

4. Resultate: Filmwachstum

In diesem Kapitel werden ISM- und STM-Resultate zum Wachstum ausgewählter Materialsysteme präsentiert. Beim Stranski-Krastanow-System **Ge/Si(001)** stand dabei zunächst die Frage nach der Ursache des 2D-3D Übergangs im Vordergrund. Die Messungen wurden auf das Wachstum von $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -Legierungsfilmern ausgedehnt, weil durch Variation der Si-Konzentration Einfluss auf den Misfit genommen werden kann. Im Anschluss daran werden Ergebnisse zum Dünnschichtsystem **Fe/MgO(001)** bzw. **Fe/Cr/MgO(001)** vorgestellt. Hier erfolgte die Deposition bei konstanter Substrattemperatur mit dem Ziel, dünne, atomar flache Fe-Filme unterschiedlicher mittlerer Filmspannung herzustellen. Der Mechanismus des Spannungsabbaus in den ersten Nanometern Schichtdicke wurde dabei erfolgreich offengelegt. Und schließlich werden erstmals Spannungsmessungen am System **Fe/GaAs(001)** präsentiert, bei denen sich das Biegebalkenmessprinzip als aussagekräftige Methode erwiesen hat, das Ausmaß von Film-Substrat-Interdiffusion zu studieren.

4.1 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$

Das Wachstum von Ge/Si(001) ist in der Vergangenheit intensiv untersucht worden. In einem weiten Temperaturbereich erfolgt das Wachstum nach dem Stranski-Krastanow-Modus. Germanium benetzt zunächst das Substrat vollständig. Wegen des Misfit von $-4,1\%$ ist der Lagenwachstumsbereich mit sehr hohen Spannungen verknüpft (≈ 6 GPa).

Abhängig von der Depositionstemperatur erfolgt der Übergang von diesem Lagenwachstum zu einem 3D–Inselwachstum nach etwa 3 - 5 ML. Es entstehen zunächst versetzungsfreie, längliche Pyramiden ("Hut"–Cluster), die im weiteren Wachstumsverlauf von größeren Clustern ("Domes") abgelöst werden [52, 94]. Mit *in situ* Spannungsmessungen konnte gezeigt werden, dass sowohl die Bildung als auch die spätere Koaleszenz der 3D–Inseln mit einer deutlichen Spannungsrelaxation verbunden ist [18, 76]. Ab etwa 900 K tritt mit steigender Depositionstemperatur zunehmend Legierungsbildung auf [95], wobei Si in den Ge–Film hineindiffundiert und sogar bis zur Oberfläche segregieren kann. Dieser Effekt wird ab ca. 1000 K so mächtig, dass z.B. aus der Filmkorrugation AFM–Untersuchungen (AFM, engl. Atomic Force Microscopy) auf eine deutliche Überhöhung der gemessenen Schichtdicke schließen lassen. Dies kann nur aufgrund des massiven Materialtransportes aus dem Substrat in den Film zustande kommen.

Das Wachstum von $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$ bei 900 K wird in der Literatur als qualitativ identisch zum Wachstum reiner Ge–Filme beschrieben [96]. Allerdings ist die Benetzungsschicht entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis der Legierung und den daraus resultierenden geringeren Verspannungsenergien zu größeren Schichtdicken verschoben. Bei einem Mischungsverhältnis von $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ sollte demnach die Dicke ≈ 38 ML betragen.

Die hier vorgestellten Messungen sind eine Fortsetzung der Spannungsmessungen reiner Ge–Filme auf Si(001), wie sie in unserer Arbeitsgruppe in der Vergangenheit durchgeführt worden sind [18]. Der dort untersuchte Filmdickenbereich erstreckte sich bis zu 100 nm, da auch das Verhalten der Filmspannung bei Perkolation der 3D–Inseln, die bei hohen Schichtdicken stattfindet, untersucht wurde. Die Charakterisierung der Filmmorphologie erfolgte damals mit *ex situ* AFM–Messungen. Die Filme bilden bei Kontamination mit der Umgebungsluft nur eine relativ dünne Oxidschicht von 1 - 2 nm aus, wodurch die Struktur der Filme in diesem Schichtdickenbereich nicht nennenswert verfälscht wird. Seit kurzem sind Spannungsmessungen in Kombination mit STM–Untersuchungen möglich, ohne die UHV–Umgebung zu verlassen. Diese *in situ* Strukturuntersuchung ist insbesondere bei sehr geringen Filmdicken wichtig, da hier die Ausbildung einer Nanometer dicken Oxidschicht die Filmmorphologie (mit einer Oberflächenkorrugation von wenigen Ångström bis einigen Nanometer) zerstören würde.

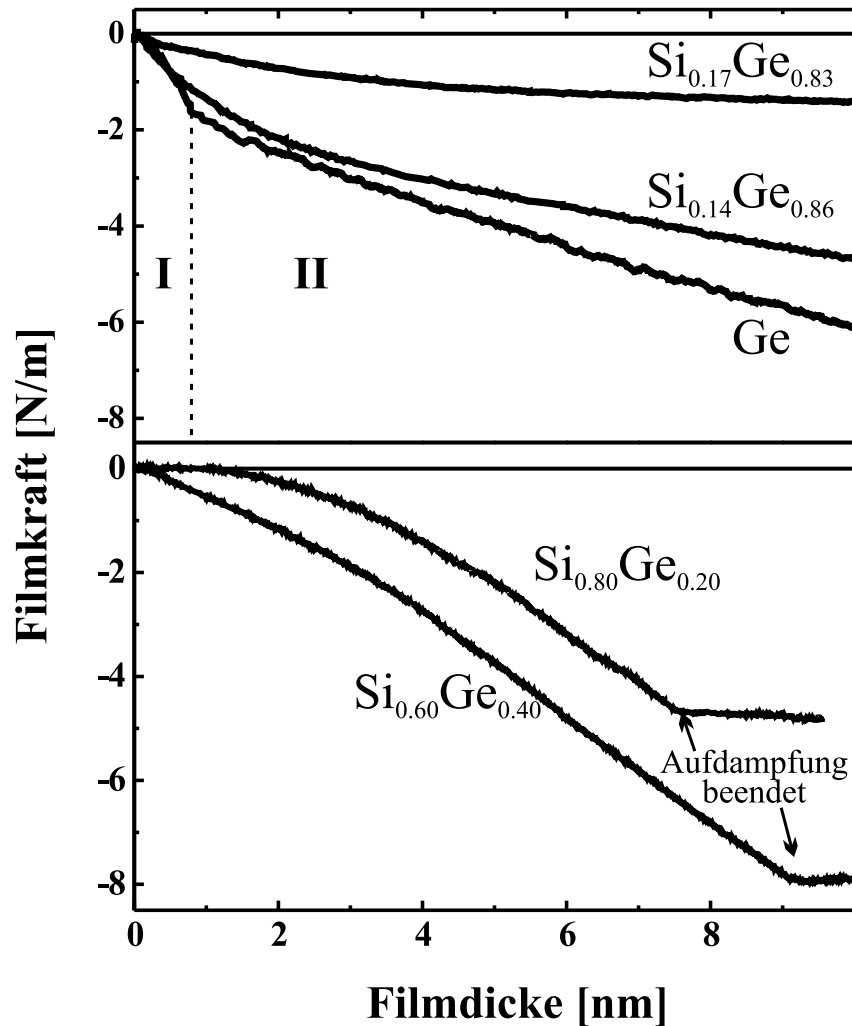


Abb. 4-1: $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$ bei 900 K. Filmkraftkurven für verschiedene Si-Konzentration.

Das Wachstum der SiGe-Legierungsschichten ist bei einer konstanten Depositionstemperatur von 900 K untersucht worden. Bei dieser Temperatur spielen Interdiffusionseffekte zwischen Si und Ge noch eine geringe Rolle, wobei gleichzeitig das epitaktische Wachstum (aufgrund hoher Mobilität der Adatome) gewährleistet wird. Abhängig von der Si-Konzentration wurden ISM- und STM-Messungen an relativ dünnen Filmen (wenige Nanometer) vorgenommen.

