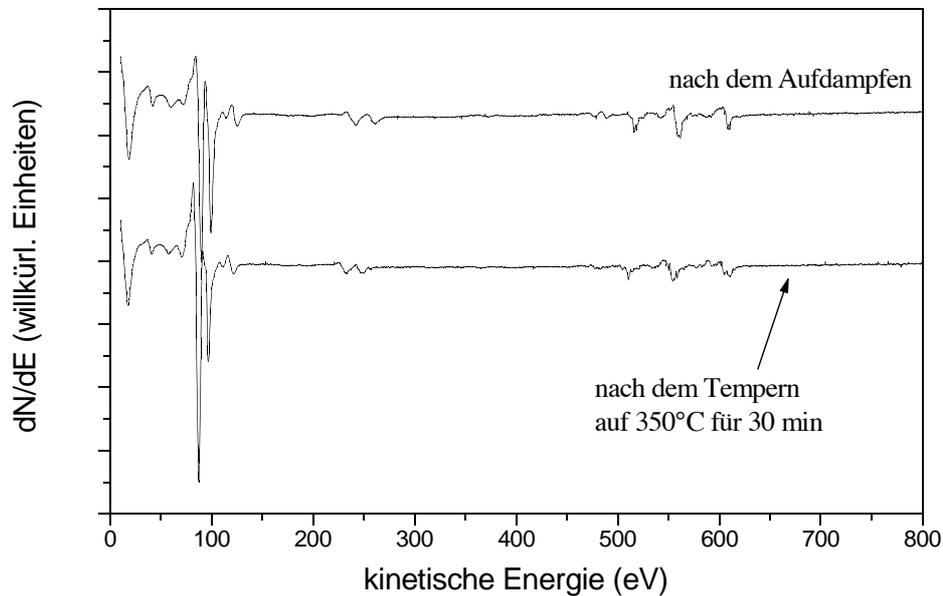


Abbildung 4.21: Augerspektren vor und nach dem Temperprozess. Erkennbar ist eine Abnahme der Intensität der Mn- und Bi-Peaks.

Der Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt, wobei danach weitere 10 Monolagen Bismut und 10 Monolagen Mangan bei 250°C nacheinander auf die Probe aufgedampft wurden. Das RHEED-Bild in Abb. 4.22a) zeigt die (1-10)-Richtung nach dem Aufdampfen. Man erkennt wieder eine Ringstruktur mit zusätzlichen Volumenpunkten. Diese unterscheiden sich von denen des Bismuts und blieben auch nach dem Tempern auf 350°C erhalten. Dies unterstützte die Ansicht, daß es sich hierbei um eine andere Struktur handelt als beim vorherigen Versuch. Leider konnte wiederum keine Aussage über die Struktur, die im RHEED-Bild sichtbar war, getroffen werden. Das dazu aufgenommene LEED-Bild (Abb. 4.22b) zeigte eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf hexagonalem Substrat. Damit zeigen RHEED- und LEED-Bild völlig unterschiedliche Strukturen der gleichen Probe. Eine Erklärung für diese Abweichung ist, daß sich Inseln auf der Probe gebildet haben. Das würde mit den Volumenpunkten im RHEED-Bild übereinstimmen, die man bei Durchstrahlung der Probe erhält. Außerdem würde man dadurch im LEED die Substratoberfläche sehen, was die $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion erklären könnte.

Die aufgenommenen Augerspektren zeigten keine Intensitätsunterschiede zwischen den 19Å dicken und den 56 Å dicken Filmen, was ebenso die starke Tendenz des Systems zur Inselbildung erklären würde.

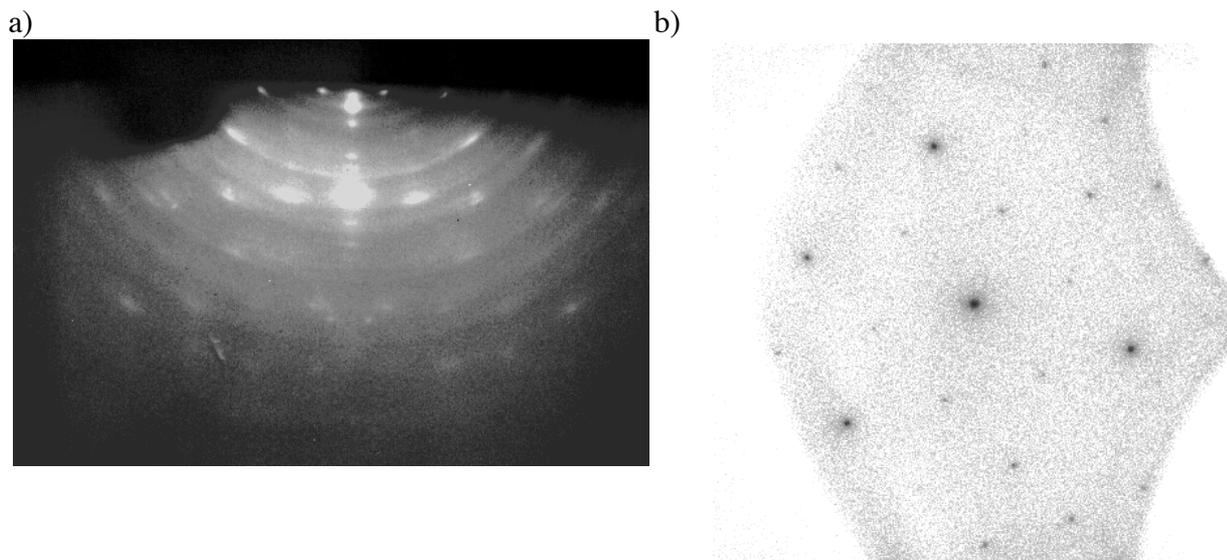
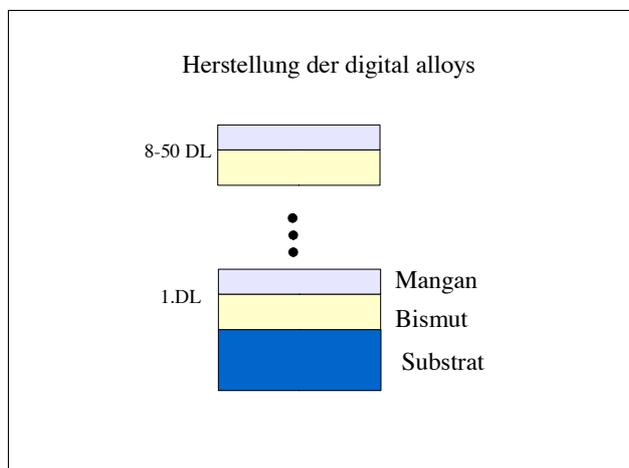


Abbildung 4.22: a) RHEED-Bild von 15ML Bi und 15ML Mn auf Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi zeigt Volumen- und polykristalline Struktur.

b) LEED-Aufnahme derselben Probe zeigt eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur auf Silizium.

