

DISSERTATION

Wachstum ultradünner Fe-Schichten auf Cu-Einkristallen bei Laser Ablation

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der technischen Wissenschaften / der Naturwissenschaften unter der Leitung von

Ao. Univ.Prof. Dr. Michael Schmid

E 134

Institut für Allgemeine Physik

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Physik

von

DI Hannes Schiechl

Matr.-Nr.: 8830604

Hilmteichstrasse 97a, 8043 Graz

Wien, am 07.02.2006



Kurzfassung

Ultradünne Fe-Schichten auf Cu-Einkristallen haben schon seit längerem das Interesse der Wissenschaft auf sich gezogen. Insbesondere ihre strukturelle Vielfalt und ihr komplexes magnetisches Verhalten eignen sich hervorragend für die Untersuchung des noch nicht vollständig verstandenen Zusammenhanges zwischen Struktur und Magnetismus in dünnen Schichten. Außerdem können diese Schichten aufgrund ihrer unterschiedlichen Wachstumsmoden als Modellsystem für das heteroepitaktische Wachstum dünner Metallschichten auf Metallsubstraten herangezogen werden.

Durch die Verwendung von Ablation mittels Laserpulsen (pulsed laser deposition, PLD) als Beschichtungsmethode (im Gegensatz zu der in der Forschung weit verbreiteten thermischen Deposition) können nicht nur wichtige Beschichtungsparameter, wie die momentane Depositionsrate und die Energie der deponierten Teilchen geändert werden, sondern auch Erkenntnisse über diese in Industrie und Forschung immer bedeutendere Methode erhalten werden.

In dieser Arbeit wurden das Wachstum und die atomare Struktur von dünnen Fe-Schichten auf Cu(111) und Cu(100), die mittels PLD erzeugt wurden, untersucht und mit Ergebnissen von thermisch deponierten Schichten verglichen. Die verwendeten Methoden zur Oberflächenanalyse waren Rastertunnelmikroskopie (STM), Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS) und Auger-Elektronen Spektroskopie (AES).

Es konnte gezeigt werden, dass die bei Beschichtung mittels PLD beobachtete Änderung des Wachstumsmodus in Richtung Lagenwachstum nicht durch die im Vergleich zur thermischen Deposition um Größenordnungen höhere momentane Depositionsrate bedingt ist. Das Lagenwachstum im System Fe/Cu wird hauptsächlich durch Einlagerung von Fe-Atomen, oder Fe-Cluster in das Cu-Substrat verursacht. Diese entstehen mehrheitlich entweder durch einen Austauschprozess von Adatomen

mit Substratomen [Fe auf Cu(100)], oder durch Implantation von energiereichen Teilchen aus dem Laserplasma ins Substrat [Fe auf Cu(111)].

Durch atomar aufgelöste STM-Bilder konnte weiters gezeigt werden, dass die Struktur der Schichten viele Übereinstimmungen mit der thermisch deponierter Filme aufweist, insbesondere bcc-artige Verzerrungen, die sowohl in Filmen auf Cu(100) als auch auf Cu(111) auftreten. Diese bcc-artigen Strukturen spielen eine wichtige Rolle bei der Erklärung der magnetischen Eigenschaften ultradünner Fe-Schichten.

Abstract

Ultrathin Fe-films on Cu single crystals have been in the focus of research for years. Especially their structural variety and their complex magnetic behavior are perfect prerequisites for the investigation of the correlation between structure and magnetism in thin films. Moreover these films, which show a wealth of different growth modes, can act as a model system for heteroepitaxial growth on metal substrates.

Using pulsed laser deposition (PLD) for growing thin films allows us not only to change important deposition parameters like deposition rate or particle energy, but also to achieve scientific results concerning this method, which has an increasing importance in industry and research.

In this work we investigate the growth and the atomic structure of thin Fe films grown by PLD on Cu(111) and Cu(100) and compare the results with thermally deposited films. The analytical methods used are scanning tunneling microscopy (STM), low-energy ion scattering (LEIS) and Auger-electron spectroscopy (AES).