Eine Auswahl experimenteller Filmkraftkurven für verschiedene Si-Konzentrationen zeigt Abb. 4-1. Zum Vergleich ist auch die Filmkraftkurve eines reinen Ge-Filmes

enthalten (entnommen aus [18]). Diese zeigt exemplarisch das Verhalten beim Stranski-Krastanow-Wachstum. Anfänglich ist eine hohe Druckspannung aufgrund des hochverspannten Lagenwachstums (Regime I) zu beobachten. Beim Einsetzen des 3D-Wachstums isolierter Inseln ist ein Knick in der Spannungskurve zu erkennen, mit einer anschließend deutlich reduzierten Steigung der Filmkraftkurve (Regime II). Die Benetzungsschicht des reinen Germaniumfilmes hat eine Dicke von ca. 0,8 nm ($\approx 5,5$ ML) mit einer zugehörigen Filmspannung von $\sigma_{exp}^I = 2,6$ GPa. Schon hier wird eine deutliche Spannungsrelaxation im Vergleich zur maximal möglichen Misfit-Spannung von ≈ 6 GPa beobachtet (siehe Abschnitt 2.1.2). Die 3D-Inselbildung reduziert diese Spannung weiter auf $\sigma_{exp}^{II} = 0,9$ GPa.

Vergleicht man die beiden Diagramme von **Abb. 4-1**, so erkennt man, dass für geringe Si-Konzentrationen die Filmkraftkurven der des reinen Ge-Filmes sehr ähnlich sind. Die Spannung des $\text{Si}_{0,14}\text{Ge}_{0,86}$ -Filmes in Regime I ist auf 2,0 GPa reduziert und der Übergang zu 3D-Inselbildung (Regime II) zu ca. 1,3 nm verschoben. Je weiter die Si-Konzentration steigt, desto mehr weicht jedoch die Kurvenform von der des reinen Ge-Filmes ab. Wird eine Konzentration von 17% Si erreicht, ergibt sich für σ_{exp}^I ein Wert von lediglich 0,8 GPa, der in Regime II kaum weiter reduziert werden kann. Die Entwicklung der Filmspannungen in den Bereichen I und II und der Vergleich mit den theoretischen Werten geht aus **Tabelle 4.1** hervor.

Für Si-Konzentrationen $> 20\%$ wird eine drastische Änderung des Spannungsverhaltens beobachtet. Während die Spannung in Regime I weiter reduziert wird, wächst sie in Regime II an. Für den $\text{Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}$ Film ergibt sich eine anfängliche Spannung von nahezu Null. In Regime II erreicht sie aber nach 3 - 4 nm mit $\sigma_{exp}^{II} = 1,1$ GPa annähernd die für diese Stöchiometrie theoretisch maximal mögliche Misfit-Spannung. Dieser plötzliche Anstieg in den Filmspannungen, d.h. $\sigma_{exp}^I < \sigma_{exp}^{II}$, ist absolut überraschend und in klarem Widerspruch zum Spannungsverhalten eines Stranski-Krastanow-Systems. Danach ist der Übergang zu 3D-Inselwachstum zwingend mit der Reduktion der elastische Energie verbunden. Das bedeutet, dass stets $\sigma_{exp}^I > \sigma_{exp}^{II}$ gelten muss, was auch in den Filmkraftkurven des reinen Ge-Filmes und der SiGe-Legierungsfilme mit Si-Konzentrationen $< 20\%$ beobachtet wird.

| $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ | $\epsilon_0^{900\text{ K}}$ | $E_{biax}^{900\text{ K}}$ [GPa] | $\sigma_0^{900\text{ K}}$ [GPa] | σ_{exp}^I [GPa] | σ_{exp}^{II} [GPa] |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Ge | 0,042 | 123 | 5,2 | 2,6 | 0,9 |
| $\text{Si}_{0.14}\text{Ge}_{0.86}$ | 0,036 | 129 | 4,6 | 2,0 | 0,3 |
| $\text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.83}$ | 0,035 | 130 | 4,5 | 0,8 | 0,2 |
| $\text{Si}_{0.58}\text{Ge}_{0.42}$ | 0,018 | 148 | 2,7 | 0,7 | 1,1 |
| $\text{Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}$ | 0,009 | 158 | 1,3 | ~ 0 | 1,1 |
| Si | 0 | 167 | 0 | 0 | – |

Tab. 4.1: Theoretische Misfit–Verzerrung ϵ_0 bzw. Misfit–Spannung σ_0 und experimentelle Werte verschiedener Filme $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$ bei 900 K.

Für strukturellen Informationen wurden *in situ* STM–Untersuchungen vorgenommen. In **Abb. 4-2** sind $\text{Si}_{0.60}\text{Ge}_{0.40}$ und $\text{Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}$ Filme dargestellt, deren nominelle Schichtdicke aufgrund der Schwingquarzmessungen zu $1\text{ nm} \pm 10\%$ angegeben werden kann (vgl. Abschnitt 3-1). Beide Aufnahmen zeigen eine Filmmorphologie mit 3D–Inseln, deren Durchmesser ca. 5 nm und deren Höhen ca. 1,5 - 2,5 nm beträgt. Die Inseln selbst ist sehr regelmäßig, mit überwiegend quadratischer Grundfläche bei $\text{Si}_{0.60}\text{Ge}_{0.40}$ und mehr runder Inselnform bei $\text{Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}$ (Insets in **Abb. 4-2**). Die Inseln stehen kurz vor der Perkolationsgrenze, die bei 2 - 3 nm einsetzt. Das anhand der STM–Aufnahmen ermittelte totale Inselvolumen lässt auf eine mittlere Schichtdicke von $1,3 \pm 0,4\text{ nm}$ schließen, wobei berücksichtigt werden muss, dass das STM aufgrund von Spitzeneffekten das Inselvolumen leicht überschätzt. Die Dicke einer möglichen Benetzungsschicht ergibt sich damit zu maximal 1 - 2 ML. Diese ist mithin deutlich kleiner als für diese Stöchiometrie angenommen und sogar kleiner als die des reinen Ge–Filmes (5 - 8 ML).

Die STM–Untersuchungen in Verbindung mit den Spannungsmessungen von $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ auf $\text{Si}(001)$ zeigen, dass abhängig von der Siliziumkonzentration des Filmmaterials ein Wechsel des Wachstumsmodus stattfindet. Bei kleinen Si–Konzentrationen wächst das untersuchte System zunächst im Stranski–Krastanow–Modus, wobei die nominelle Dicke der Benetzungsschicht mit der Si–Konzentration ansteigt. Übersteigt die Siliziumkonzentration einen kritischen Wert von 20%, so wechselt das System zu einem 3D–

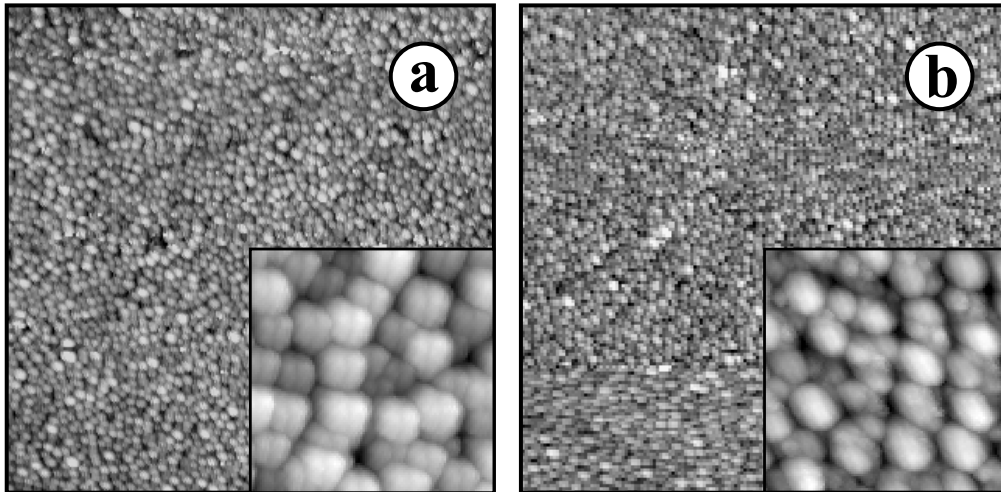


Abb. 4-2: $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$ STM-Bilder 1 nm dicker Filme: (a) $\text{Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}$, (b) $\text{Si}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}$. Insets zeigen Ausschnitte mit $320 \text{ \AA} \times 320 \text{ \AA}$.