4.4.3 MnBi-Wachstum als „digital alloy“

Um die im Tendenz der MnBi-Schichten zur Inselbildung zu unterdrücken, wurde im Folgenden



Mn und Bi jeweils monolagenweise abwechselnd auf das Substrat aufgedampft. Es galt dabei, das Wachstumsverhalten in Abhängigkeit von der Substratwahl zu untersuchen. Desweiteren wurde untersucht, welche Auswirkungen eine Änderung des Startmaterials hat. Dazu wurde einmal mit Mangan und beim nächsten Mal mit Bismut begonnen. Um außerdem den Einfluß der Substrattemperatur während des Wachstums und des Tempens der Proben auf die Struktur

studieren zu können, wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 200°C aufgedampft.

Bismut wurde mit einer Rate von $0,4 \text{ \AA}/\text{min}$ und Mangan mit einer Rate von etwa $0,2 \text{ \AA}/\text{min}$ verdampft.

Der Druck während des Wachstums lag unterhalb $1 \cdot 10^{-9}$ mbar, unabhängig davon ob bei Raumtemperatur (30°C) oder bei 200°C aufgedampft wurde.

Zuerst wurde die Abhängigkeit des Wachstums vom Startmaterial untersucht. Es sollte dabei festgestellt werden, ob die Reihenfolge der Doppellagen einen Einfluß auf die Struktur hat. Dabei zeigte sich daß kein struktureller Unterschied im RHEED-Bild, was bedeutet, daß beide Proben das gleiche Wachstumsverhalten zeigten. Schon während des Aufdampfens der ersten Doppellage verschwanden die Substratreflexe und es bildete sich eine Ringstruktur aus, bei der an einzelnen Ringen Verdickungen sichtbar waren. Diese Struktur änderte sich bis zu einer Dicke von 8 DL nicht. Eine Auswertung der Struktur blieb aufgrund ihrer Breite erfolglos.

Auch bei den Augerspektren konnte kein Unterschied zwischen den einzelnen Proben festgestellt werden. Beide Schichten zeigen einen hohen Anteil an Bismut und Mangan (Abb. 4.23). Darüber hinaus erkennt man einen sehr kleinen Silizium-Peak. Die kleine Peak-to-Peak-Intensität spricht dafür, daß die 8 DL relativ geschlossen aufgewachsen sind, da ansonsten die Siliziumlinie größer hätte ausfallen müssen. Die einzige Auffälligkeit bei den Spektren stellt der Peak vor dem Silizium dar. Er liegt etwa 6eV tiefer als der Silizium-Peak und wird teilweise von ihm überdeckt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um einen Silizidübergang. Anzeichen für die Bildung von MnBi sind im Augerspektrum nicht sichtbar.

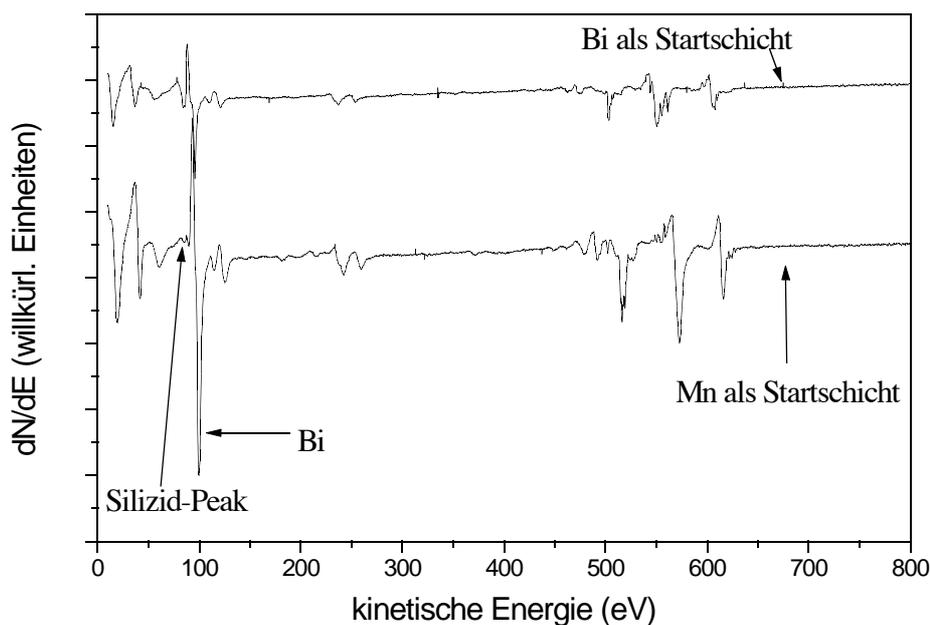


Abbildung 4.23: Augerspektren von 8 bzw. 8,5 DL MnBi. Man erkennt einen Silizid-Peak bei dem unteren Spektrum.

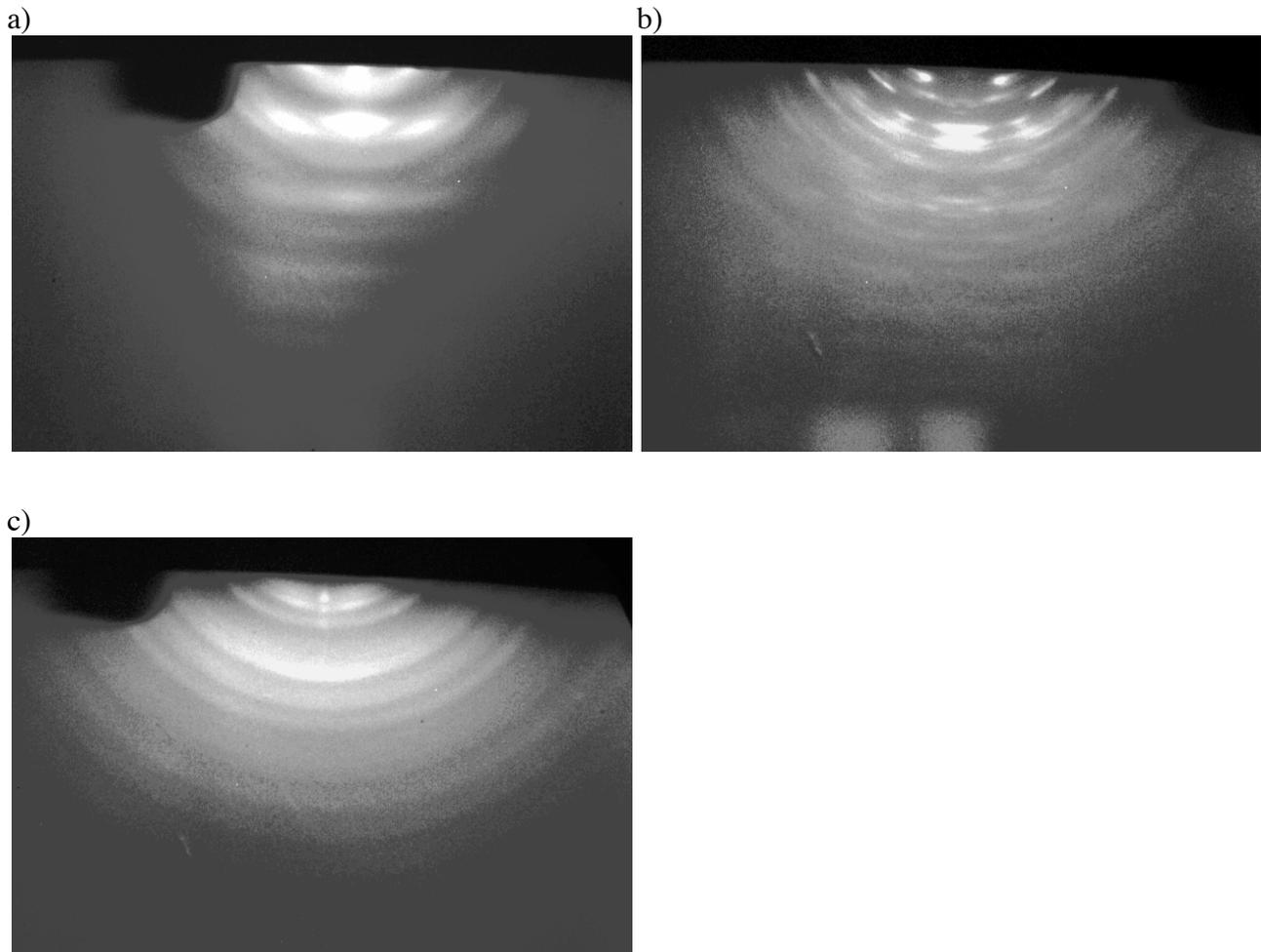
Im weiteren Verlauf wurde Bismut als Startmaterial benutzt, so daß der Abschluß jeder Doppellage durch Mangan gebildet wurde. Es wurden parallel die Abhängigkeit des Wachstums von der Substratoberfläche sowie das Verhalten der Schichten beim Tempern untersucht.

Strukturell gab es keinen Unterschied zwischen Proben, die auf 7×7 bzw. $\sqrt{3}$ aufgedampft wurden. Bei beiden zeigte das RHEED-Bild eine Ringstruktur, die volumenartige Verbreiterungen besaß. Der einzige Unterschied war der Zeitpunkt, an dem sich die Ringstruktur ausbildete. Wurden Bi und Mn auf die $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion aufgedampft, so bildeten sich noch während der ersten Bismutschicht die im RHEED-Bild sichtbaren Ringe aus, die beim Beginn der zweiten Doppellage vollständig sichtbar und sehr intensiv waren (Abb. 4.24a). Bei dem Schichtwachstum auf der 7×7 -Rekonstruktion erschienen die Ringe erst bei Beginn der zweiten Doppellage, waren dann aber gleich sehr intensiv. Dieses Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß die Ringstruktur mitsamt ihren Verbreiterungen vom Bismut generiert wird. Die Vermutung basiert auf der folgenden Beobachtung des RHEED-Bildes während des Aufdampfens: Beim Anbieten von Bismut wurde das Bild der Ringe heller und schärfer, während beim Mangan die Intensität und Schärfe der Struktur abnahmen.

Die Augerspektren zeigten wieder keinen Unterschied zwischen den Proben, die auf den verschiedenen Substraten aufgedampft wurden. Sie zeigten außerdem kein Anzeichen für das Entstehen von MnBi.

Im nächsten Schritt wurde durch Tempern der Schichten versucht, die Reaktion von Mn und Bi zu MnBi herbeizuführen. Dazu wurden die 8 Doppellagen dicken Schichten mit $10 \text{ K}/\text{min}$ unter RHEED-Beobachtung aufgeheizt. Alle 100°C wurde dabei auch ein Augerspektrum aufgenommen. Der letzte Tempersschritt beinhaltete ein Erwärmen der Probe auf 300°C für 30min.

Abbildung 4.24: RHEED- Bilder von 8 DL MnBi.



a) Struktur nach dem Aufdampfen bleibt bis 100°C stabil.
 b) Ringstruktur bei 200°C. Man erkennt eine Verfeinerung der Ringstruktur.
 c) Struktur sichtbar nach dem Tempern auf 300°C. Die Ringe sehen nun völlig anders aus.