Inselwachstumsmodus, bei dem es keine oder nur eine sehr dünne Benetzungsschicht gibt. Das völlige Fehlen einer Filmspannung in diesem Filmdickenbereich weist jedoch auf ein Wachstum vollständig separierter Aggregate hin. Erst wenn die Inseln bei 2 - 3 nm koaleszieren werden Spannungen aufgebaut. Offensichtlich ist die Größe der Inseln bei der Perkolation zu gering, um Misfit-Versetzungen zu ermöglichen (die kritische Schichtdicke für derartige Versetzungen beträgt $\approx 40 \text{ nm}$ pro 1% Misfit-Verzerrung). Sowohl die *in situ* STM-Aufnahmen dünner Filme als auch von uns durchgeführte *ex situ* AFM-Untersuchungen dickerer Filme zeigen die typische Morphologie nach einer Perkolation: ein in weiten Bereichen kontinuierlicher Film mit einer rms-Rauigkeit von 2 - 3 nm.

Um den anfänglichen Inselwachstumsmodus besser zu verstehen, wurde eine statistische Analyse der Größenverteilung der Inseln vorgenommen. Danach ergibt sich ein mittlerer Inseldurchmesser von $5,50 \pm 0,94 \text{ nm}$ bzw. $4,60 \pm 0,86 \text{ nm}$ (**Abb. 4-3**). Die Größenverteilung ist sehr eng und unterscheidet sich damit deutlich von Volmer-Weber-Filmen, deren Inselgröße deutlich breiter verteilt ist [97]. Auch reine Ge-Filme auf Si(001) zeigen eine relativ breite Größenverteilung der Inseln, da kleinere Hut-Cluster und größere Dome-Cluster gleichzeitig beobachtet werden [98].

Zusammenfassend ergibt sich für das Wachstum von $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$ bei 900 K folgendes Bild: Bei Deposition von Filmen mit geringer Si-Konzentration erfolgt das

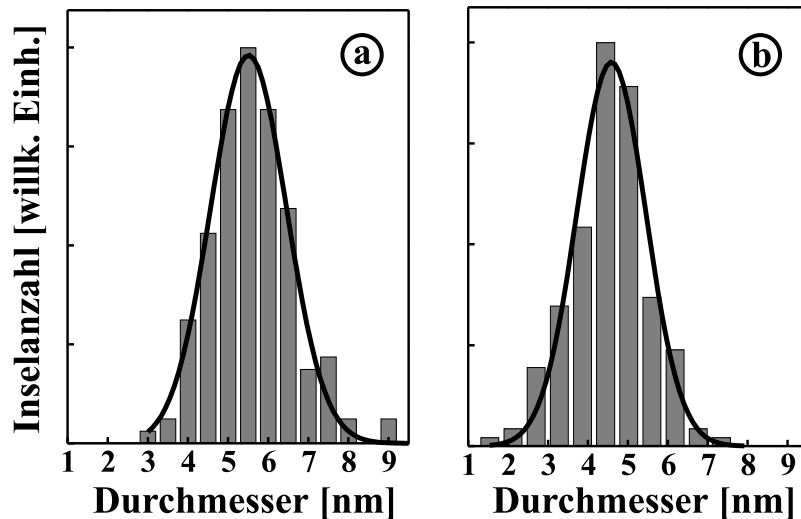


Abb. 4-3: Größenverteilung der Inseln aus Abb. 4-2. (a) $\text{Si}_{0.60}\text{Ge}_{0.40}$, (b) $\text{Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}$. Die schwarzen Linien sind angefitete Gausskurven.

Wachstum im Stranski–Krastanow–Modus, wobei die Filmspannung im Lagenwachstumsbereich im Vergleich zur theoretisch maximal möglichen Misfit–Spannung reduziert ist. Übersteigt die Si–Konzentration den Wert von ca. 20%, so tritt ein Wechsel des Wachstumsmodus ein, bei dem von Anbeginn 3D–Inselwachstum mit separierten Aggregaten stattfindet. Die zugehörigen Filmspannungen sind erwartungsgemäß annähernd Null. Erst bei Koaleszenz der Inseln werden Spannungen aufgebaut. Die enge Größenverteilung der regelmäßig geformten Aggregate schließt einen Volmer–Weber–Modus aus. Vielmehr ergibt sich das Bild eines kinetisch limitierten Inselwachstums, das durch Selbstorganisation, ähnlich dem der ”Hut”–Cluster, stattfindet.

4.2 Fe/MgO(001)

Ausgangspunkt für die Untersuchungen am System Fe/MgO(001) waren LEED-, STM- und ISM-Messungen [11, 47, 56, 99]. Danach wächst Fe pseudomorph auf MgO(001). Es handelt sich um ein Frank–Van der Merwe–System, bei dem das Wachstum durch Stufenkantenbarrieren (Ehrlich–Schwoebel–Barrieren) beeinflusst stattfindet. Die an der Oberfläche diffundierenden Adatome benötigen eine kinetische Mindestenergie zur Überwindung der Ehrlich–Schwoebel–Barrieren. Das bedeutet, dass erst ab einer hinreichend hohen Temperatur das System lagenweise wächst [19]. Unterhalb dieser Temperatur bewirken die Barrieren eine gerichtete Diffusion der Adatome an der Oberfläche, so dass es zur Bildung von pyramidalen Inselstrukturen kommt. Das System wird demnach aufgrund kinetischer Einflüsse unterhalb einer Mindesttemperatur in ein 3D–Inselwachstum gezwungen, obwohl ein Vergleich der Oberflächenenergien ein Lagenwachstum erwarten lässt.

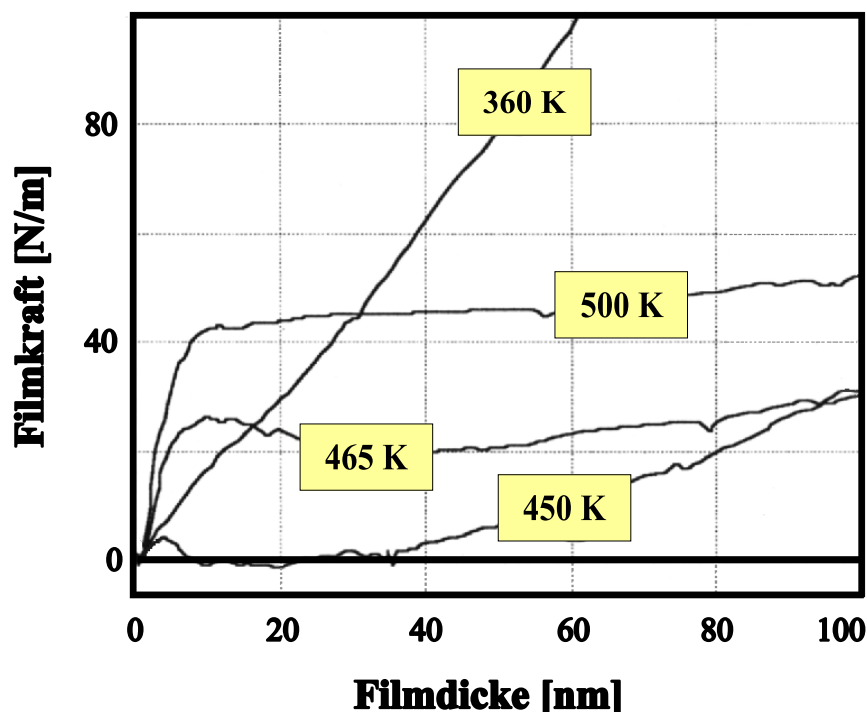


Abb. 4-4: Wachstum von Fe/MgO(001). Filmkraftkurven bei verschiedenen Wachstumstemperaturen, aus [19].

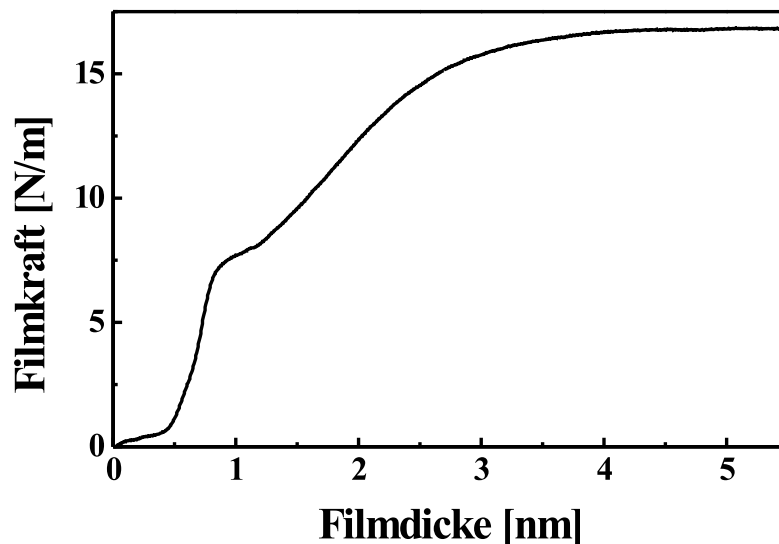


Abb. 4-5: Fe/MgO(001): Typische Filmkraftkurve von Fe/MgO(001) bei 520 K. Nach ca. 0,5 nm erfolgt ein Anwachsen der Filmkraft, die bei 4 - 5 nm zu einem Wert von 17 N/m einläuft.

In einer Messserie 100 nm dicker Eisenfilme wurden dazu in früheren Arbeiten die Filmspannungen untersucht. In **Abb. 4-4** sind die Filmkraftkurven für das Wachstum im Temperaturbereich von 360 - 500 K dargestellt [19]. Bei 450 K wächst der Film zunächst spannungsfrei, wobei sich erst ab ca. 40 nm nomineller Schichtdicke eine geringe Zugspannung aufbaut. Diese geringe Filmspannung passt sehr gut in das Bild des Pyramidenwachstums. Wie im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, ermöglichen isolierte, kohärente 3D-Inseln die Gitterrelaxation, indem weiter oben liegende Inselterrassen ihren Gitterabstand an den Gleichgewichtswert anpassen. In Übereinstimmung mit einem theoretischen Wachstumsmodell konnte außerdem gezeigt werden, dass die Pyramidengröße einem exponentiellen Wachstumsgesetz folgt [46]. Oberhalb 500 K setzt pseudomorphes Lagenwachstum ein, was auch die experimentellen Filmkraftkurven bestätigen. Entsprechend dem vorhandenen Misfit von 3,5% erwartet man Zugspannungen von 6,8 GPa, wie sie zu Beginn des Wachstums auch beobachtet werden. Nach ca. 5 nm flacht die Filmkraftkurve ab und es folgt ein weitgehend spannungsfreies Weiterwachsen des Filmes bis

zu Schichtdicken von 100 nm. Bei tieferen Temperaturen (360 K) ist die Oberflächenstruktur unregelmäßig geformt und der Spannungsabbau bleibt unvollständig.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, dünne, pseudomorph gewachsene, atomar glatte Fe-Filme herzustellen. Dazu ist das Spannungsverhalten bei einer festen Wachstumstemperatur von 520 K untersucht worden. Hier spielen Stufenkantenbarrieren eine untergeordnete Rolle. In **Abb. 4-5** ist eine repräsentative Filmkraftkurve bis zu einer Schichtdicke von 5,5 nm abgebildet. Zu Beginn des Wachstums ist nach ca. 0,5 nm ein starkes Anwachsen der Filmkraft zu erkennen, das nach ca. 3 nm abflacht und zu einer Filmkraft von ca. 17 N/m einläuft. Der steile Anstieg zu Beginn (≈ 6 GPa) ist durchsetzt von einer "Schulter", die bei ca. 1 nm Filmdicke ein leichtes Plateau aufweist.

Die zugehörigen STM-Untersuchungen an entsprechenden Fe-Filmen zeigen große, atomar flache Terrassen, mit lateraler Ausdehnung von einigen hundert Ångström, **Abb. 4-6**. Diese sind durchsetzt mit Löchern, die sich bei höherer Auflösung voller Versetzungen zeigen (das typische Bild einer Schraubenversetzung in **c**).

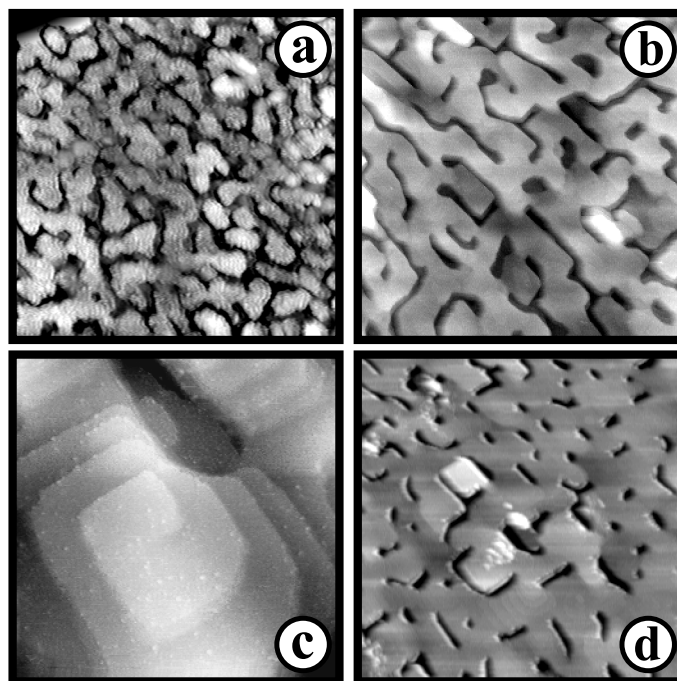


Abb. 4-6: STM-Aufnahmen von Fe/MgO(001) unterschiedlicher Filmdicke d bei 520 K Depositionstemperatur. (a) $d_{Fe} = 1,7$ nm, $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$, (b) $d_{Fe} = 4,5$ nm, $4000 \text{ \AA} \times 4000 \text{ \AA}$, (c) $d_{Fe} = 4,5$ nm, $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$, (d) $d_{Fe} = 10$ nm, $4000 \text{ \AA} \times 4000 \text{ \AA}$

Offensichtlich ist die Filmmorphologie von den hohen Spannungen zu Beginn geprägt. Anfänglich liegen kleine 2D-Inseln vor, deren Koaleszenz um 2 - 3 ML verzögert ist, was die flache Filmkraftkurve zu Beginn erklärt. Koaleszieren diese Inseln nach 3 ML, so wird der entstehende Film schlagartig sehr hoch verspannt. Die Spannung liegt im Mittel mit 6 GPa bei ca. 80% der Misfit-Spannung, die bei 3,5% Gitterfehlanpassung maximal möglich ist (siehe Abschnitt 2.1.2). Diese Spannung ist so hoch, dass sie in dickeren Filmen beim weiteren Wachstum nicht gehalten werden kann. Sobald sich die Möglichkeit zum Spannungsabbau ergibt, wächst das nun folgende Filmmaterial mit reduzierter Filmspannung weiter. Offensichtlich setzt dieser Prozess bei 3 nm ein. Dann werden Versetzungen eingebaut, die einen Kanal für eine Spannungsrelaxation öffnen. Interessanterweise erfolgt dieser Mechanismus so radikal, dass im weiteren Verlauf ab etwa 5 nm die Restspannung deutlich unterhalb der makroskopischen Reißfestigkeit liegt.

Durch Variation der Schichtdicke ist man in der Lage, bei sonst gleichen Wachstumsbedingungen verschieden verspannte Fe-Filme herzustellen, die alle atomar flach gewachsen sind. Dabei wird jedoch folgendes deutlich: Ein hochverspannter Film ist zwangsläufig dünn, gering verspannte Filme sind dagegen dick. Dies folgt aus **Abb. 4-5**, wenn man als nominelle mittlere Filmspannung $\langle \sigma \rangle$ die integrale Spannung und damit den Mittelwert der Steigung an die Filmkraftkurve annimmt.

Fe/Cr/MgO(001)

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der magnetoelastischen Kopplung von den Filmspannungen (siehe Kapitel 5) machten es notwendig, dünne, lagenweise gewachsene, epitaktische Fe(001)-Filme herzustellen, die eine möglichst geringe mittlere Filmspannung zeigen. Aus den Erläuterungen des vorangegangenen Abschnittes lässt sich aber schlussfolgern, dass dies mit dem System Fe/MgO(001) nicht realisierbar ist. Da aber aus experimentellen Gründen MgO(001) als Substrat beibehalten werden sollte, lag es nahe, zunächst eine epitaktische Zwischenschicht (Pufferschicht) mit einer ähnlichen Gitterkonstante wie Fe zu wachsen. Diese kann die hohen Misfit-Spannungen im Wachstumsverlauf relaxieren und ermöglicht so ein Wachsen geringverspannter epitaktischer Eisenfilme.