In Abb. 4.24 sind die RHEED-Bilder, die bei den einzelnen Temperaturen aufgenommen wurden, zu sehen. Die auf 100°C aufgeheizte Schicht zeigte keine strukturelle Veränderung. Wurden die Proben auf 200°C erwärmt, so erkennt man eine deutliche Verfeinerung der Ringstruktur und ihrer Verdickungen, jedoch konnten die Ringe keiner Struktur eindeutig zugeordnet werden. Ein weiteres Aufheizen der Probe auf 300°C lieferte nun eine drastische Änderung des RHEED-Bildes. Während sich beim vorhergehenden Tempersschritt die beobachtbare Struktur langsam veränderte, geschahen nun zwei Änderungen. Zuerst verschwand die in b) sichtbare Struktur oberhalb von etwa 230°C innerhalb von 1-2 K völlig, so daß im RHEED nichts mehr zu sehen war. Oberhalb von 280°C tauchte die in c) gezeigte Ringstruktur auf, die dann bis zum Ende des Temperprozesses sichtbar blieb. Aus den Ringabständen ließ sich leider keine Aussage treffen, ob es sich um eine Mn-, Bi- oder MnBi-Struktur handelt. Der beobachtete Phasenübergang bei 230°C fand in dem Temperaturbereich statt, in dem das Bismut einen Phasenübergang durchläuft, vgl. Kap. 4.2.3, so

daß die Vermutung nahe liegt, daß die Neuordnung der Struktur durch diesen Übergang beeinflusst wenn nicht sogar getrieben wird. Außerdem hat die Struktur in c) Ähnlichkeit mit der in Abb. 4.20c). Dies würde dann die Vermutung erhärten, daß die flüssige Bismutschicht die Strukturbildung beeinflusst.

Die im RHEED beobachtete strukturelle Änderung wurde von einer Änderung der Augerspektren begleitet. In Abb. 4.25 sind die Spektren während des Temperprozesses dargestellt.

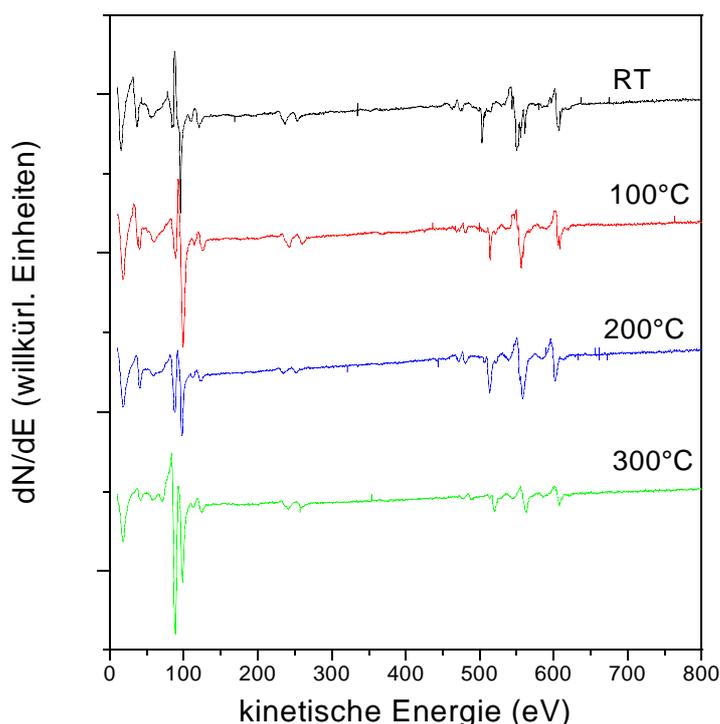


Abbildung 4.25: Augerspektren aufgenommen nach jedem Tempersschritt. Deutlich ist die Intensitätssteigerung von Si(92eV) sichtbar.

Es ist deutlich sichtbar, daß ab 200°C das Siliziumsignal an Intensität gewinnt, während die Peak-to-Peak-Intensitäten vom Mangan abnehmen. Die Linienintensität von Bismut nimmt zuerst bis 200°C ab, um dann bei 300°C wieder etwas größer zu werden. Es läßt sich daraus wie in Kap.4.3 die Schlußfolgerung ziehen, daß Silizium an die Oberfläche gelangt ist. Außerdem muß im Schichtsystem eine Umschichtung der Mangan- und Bismutschichten stattgefunden haben, damit der letzte Intensitätsanstieg der Bi-101eV-Linie erklärbar wird. In den Augerspektren sind wieder keine Anzeichen für die Entstehung einer Verbindung zwischen Mn und Bi sichtbar.

Im LEED-Bild erkannte man wie in Kap. 4.4.2 eine $\sqrt{3}$ -Überstruktur auf Silizium, so daß der Schluß nahe liegt, daß es sich um das Substrat handelt, das hier beobachtet wird. Diese Schlußfolgerung ist in diesem Fall jedoch nicht zutreffend, da das gleiche LEED-Bild von den auf Si(111)-7x7

aufgedampften Schichten zu sehen war. Da die Temperaturen weit unterhalb der Bildungstemperatur der $\sqrt{3}$ -Struktur lagen, vgl. Kap. 4.2, kann man daraus folgern, daß es sich dabei um die gleiche Struktur handelt wie sie beim Mangan, vgl. Kap. 4.3, beobachtet wurde. Das würde auch den im Augerspektrum aufkommenden Peak erklären, sowie das Verhalten des Bismuts beim Erwärmen. Warum es allerdings keine geordnete Oberflächenstruktur im RHEED zu sehen gibt, kann nur spekulativ beantwortet werden. Wahrscheinlich scheint jedoch, daß die flüssige Bismutschicht eher ein polykristallines als ein geordnetes Wachstum begünstigt.

Hysteresemessungen der 8 Doppellagen dicken Schichten mittels polarem Kerr-Effekt, bestätigten die Vermutung, daß sich kein MnBi gebildet hatte, dadurch, daß keine Magnetisierung der Proben nachweisbar war.

Um auszuschließen, daß womöglich die doch recht geringe Gesamtdicke der Schichten die Ursache für die Nichtbildung von MnBi darstellte, wurden daraufhin 50 Doppellagen dicke Schichtsysteme aufgedampft. Um vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten, wurden die Experimente mit identischen Aufdampfparametern wie oben durchgeführt.