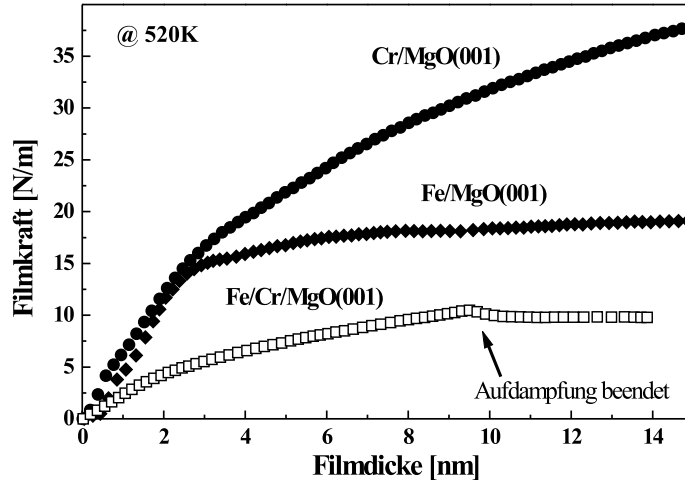


Abb. 4-7: Filmkraftkurven zum Wachstums von Fe/Cr/MgO(001) bei 520 K. Fe/MgO(001) (◆), Cr/MgO(001) (●), Fe/50 nm Cr/MgO(001) (□).

Chrom eignet sich gut als Material für die gesuchte Zwischenschicht. Die Gitterkonstante von Cr ist fast identisch mit der des Fe ($a_{Cr} = 2,88 \text{ \AA}$ [51]). Außerdem wächst Chrom (wie Eisen) im bcc-Gitter auf Magnesiumoxid, ist aber antiferromagnetisch und trägt damit nicht zur Magnetisierung des Gesamtfilmes bei.

In **Abb. 4-7** sind Spannungskurven für das Wachstum bei 520 K im Vergleich gezeigt. Die Chromdeposition zeigt zu Beginn hohe Spannungen (analog Fe). Nach ca. 3 nm knickt die Filmkraftkurve ab. Das weitere Wachstum setzt mit einer geringen Restspannung fort. Ein anschließendes Wachstum von Fe auf dem Cr(001)-Film erfolgt epitaktisch. Die zugehörige Filmkraftkurve von Fe/Cr/MgO(001) zeigt eine deutlich reduzierte mittlere Filmspannung von ca. 1 - 2 GPa. Die Fe-Filmkraftkurve setzt dabei stets mit eben der Steigung fort, mit der die Filmkraftkurve des Cr geendet hat, unabhängig bei welcher Schichtdicke die Chromdeposition abgebrochen worden ist.

Mit dieser aus zwei Materialien kombinierten Filmeptaxie ist man in der Lage, durch *in vivo* Beobachtung der Filmkraftkurve bei der Cr-Aufdampfung und zielgerichtetem Weiterdampfen mit Fe die Verspannung des entstehenden Fe-Filmes exakt zu kontrollieren. Damit konnten wenige Nanometer dicke, geringverspannte Fe-Filme auf Cr-Schichten mit Dicken bis zu 50 nm hergestellt werden.

4.3 Fe/GaAs(001)

Das System Fe/GaAs(001) wird seit einiger Zeit intensiv von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht, wobei wegen der hohen Beweglichkeit das Wachstum von Fe überwiegend bei 175°C durchgeführt wird [23, 24]. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erläutert, kommt es zu Beginn der Fe-Nukleation zu einer Interdiffusion zwischen Fe, Ga und As, so dass keine scharfe Grenzschicht ausgebildet wird. Stattdessen können in dieser Interdiffusionszwischenschicht verschiedene Fe-Ga-As Verbindungen wie FeAs, Fe₂As und Fe₃Ga_{2-x}As_x beobachtet werden [26]. Außerdem diffundiert As in höhere Filmlagen und segregiert bis zur Oberfläche. Um diese Durchmischungseffekte zu unterdrücken, wurde Fe seit kurzem auch bei geringeren Temperaturen (300 K) auf der Ga-reichen GaAs-Oberfläche epitaktisch gewachsen [59, 60, 61]. Unsere im Folgenden vorgestellten Messungen beziehen sich auf dieses Wachstum von Fe auf der Ga-reichen (4 × 6)GaAs(001)-Oberfläche.

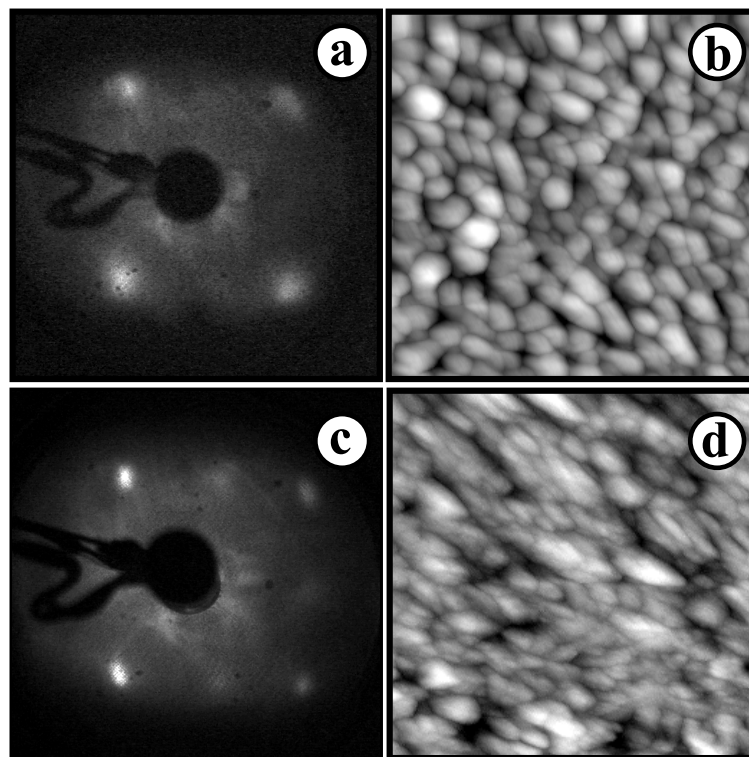


Abb. 4-8: LEED-Beugungsbilder und STM-Aufnahmen von 25 nm Fe/GaAs(001) für verschiedenen Depositionstemperaturen T_D . (a) $T_D = 300$ K, $E_P = 174$ eV, (b) $T_D = 300$ K, $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$, (c) $T_D = 450$ K, $E_P = 132$ eV, (d) $T_D = 450$ K, $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$.

Die strukturellen Untersuchungen zum Filmwachstum mittels LEED und STM stimmen mit Ergebnissen in der Literatur überein. Sowohl bei 300 K als auch bei 450 K zeigen die Filme (001)–Beugungsreflexe im LEED bei einer verhältnismäßig großen Schichtdicke von 25 nm (**Abb. 4-8a, c**). Im STM ist eine leicht korrigierte Oberfläche mit einer mittleren Rauigkeit von etwa 1 nm zu beobachten (**Abb. 4-8b, d**), die in Übereinstimmung mit früheren STM–Untersuchungen ist [25].

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig vorgenommenen Spannungsmessungen während des Wachstums zeigen hingegen ein überraschendes Bild. Für beide Depositionstemperaturen sind in **Abb. 4-9** die zugehörigen Filmkraftkurven bis zu einer Schichtdicke von 25 nm abgebildet, die nahezu identisches Verhalten zeigen. Bis etwa 3 ML ist eine starke Druckspannung zu beobachten, gefolgt von einer Zugspannung im Filmdickenbereich von 2 - 6 nm. Erst danach kommt es zu einer Druckspannung von 0,7 GPa bei 300 K bzw. 0,9 GPa bei 450 K, die im weiteren Wachstumsverlauf beibehalten wird.

Die Filmspannung oberhalb 6 nm hat ihre Ursache im Misfit zwischen Fe(001) und GaAs(001) von $-1,36\%$. Im Falle idealen pseudomorphen Wachstums beträgt die maximale Druckspannung $-2,8$ GPa. Tatsächlich werden bei den untersuchten Temperaturen Spannungen gemessen, die einer Verzerrung von ca. $-0,4\%$ entsprechen. Sie sind in guter Übereinstimmung mit $-0,6\%$ bei neueren Untersuchungen dicker Fe–Filme mittels Röntgenbeugung [100].

Auch in den ersten drei Monolagen wird eine Druckspannung gemessen. Jedoch ist der zugehörige Wert von 3,5 GPa signifikant größer als der Wert der maximal möglichen Misfit–Spannung. Dafür sind höchstwahrscheinlich Oberflächenstresseffekte verantwortlich. Verschiedene STM–Untersuchungen auf der As–reichen GaAs(001)(2×4) zeigen, dass die Nukleation von Fe bevorzugt durch das Aufbrechen von As–Dimer–Bindungen und die Bildung von Fe–As–Fe–Ketten erfolgt [25]. Ein ähnliches Verhalten wird auch auf den Ga–reichen Substraten beobachtet. Das bedeutet, dass die anfängliche Filmspannung auf die Änderung des Oberflächenstresses und die Bildung einer Zwischenschichtstruktur aus Fe–, Ga– und As–Atomen zurückzuführen ist, wie sie im übrigen so ähnlich auch für Ga/Si(111) [77] und Fe/W(110) [101] berichtet wird.

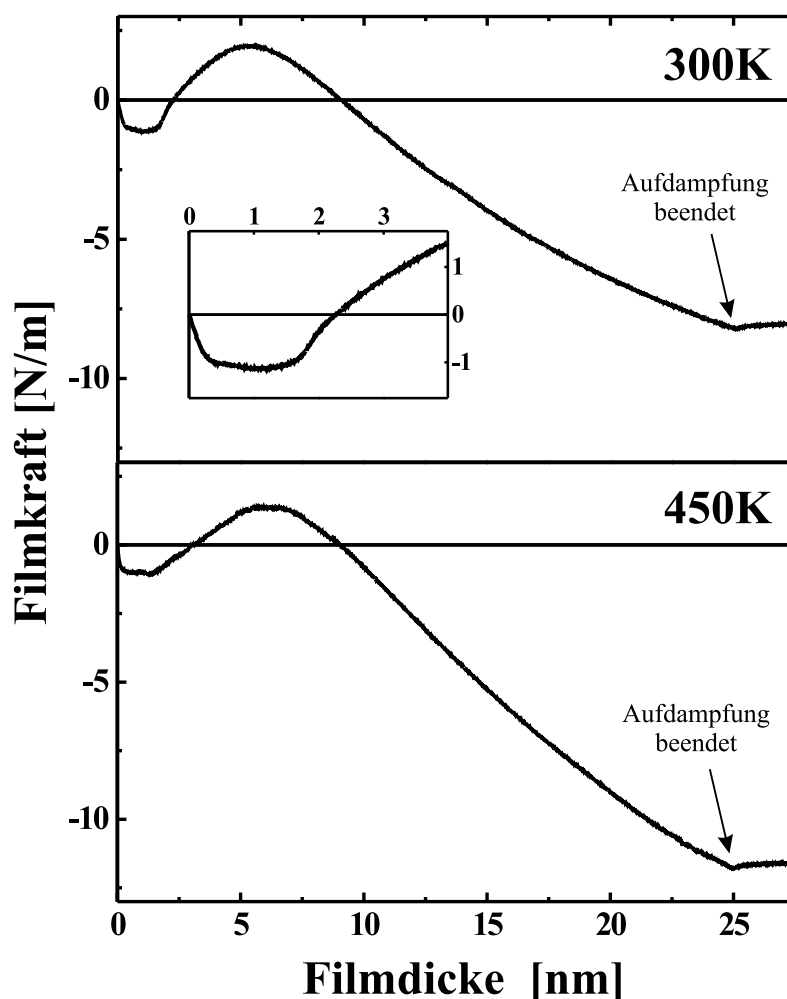


Abb. 4-9: Filmkraftkurven für Fe/GaAs(001) bei verschiedenen Depositionstemperaturen. Nach einer anfänglichen Druckspannung folgt ab 2 nm eine Zugspannung. Erst ab ca. 6 nm dominiert ein Druckspannungsbeitrag, der auf den Misfit von $-1,36\%$ zurückzuführen ist.

Im Schichtdickenbereich von 2 - 6 nm wird hingegen eine Zugspannung beobachtet, die an und für sich in diesem System überrascht. Das Auftreten stimmt mit der Filmdicke überein, in der As und (zu einem geringeren Anteil) Ga in den Fe-Film diffundieren [26, 58]. Aber sowohl die Diffusion von As auf Zwischengitterplätze des Fe-Filmes als auch ein Austausch von Fe-Atomen durch As würde zu einer Druckspannung im Film führen. Die Gitterzelle aller möglichen Fe-As-Kombinationen, wie FeAs, Fe₂As und FeAs₂ ist ca. 4% grösser als die des reinen Fe₃ [51], wodurch die beobachtete Zug-

spannung nicht erklärt werden kann. Eine Zugspannungskomponente tritt aber auf, wenn Substratome aus dem Grenzflächenbereich die As–Ga–Matrix verlassen. Die verbliebenen Leerstellen im Substrat erzeugen durch Gitterverzerrung an der Grenzfläche eine Zugspannung, die das beobachtete Verhalten erklärt. Selbst wenn Fe–Atomen in das GaAs–Substrat diffundieren und die Leerstellen auffüllen, bleibt ein Zugspannungsbeitrag, da Eisen ein kleineres Atomvolumen als Ga bzw. As aufweist.

Der Betrag der Grenzflächenspannung kann quantitativ abgeschätzt werden. Die totale Filmspannung im Schichtdickenbereich von 2 - 6 nm ist eine Summe aus zwei Komponenten: der Grenzschicht–Zugspannung und der Misfit–Druckspannung, wobei letztere als konstant gesetzt wird. Durch Extrapolation des Druckspannungsbereiches der Filmkraftkurve in Richtung Beginn der Deposition erhält man dann als y -Achsenabschnitt einen Wert für die Grenzflächenspannung. Ein Vergleich der so ermittelten Grenzflächenbeiträge von Fe–Schichten unterschiedlicher Depositionstemperatur liefert Werte von 6,5 N/m (300 K) bzw. 9 N/m (450 K). Damit ist die Grenzschichtdiffusion bei 300 K nur um ca. 30% gegenüber der bei 450 K reduziert.

Um die Vermutung zu testen, dass hauptsächlich As–Diffusion für die Zugspannung verantwortlich ist, wurden vergleichende Spannungsmessungen an Substratoberflächen mit unterschiedlicher As–Konzentration durchgeführt. Bei den As–reichen Substraten wird dabei auf den in Abschnitt 3.3 erläuterten Temperprozess nach der Präparation der GaAs–Oberfläche verzichtet, um so eine As–reiche oberste Atomlage zu gewährleisten. In **Abb. 4-10** sind zwei Filmkraftkurven gezeigt, bei denen Fe bei konstanter Depositionstemperatur von 300 K auf einem As–armen (**a**) bzw. As–reichen (**b**) Substrat gewachsen wurden. Beide zeigen ähnliches Spannungsverhalten, wobei nach einer Zugspannung bis 6 nm in beiden Fällen der Druckspannungsbereich mit einer mittleren Steigung von $\langle\sigma\rangle\approx 0,85$ GPa anschließt. Im Fall des As–armen Substrates beträgt die extrapolierte Zugspannung–Filmkraft 6,5 N/m (s.o.). Dagegen ist bei dem As–reichen Substrat (**b**) die gesamte Kurve leicht nach oben verschoben, so dass der Zugspannungsbeitrag mit 10 N/m deutlich höher liegt als bei dem As–armen Substrat. Die Grenzschicht–Zugspannung ist mithin durch die erhöhte As–Konzentration größer geworden, was die bestimmende Rolle des Arsen bei der Interdiffusion aufzeigt.