Das Wachstumsverhalten unterschied sich nicht von dem bei den 8 Doppellagen dicken Schichten, so daß am Ende des Aufdampfprozesses wieder eine Ringstruktur im RHEED-Bild sichtbar war, die mit der bei 8 DL übereinstimmte, jedoch aufgrund höherer Oberflächenrauigkeit eine geringere Intensität aufwies (Abb. 4.26a). Beim Tempern der Schichten mit 10 K/min unterschied sich das Verhalten allerdings deutlich von den 8 DL dicken Schichten. Bei einer Temperatur von 200°C tauchten neben der Ringstruktur noch breite und sehr diffuse Streifen auf, deren Abstand jedoch aufgrund der Unschärfe der Bilder nicht genau bestimmt werden konnte (Abb. 4.26b). Es scheint, als ob bei dieser Temperatur eine Ordnung der Oberfläche vonstatten geht. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurde unter gleichen Bedingungen eine Schicht bei 200°C Substrattemperatur gewachsen. Ihr Verhalten wird weiter unten erklärt.

Wurden die bei Raumtemperatur gewachsenen Proben dann auf 300°C aufgeheizt, sah man im RHEED-Bild eine weitere strukturelle Veränderung. Zuerst verschwand jegliche Struktur beim Erreichen von 300°C . Nach 5 min tauchte dann eine neue Ringstruktur auf (Abb. 4.26c). Diese ist viel schärfer als die vorherigen Ringstrukturen. Jedoch brachte die Auswertung der Ringpositionen auf dem RHEED-Schirm keine klärende Erkenntnis zur Struktur. Es konnte lediglich festgestellt werden, daß die polykristalline Struktur nicht mit den einfachen Mangan- und Bismutstrukturen übereinstimmt. Selbst mit den erwarteten MnBi-Reflexen konnte keine eindeutige Übereinstimmung erzielt werden, so daß man entweder eine sehr verzerrte MnBi-Struktur vorliegen hat oder eine gänzlich andere, die jedoch mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmt werden konnte.

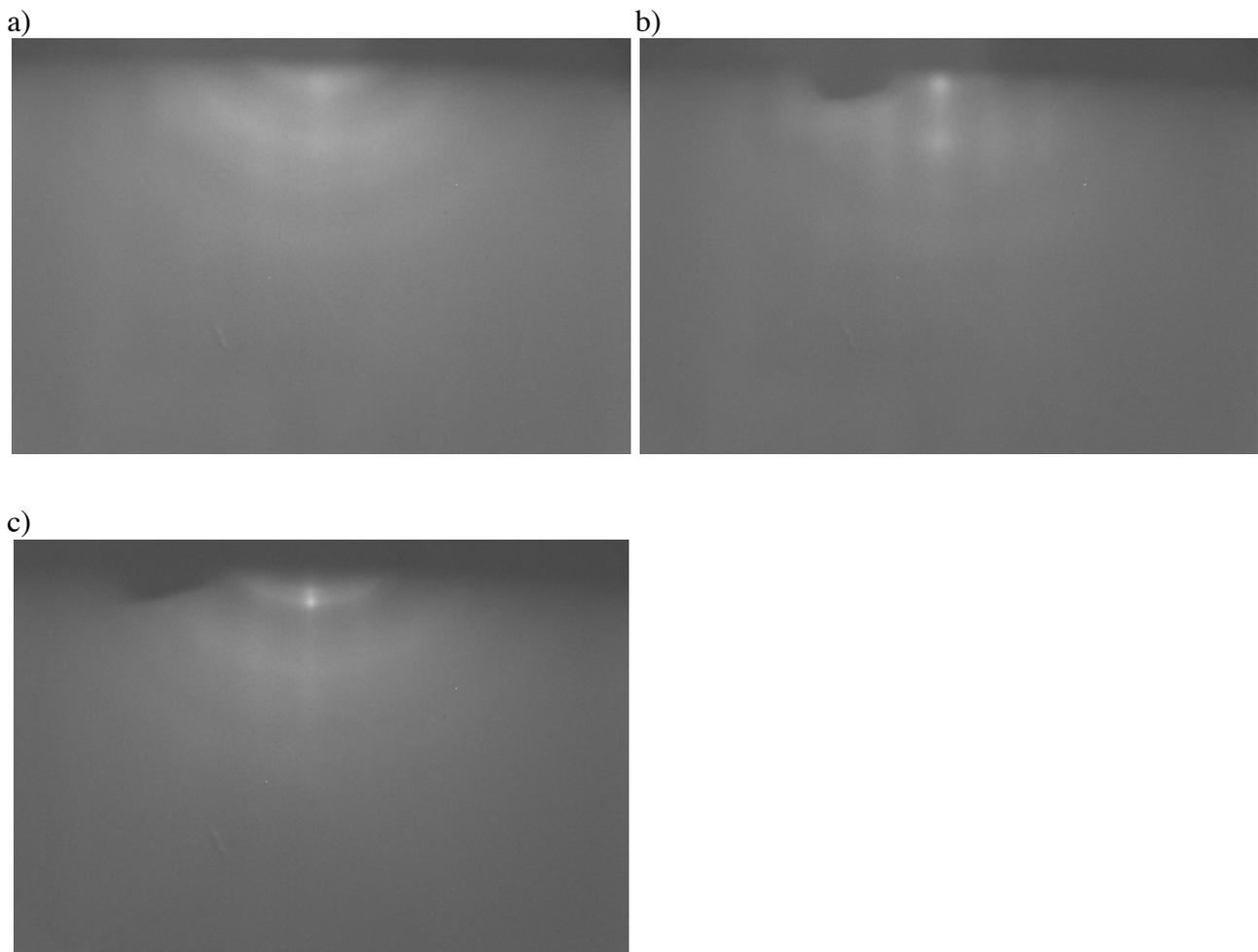


Abbildung 4.26: RHEED-Aufnahmen von 50 DL dicken MnBi-Schichtsystemen.

- a) Nach dem Aufdampfen erkennt man breite verwaschene Ringe.
- b) Bei 200°C Tempertemperatur scheinen sich Streifen auszubilden.
- c) Bei 300°C ist nur noch eine Ringstruktur sichtbar.