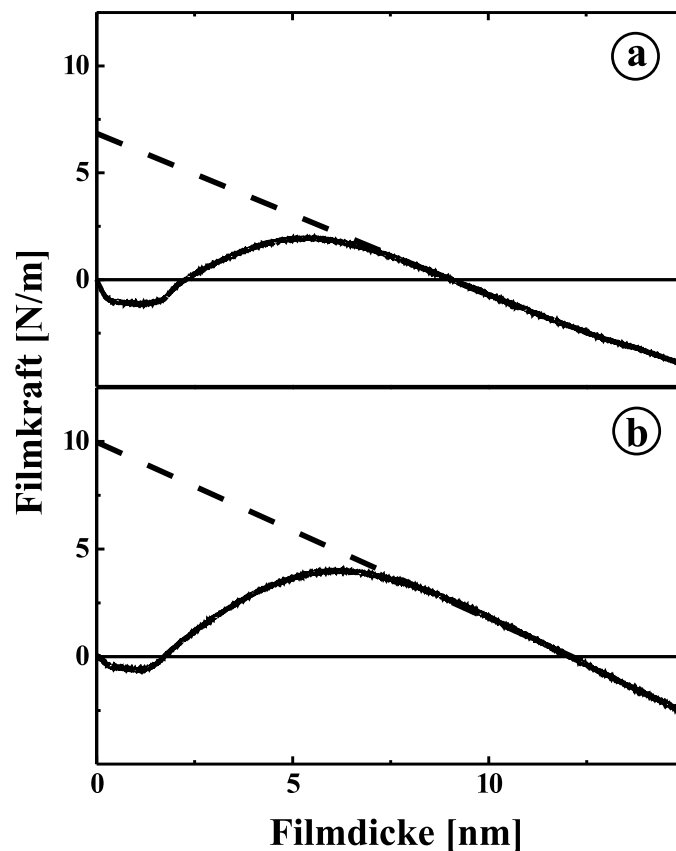


Abb. 4-10: Abschätzung der Grenzflächenspannung für Fe/GaAs(001) bei 300 K durch Extrapolation des Druckspannungsbereiches in Richtung Beginn der Filmdeposition: (a) Ga-reiche, (b) As-reiche GaAs(001)-Substratoberfläche.

Zusammenfassend lassen unsere Spannungsmessungen den Schluss zu, dass der von As dominierte Diffusionsprozess zwischen Film und Substrat in der Grenzschicht bei 300 K zwar um ca. 30% gegenüber der Deposition bei 450 K reduziert ist, damit aber auf keinen Fall vernachlässigt werden kann. Nicht unerwähnt soll bleiben, dass das an die Oberfläche segregierende As ebenfalls einen Beitrag zu einer Zugspannung liefern kann. Im Fall von As/Si(001) wird für eine volle As-Monolage eine Oberflächenzugspannung von 1,4 N/m angegeben [102]. Für Fe/GaAs(001) mit As-Bedeckungen von ca. 0,7 ML liegt die erwartete Oberflächenzugspannung aber ca. eine Größenordnung unter dem Wert der hier beobachteten Spannungen und kann somit vernachlässigt werden.

4.4 Zusammenfassende Diskussion

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$

Das Wachstum reiner Ge-Filme auf Si(001)-Substraten erfolgt nach dem Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus. Nach einem anfänglichen 2D-Lagenwachstum über 3 - 5 ML folgt ein Wechsel zu 3D-Inselwachstum. Die Schlüsselfrage ist, warum es überhaupt zu dieser Inselbildung kommt. Wie schon weiter oben diskutiert, wird im Rahmen eines thermodynamischen Modells die zugrundeliegende hohe Verspannung der 2D-Benetzungsschicht als ursächlich angenommen. Dabei wird auf Kosten der vergrößerten Oberflächenenergie die Verspannung durch das Wachstum von 3D-Inseln reduziert und damit die Gesamtenergie minimiert. Dieses einfache Modell vergleicht lediglich zwei ausgewählte Energiebeiträge. Der Einbau von Versetzungen, durch die ebenfalls Verspannungen relaxiert werden können, wird nicht berücksichtigt.

Beim Filmwachstum ist der Einbau von Versetzungen als spannungsabbauender Mechanismus erst ab einer kritischen Filmdicke energetisch sinnvoll [103]. Dabei gilt, je geringer die mechanische Spannung des Filmmaterials aufgrund eines kleineren Misfit ist, desto größer ist die Schichtdicke, bis zu der ein pseudomorph gewachsener Film noch stabil ist. Wird beispielsweise durch Legierungsbildung des Filmmaterials der Misfit reduziert, so reduziert sich die elastische Energie pro Schichtdicke. Das hat zur Folge, dass sich die Filmdicke, ab der Versetzungen eingebaut werden, erhöht.

Für das untersuchte System $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$ bedeutet eine Erhöhung der Siliziumkonzentration eine Reduktion des Misfit. Nach den oben beschriebenen Überlegungen ist zu erwarten, dass aufgrund der durch die Legierungsbildung reduzierten elastischen Energie die Dicke der Benetzungsschicht anwächst. Das Wachstum findet weiterhin im Stranski-Krastanow-Modus statt, jedoch ist der Übergang zu 3D-Inselwachstum und die damit verbundene Spannungsrelaxation zu höheren Filmdicken verschoben. Im Widerspruch dazu zeigen unsere Messungen, dass ab einer Si-Konzentration von $> 20\%$ ein Wechsel vom Stranski-Krastanow-Wachstum zu einem reinen 3D-Inselwachstum stattfindet, bei dem sich keine Benetzungsschicht ausbildet. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend und steht mit den bisherigen Überlegungen nicht in Einklang.

Wie bereits mehrfach diskutiert, führt auch die 3D–Inselbildung zur Relaxation der Gitterverzerrung. In einer neueren Arbeit von Tersoff wird der Einfluss von Legierungsbildung auf die Dicke der Benetzungsschicht bei Stranski–Krastanow–Wachstum theoretisch untersucht [17]. Die Segregation von Material aus der verspannten Benetzungsschicht in die 3D–Inseln kann dabei die Nukleationsbarriere für das Filmmaterial reduzieren. In dem Tersoff’schen Modell hängt die Nukleationsbarriere E_b von der Oberflächenenergie Γ ab:

$$E_b = \frac{4}{27} \cdot \Gamma^3 (1 - \alpha)^2 \alpha^{-2} (\bar{c}^2 M \epsilon_A^2)^2 \quad (4.1)$$

mit der elastischen Relaxation gemäß der Geometrie α , der mittleren Zusammensetzung des Filmes \bar{c} und der Verzerrungsenergie $M \epsilon_A^2$. Wenn die Nukleationsrate R gemäß einem exponentiellen Gesetz angenommen wird zu:

$$R \propto \exp\left(-\frac{E_b}{k_b \cdot T}\right) \quad (4.2)$$

so kann R durch eine verhältnismäßig kleine Reduktion der Nukleationsbarriere um viele Größenordnungen anwachsen. Durch Segregation von Material mit kleinerem Γ an die Oberfläche wird die Oberflächenenergie reduziert. Das bewirkt nach Gl. 4.1 eine Reduktion der Nukleationsbarriere und damit eine Erhöhung der Nukleationsrate um 30 - 85%. Dadurch wird die Dicke der Benetzungsschicht beeinflusst, was zu vorzeitigem Einsetzen des Wachstums von 3D–Inseln führt. Nach diesen Überlegungen kann bei SiGe–Legierungsfilmen aufgrund der Segregation von Si an die Oberfläche die Dicke der Benetzungsschicht abnehmen. Aufgrund des reduzierten Misfit bei verdünnten $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ –Filmen auf Si(001) muss sie aber stets größer sein, als beim Wachstum reiner Ge–Filme auf Si(001)–Substraten. Ein Wegfall der Benetzungsschicht für $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$, wie er bei Siliziumkonzentrationen $> 20\%$ beobachtet wird, ist durch das Tersoff’sche Modell nicht zu erklären.

Es scheint, dass für reales Wachstum von $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$ auch kinetische Faktoren eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Dazu gehören lokale Fluktuationen

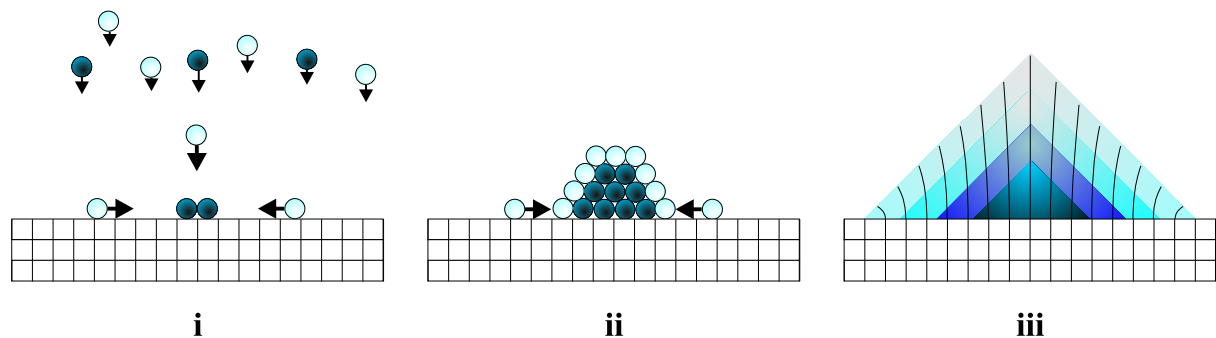


Abb. 4-11: Schematische Illustration eines Wachstumsmodells von $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$:

- (i) zufällige Bedeckung von 2D-Siliziuminseln (dunkel) mit diffundierende Ge-Atomen (hell),
- (ii) Weiterwachsen der SiGe-Aggregate mit einer Ge-Deckschicht,
- (iii) 3D-SiGe-Insel mit überwiegend Si-haltigem Kern, Ge-haltiger Deckschicht und der Möglichkeit zur Gitterrelaxation in Richtung höherer Insellagen.

in der Stöchiometrie der Oberfläche, was unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten von Ge bzw. Si von mehreren Größenordnungen zur Folge hat. Damit wird folgender Ablauf einer 3D-Inselbildung möglich (**Abb. 4-11**): An der Oberfläche diffundierende Ge-Adatome bedecken zufällig gebildete 2D-Si-Inseln (**i**) und können so die Oberflächenenergie Γ reduzieren ($\Gamma_{Ge} < \Gamma_{Si}$). Diese (aufgrund lokaler Fluktuationen) entstandenen Aggregate (**ii**) wirken als Nukleationskeime für neu hinzukommendes Material, da die an der Oberfläche diffundierenden Atome sich bevorzugt an Stufenkanten und Kink-Plätzen anlagern. Im weiteren Wachstumsverlauf reifen die Aggregate zu großen 3D-Inseln. Aufgrund des Spannungsfeldes kann es zusätzlich einen gerichteten Diffusionsprozess in Richtung höherer Insellagen geben, da dort die Gitterzelle stärker zum Gleichgewichtsabstand relaxiert ist. Die Inseln bieten außerdem die Möglichkeit der Segregation von Ge-Atome aus dem Kern der Insel an deren Oberfläche. Auf diese Weise wird die Oberflächenenergie reduziert und gleichzeitig die verspannte Gitterzelle größtmöglich relaxiert. Die so entstandenen Inseln (**iii**) sind in ihrer chemischen Zusammensetzung inhomogen und zwischen Boden und Spitze unterschiedlich verspannt.

Das erläuterte Szenario verdeutlicht, dass zusätzlich zu thermodynamischen Betrachtungen auch kinetische Aspekte, wie lokale Fluktuationen und Spannungsgradienten hinzu kommen können. Die Diffusionskinetik spielt sich fernab von einem globalen energetischen Minimum ab. Findet dieser Prozess in einem kritischen Bereich statt, so kann unter bestimmten Umständen das System auch global in einen anderen thermodynamischen Zustand gezwungen werden. Auf diese Weise ist ein Wechsel des Wachstumsmodus von Stranski–Krastanow zu einem reinen 3D–Inselwachstum möglich, wie er im Fall von SiGe auf Si(001) beobachtet wird.

Fe/MgO(001)

Das Wachstum von Fe/MgO(001) findet unter Gleichgewichtsbedingungen im Frank–Van der Merwe–Modus statt. Das thermodynamische Lagenwachstumsmodell gilt in diesem System allerdings nur für beliebig kleine Depositionsraten, damit den Adatomen statistisch gesehen genug Zeit bleibt, die im System vorhandenen Energiebarrieren an Stufenkanten zu überwinden. Anders ausgedrückt bedarf es einer genügend hohen kinetischen Energie (Temperatur) zur Überwindung der Barriere. Nur dann kann das Lagenwachstum tatsächlich stattfinden. Der vorhandene Misfit von 3,5% bewirkt unter idealen pseudomorphen Wachstumsbedingungen eine sehr hohe Verspannungsenergie, die Einfluss auf die Morphologie der Filme nimmt.

Bei der untersuchten Depositionstemperatur von 520 K ist das Lagenwachstum zu Beginn um 2 - 3 ML verzögert. In diesem Stadium wachsen kleine, isolierte 2D–Inseln, die kohärent mit dem darunterliegenden MgO–Substrat verbunden sind. Erst beim Zusammenwachsen dieser Inseln kommt es zu großen mechanischen Spannungen, die im Mittel bei 90% der bei pseudomorphem Wachstum maximal möglichen Misfit–Spannung liegen. Das weitere Filmwachstum erfolgt lagenweise.

Wie bereits bei SiGe–Filmen diskutiert, werden ab einer kritischen Schichtdicke spannungsabbauende Maßnahmen wirksam. Im Fall von Fe/MgO(001) bei 520 K wird nach 3 - 5 nm ein Netzwerk von Versetzungen gebildet, dass die anfänglich große Filmspannung im weiteren Wachstumsverlauf drastisch reduziert. Die intrinsische Filmspannung des neu hinzukommenden Materials liegt dann deutlich unterhalb der makroskopischen

Reißfestigkeit. In Lagenwachstumssystemen können aber Filmspannungen gehalten werden, die in der Größenordnung von 1 GPa liegen, was so auch im untersuchten System **Cr/MgO(001)** beobachtet wird. Obwohl beide Metalle in der gleichen Gitterstruktur (bcc) aufwachsen und eine fast identische Gitterkonstante haben, werden Spannungsrelaxationsmechanismen verschieden stark wirksam.

Fe/GaAs(001)

Fe/GaAs(001) zeigt zu Beginn der Deposition eine Zugspannung, die für dieses System zunächst überrascht. Erst ab Schichtdicken von ca. 6 nm wird eine Druckspannung von ≤ 1 GPa gemessen, die ihre Ursache im Misfit von $-1,36\%$ hat. Diese Spannung ist weniger als halb so groß wie die maximal mögliche Misfit-Spannung und mithin klein genug, um im weiteren Wachstumsverlauf gehalten werden zu können.

An der Film-Substrat-Grenzfläche kommt es aufgrund des Konzentrationsgradienten für die verschiedenen Spezies zu einer starken Durchmischung zwischen Film- und Substratmaterial. Dabei diffundieren überwiegend As-Atome in den Fe-Film und umgekehrt Fe-Atome in das Substratgitter. Die Diffusion aus der GaAs-Matrix führt dabei zu einer Deformation des Substratgitters, die einer Zugspannungskomponente im Film gleichkommt. Verglichen mit 450 K ist die Diffusion bei 300 K nur um ca. 30% reduziert und kann keinesfalls vernachlässigt werden. Die Dicke der Interdiffusionsschicht kann in Übereinstimmung mit der Literatur auf ca. 3 - 4 nm angegeben werden.

Bei weiterer Filmdeposition wächst zunehmend reines Fe als Filmmaterial, das sich entsprechend dem ursprünglichen GaAs(001)-Substrat anordnet, mit einer Gitterfehl-anpassung von ca. $-0,4\%$, statt der theoretisch möglichen $-1,36\%$. Aufgrund der inhomogenen Zwischenschicht gibt es kein perfekt pseudomorphes Wachstum, wie STM-Aufnahmen mit Oberflächenkorrugation von 1 - 2 nm zeigen. Die bei höherer Depositionstemperatur größere Filmspannung kann mit einer erhöhten kinetischen Energie der Teilchen erklärt werden. Bei sonst identischen Depositionsparametern erlaubt eine höhere Temperatur eine schnellere Anordnung der diffundierenden Adatome in einer optimalen Konfiguration. Diese stärker geordnete Struktur ist höher verspannt als eine mit Fehlstellen und Versetzungen gewachsene, weniger geordnete Struktur.