Die Augerspektren zeigten nach dem Tempern auf 300°C wieder einen deutlichen Silizium-Peak, der diesmal, vermutlich aufgrund der Dicke der Schicht, erst bei dieser hohen Temperatur auftauchte. Davor war er nicht sichtbar, so daß man von einem geschlossenen Schichtwachstum der 50 Doppellagen ausgehen kann. Darüber hinaus ist die Intensität der Siliziumlinie kleiner als bei den 8 DL, so daß auch hierin ein Indiz dafür zu sehen ist, daß bei der großen Schichtdicke der Diffusionsprozeß durch die Schicht länger dauert. Wiederum waren keine Anzeichen für eine mögliche Verbindung von Mangan und Bismut sichtbar.

Wie oben erwähnt wurde dann der Wachstumsversuch bei einer Substrattemperatur von 200°C wiederholt, um zu sehen, ob die beobachtete Streifenstruktur auf eine Ordnung des Wachstums bei dieser Temperatur schließen läßt.

Es stellte sich heraus, daß nach 50 Doppellagen Mangan und Bismut die im RHEED-Bild

beobachtete Struktur polykristalliner Natur ist. Aus der Auswertung der Ringpositionen konnte wiederum nicht auf eine bestimmte Struktur geschlossen werden. Nach dem Abkühlen tauchten langsam Streifen und Punkte auf. Abb. 4.27b) zeigt ein Bild in der (11-2)-Richtung. Die Streifen haben einen Abstand von etwa 7 Å, während die Punkte 20 Å voneinander entfernt sind.

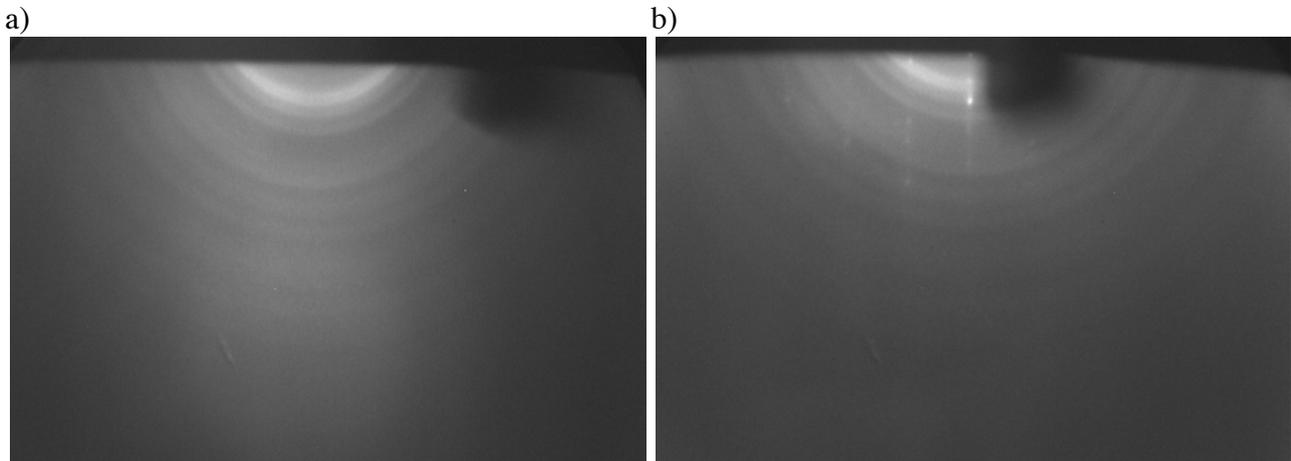


Abbildung 4.27: RHEED-Aufnahmen von 50 DL MnBi, die bei 200°C aufgedampft wurden.

a) Direkt nach dem Aufdampfen.

b) Nach dem Abkühlen auf unter 100°C. Man erkennt schwach eine Streifenstruktur unter den Ringen.

Das LEED-Bild zeigte eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Überstruktur, so daß eine gewisse Koinzidenz zu den 8 DL dicken Schichten besteht. Da im Augerspektrum ein großer Siliziumpeak sichtbar war, kann man wieder den Schluß ziehen, daß das Silizium durch die Schicht diffundierte und mit dem Mangan und dem Bismut die beobachtbare Rekonstruktion im LEED erzeugt. Es fehlten auch hier Anzeichen einer Verbindung zwischen den aufgedampften Metallen.

Auch die Hysterese-messungen der 50 Doppellagen dicken Schichtsysteme von Mn und Bi auf den zur Verfügung stehenden Siliziumrekonstruktionen (Abb. 4.28), zeigten aufgrund einer fehlenden Magnetisierung der Proben keine Anzeichen für die Bildung von MnBi.

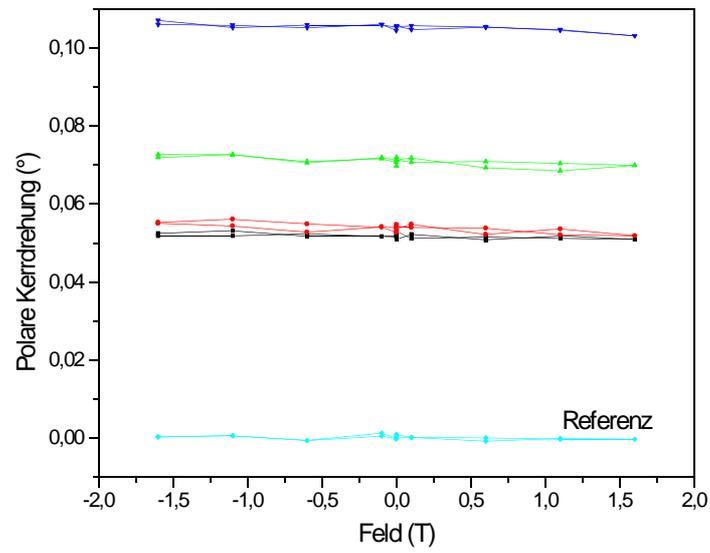


Abbildung 4.28: Hysteresemessungen verschiedener 50DL dicker Proben. Man erkennt, daß keine der Proben eine Magnetisierung aufweist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Wachstum von dünnen Bismut-, Mangan- und MnBi-Filmen auf den beiden Silizium-Oberflächenkonstruktionen Si (111)-7x7 und Si (111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°- Bi mit Hilfe von Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED), Low-Energy Electron Diffraction (LEED) und Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht und die Ergebnisse dargestellt.

Beim Wachstum von Bismut stellte sich heraus, daß sich bei Raumtemperatur polykristalline Schichten ausbildeten, die bis zu einer Temperatur von etwa 300°C auf der Oberfläche des Substrates blieben, ehe sie desorbierten. Dabei konnte noch festgestellt werden, daß die bis zu 50 Å dicken Bismut-Schichten beim Tempern einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen 205°C und 207°C durchlaufen. Obwohl die Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes vom Bulk-Bismut liegt, deutet dieser Phasenübergang auf einen fest-flüssig Übergang hin. Die oberhalb dieser Temperatur (hier 250°C) aufgedampften Schichten zeigten zwar nach der Abkühlung im RHEED-Bild eine Volumenstruktur, verhielten sich aber sonst wie die bei Raumtemperatur gewachsenen Proben.

Desweiteren wurden bis zu 100 Å dicke Mangan-Schichten aufgedampft und deren Wachstum untersucht. Mangan wächst dabei in der γ -Modifikation auf den benutzten Substraten auf, jedoch zeigen sich Unterschiede im Aufwuchsmodus auf den unterschiedlichen Si-Oberflächenrekonstruktionen. Es stellte sich heraus, daß sich Mangan mit dem Silizium schon bei Raumtemperatur zu Mangansilizid verbindet, während Bismut die Silizid-Bildung unterbindet. Beim Wachstum auf der $\sqrt{3}$ -Oberfläche zeigte sich wiederholt ein anfängliches Inselwachstum vom Mangan mit einer größten Gitterkonstanten als der des Substrates. Nach einer kritischen Dicke von 12 Å relaxierte der Gitterparameter und es konnte eine geschlossene Schicht mit Si(111)-Periodizität und Symmetrie beobachtet werden. Währenddessen ergaben die Augerspektren auf der Mangan-Oberfläche befindliches Silizium und Bismut, wobei die Sättigungsdicke für dieses Silizium bei etwa zwei Atomlagen liegt.

Als letztes wurde dann das Wachstum von MnBi untersucht. Bei den hier benutzten Aufdampfzyklen, einmal 5 Å Bi und 5 Å Mn bei 250°C und sonst monolagenweisen Wachstums bei verschiedenen Temperaturen, ergab sich immer ein polykristallines Wachstum auf beiden Substraten. Die dabei beobachtete Gitterstruktur änderte sich beim Tempern auf 300°C zu einer anderen polykristallinen Struktur. Leider ergab keine der hier verwendeten Analysemethoden Aufschluß darüber, ob es sich bei den Strukturen um MnBi handelte. Auch mittels Hysteresemessungen konnte keine Identifizierung von ferromagnetischem MnBi erfolgen, da keine Magnetisierung zu sehen war.

Die durchgeführten Experimente zeigten viele interessante Aspekte und liefern viele Ansatzpunkte zur Durchführung weiterer Untersuchungen.

Das Wachstum von Mangan war sehr überraschend und soll demnächst noch eingehender untersucht werden. Dabei sollen oberflächenabbildende Systeme wie Atomic Force Microscopy (AFM) oder Scanning Tunnel Microscopy (STM) zum Einsatz kommen.

Außerdem soll noch das Wachstum auf der Si(100)-Oberfläche untersucht werden, um Mangan in einer anderen Modifikation (z.B. α -Mangan) zu wachsen.

Im Bereich von MnBi bestehen zur Zeit Bemühungen die Wachstumsparameter wie die Temperatur sowie die Nachbehandlung der Schichten durch Tempern zu variieren. Außerdem besteht die Möglichkeit durch das Ändern der Substratoberfläche auf Si(100) und des Substrates GaAs bessere Resultate zu erzielen.

In dieser Arbeit wurde erstmals das Wachstum von Mn- und MnBi-Schichten auf Si(111)-Oberflächen mittels RHEED untersucht. Dabei konnten wesentliche Aspekte des Wachstums aufgezeigt werden und eröffneten weiteren Fragestellungen und Untersuchungen den Weg.

Literaturverzeichnis

- [1] : M.A. Herman, H. Sitter: *Molekular Beam Epitaxy*, 2nd Edition (Springer-Verlag, 1989)
- [2] : H. Lüth: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3rd Edition (Springer-Verlag, 1995)
- [3] : I. Hernández-Calderón, H. Höchst: *Phys. Rev. B* **27**, 4961 (1983)
- [4] : M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner-Verlag, 1994)
- [5] : J.A.C. Bland, B. Heinrich: *Ultrathin Magnetic Structures Vol.1, Ch.5* (Springer-Verlag 1994)
- [6] : P. Auger: *J. Phys. Radium* **6**, 205 (1925)
- [7] : P.F. Kane, G.B. Larrabee: *Characterization of Solid Surfaces, Ch. 20*, 2nd Edition (Plenum Press, 1976)
- [8] : W.N. Asaad, E.H.S. Burhop: *Proc. Phys. Soc.(London)*, **71**, 361 (1958)
- [9] : D. Briggs, M.P. Seah (editors): *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Vol.1* (Wiley, 1983)
- [10] : L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, 1978)*
- [11] : M. Faraday: *Phil. Trans.*, **136**, 1 (1846)
- [12] : J. Kerr: *Rep. Brit. Ass.*, **5** (1876)
- [13] : J. Paggel: *Dissertation an der FU-Berlin* (1994)
- [14] : W. Kern: *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology* (Noyes Publication, 1993)
- [15] : *Betriebsanleitung für Matek TM350*
- [16] : G. P. Shivastava: *Rep. Prog. Phys.* **60**, 561 (1997)
- [17] : R. E. Schlier, H. E. Farnsworth: *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959)
- [18] : K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1502 (1985)
- [19] : T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa, S. Kikuta: *Surf. Sci. Lett.* **191**, L825 (1987)
- [20] : Y. Saito, A. Kawazu, G. Tominaga: *Surf. Sci.* **103**, 563 (1981)
- [21] : T. Takahashi, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Kikuta: *Surf. Sci. Lett.* **183**, L302 (1987)
- [22] : A. Kawazu, Y. Saito, N. Ogiwara, T. Otsuki, G. Tominaga: *Surf. Sci.* **86**, 108 (1979)
- [23] : K. J. Wan, T. Guo, W.K. Ford, J.C. Hermanson: *Phys. Rev. B* **44**, 3471 (1991)
- [24] : S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara, M. Aono: *Phys. Rev. B* **52**, R8711 (1995)
- [25] : R. Shioda, A. Kawazu, A.A. Baski, C.F. Quate, J. Nogami: *Phys. Rev. B* **48**, 4895 (1993)
- [26] : A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, S. Sato: *Surf. Sci.* **433-435**, 647 (1999)

- [27] : Sagel : *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis.* (Springer Verlag, 1958)
- [28] : Wyckoff : *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1963)
- [29] : G. D. Preston: *Phil. Mag. S.7 Vol. 5 , 33, 1198 (1928)*
- [30] : <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>
- [31] : S. L. Qiu, P.M. Marcus and Hong Ma: *Phys. Rev. B* **62**, 3292 (2000)
- [32] : D. Tian, A.M. Begley, F. Jona: *Surf. Sci. Lett.* **273**, L393 (1992)
- [33] : T. Flores, M. Hansen, M. Wuttig: *Surf. Sci.* **279**, 251 (1992)
- [34] : I. L. Grigorov et al.: *J. Appl. Phys.* **83**, 7010 (1998)
- [35] : A. S. Arrot, B. Heinrich, S.T. Purcell, J.F. Cochran, K.B. Urquhart: *J. Appl. Phys.* **61**, 3721 (1987)
- [36] : W. L. O'Brien, B.P. Tonner: *J. Vac. Sci. Technol.* **A13(3)**, 1544 (1995)
- [37] : I. L. Grigorov et al.: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5309 (1999)
- [38] : O. Rader et al.: *Phys. Rev. B* **55**, 5404 (1997)
- [39] : S. Andrieu, H.M.Fischer, M. Piecuch, A. Traverse, J. Mimault: *Phys. Rev. B* **54**, 2822 (1996)
- [40] : K. Ounadjela et al.: *Phys. Rev. B* **49**, 8561 (1994)
- [41] : D. Tian, H. Li, S.C. Wu, F. Jona, P.M. Marcus: *Phys. Rev. B* **45**, 3749 (1992)
- [42] : N. M. R. Evans, J.C. Glueckstein, J. Nogami: *Phys. Rev. B* **53**, 4000 (1996)
- [43] : S. M. Shivaprasad, C. Anandan, S.G. Azatyan, Y.L. Gavriljuk, V.G. Lifshits: *Surf. Sci.* **382**, 258 (1997)
- [44] : S.Kawamoto, M. Kusaka, M. Hirai, M. Iwami: *Surf. Sci.* **242**, 331 (1991)
- [45] : F. Heusler: *Zeitschrift für angewandte Chemie* **Vol.17**, 260 (1904)
- [46] : H. J. Williams, R.C. Sherwood, F.G. Foster, M. Kelley: *J. Appl. Phys.* **28**, 1181 (1957)
- [47] : A. Andersen, W. Halg, P. Fischer, E. Stoll: *Acta Chem. Scand.* **21, No. 6**, 1543 (1967)
- [48] : R. Heikes: *Phys. Rev.* **99**, 446 (1955)
- [49] : D. Chen: *J. Appl. Phys.* **42**, 3625 (1971)
- [50] : B.W.Roberts: *Phys. Rev.* **104**, 607 (1956)
- [51] : C. Guillaud: *J. Phys. Radium* **12**, 223 (1951)
- [52] : D. Chen: *J. Appl. Phys.* **41**,1395 (1970)
- [53] : H.P.J. Wijn: *Kristall- und Festkörperphysik, Landolt-Börnstein, Neue Serie III/19i2* (Springer-Verlag, 1971)
- [54] :U. Rüdiger: *Dissertation RWTH Aachen, 1997*
- [55] :X. Guo, X. Chen, Z. Altounian, J.O. Stroem-Olsen: *J. Appl. Phys.* **73**, 6275 (1993)
- [56] : K.U. Harder: *Dissertation TU-Braunschweig, 1998*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank aussprechen, die am Entstehen und Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beteiligt gewesen sind.

Prof. Dr. Paul Fumagalli danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die interessante Themenstellung der Diplomarbeit. Dafür daß er immer für eine Frage Zeit hatte und auch für sein Interesse am Vorankommen der Arbeit sowie für seine Denkanstöße zur Lösung einiger Probleme, vielen Dank.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Jens Paggel, der durch seinen hohen persönlichen Einsatz zum Gelingen der Arbeit beitrug. Durch seine hervorragende Hilfestellung während der gesamten Zeit konnte ich viel von ihm lernen. Er erwies sich als äußerst geduldig, und selbst in den stressigsten Zeiten nahm er sich die Zeit meine teilweise löchernden Fragen zu beantworten und mir bei auftretenden Problemen behilflich zu sein. Die Gespräche und physikalischen Diskussionen trugen sehr zu meinem Verständnis bei und brachten mich ein großes Stück weiter. Nochmals vielen Dank Jens.

Uta Deffke danke ich für die Zusammenarbeit und die Diskussionen während der Experimente sowie für die hilfreichen Tips beim Erstellen der Arbeit.

Kai Schwinge und Holger Lippitz danke ich nicht nur für ihre tatkräftige Hilfe bei der Probenreinigung, sondern vor allem für ihre Freundschaft, die mich während des Studiums begleitete und hoffentlich noch lange währen wird.

Kai Schwinge danke ich für seine Mithilfe bei den anfänglichen Aufdampfexperimenten sowie bei der Interpretation der SPA-LEED-Bilder.

Holger Lippitz und Christian Müller danke ich für die Aufnahme der Kerr-Spektren meiner Proben. Darüberhinaus danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima und für die Zeit, die sich jeder bei auftretenden Fragen oder Problemen nahm.

Meiner Familie möchte ich für ihr reges Interesse an meiner Arbeit sowie für ihre Unterstützung und ihr Hinwegsehen über meine stressigen Phasen während der gesamten Studienzeit ganz herzlich danken.

Meinem Bruder auch ein großes Dankeschön. Seine Tips und seine rege Mithilfe bei der Zusammenstellung der Arbeit waren sehr wertvoll.

Meiner Freundin danke ich sehr für ihre Unterstützung und ihre Geduld während der gesamten Zeit der Diplomarbeit.