It could be shown that the growth mode change towards layer-by-layer growth observed in PLD-films is not triggered by the orders of magnitude higher instantaneous deposition rate of PLD. The reason for the improved layer-by-layer growth in the Fe/Cu system is the embedding of Fe-atoms or Fe-clusters into the Cu-substrate. This is primarily caused by an exchange process of adatoms and substrate atoms [Fe on Cu(100)], or by the implantation of highly energetic particles stemming from the laser plasma [Fe on Cu(111)].

Atomically resolved STM images show that the structure of the PLD-grown films has many common features compared to films grown by thermal deposition, especially bcc-like distortions that occur on both types of substrates. These bcc-like structures play an important role in the explanation of the magnetism of ultrathin Fe-films.

Inhalt

Inhalt.....	1
1. Grundlagen.....	1
1.1 Grundlagen der Pulsed Laser Deposition.....	1
1.1.1 Einleitung.....	1
1.1.2 Geschichte der PLD	2
1.1.3 Ablationsmechanismen	3
1.1.4 Das Laser-induzierte Plasma	6
1.1.5 Unterschiede von Pulsed Laser Deposition zu anderen Methoden.....	8
1.1.6 Einfluss unterschiedlicher Beschichtungsparameter.....	13
1.2 Grundlagen des Wachstums dünner Metallfilme	15
1.2.1 Thermodynamische Betrachtung	15
1.2.2 Adsorption und Diffusion auf der Oberfläche	16
1.2.3 Nukleation und Inselwachstum.....	17
1.2.4 Lagenwachstum contra Inselwachstum.....	19
2. Experimentelles	21
2.1 Die Vakuum-Anlage	21
2.2 Pulsed Laser Deposition.....	22
2.2.1 Der Laser	22
2.2.2 Versuchsaufbau.....	24
2.2.3 Präparation der Fe Filme	29
2.3 Thermische Deposition	33
2.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie	33
2.5 Low-energy Ion Scattering (LEIS) Spektroskopie	34
2.6 Rastertunnelmikroskopie; Scanning tunneling microscopy (STM)	36
Rastertunnelspektroskopie	38
Das Rastertunnelmikroskop	38
3. Wachstum ultradünner Fe Filme auf Cu(111).....	40
3.1 Thermische Deposition von Fe Filmen.....	40
3.2 PLD-Fe-Filme auf Cu(111).....	44
3.2.1 Unterschiedliche Wachstumsmoden der PLD-Filme.....	44

3.2.2 PLD-Submonolagenfilme.....	50
3.2.3 PLD Filme mit Bedeckungen von 1- 5 ML.....	56
3.2.4 Struktur der Filme	60
3.2.5 Einflüsse weiterer Versuchsparameter auf das Filmwachstum	66
3.2.6 Der Einfluss von Wasserstoff auf das Filmwachstum	70
3.3 Diskussion.....	74
3.3.1 Ursachen des Lagenwachstums von PLD Filmen	74
Unterschiede zwischen PLD und TD - kein Einfluss der Rate	74
Hohe Teilchenenergien	75
Wachstum der Fe-Schichten.....	76
Wachstumsänderung durch H ₂ Adsorption	79
3.3.2 Struktur und Magnetismus	80
4. Wachstum ultradünner Fe Filme auf Cu(100).....	83
4.1 PLD Filme mit geringer Laser-Energiedichte	84
4.1.1 Wachstum der Fe Schichten auf Cu(100) bis 2 ML Bedeckung	84
4.1.2 PLD-Schichten mit zwei bis fünf Monolagen	90
4.1.3 PLD-Filme mit einer Bedeckung von 6-10 Monolagen.....	98
4.1.4 Einfluss der Substrattemperatur auf das Filmwachstum	101
4.2 Filmwachstum bei höherer Laser-Energiedichte	102
4.3 Diskussion	106
4.3.1 Wachstum	106
4.3.2 Struktur	111
Zusammenfassung	114
Anhang.....	116
Umrechnung der angezeigten Laserenergie auf Energie am Target.....	116
Literatur	118

1. Grundlagen

1.1 Grundlagen der Pulsed Laser Deposition

1.1.1 Einleitung

In der modernen Technik, die sich vor allem durch eine immer weiter fortschreitende Miniaturisierung, sowie neue Anwendungsgebiete in der Bio- und Nanotechnologie auszeichnet, spielen dünne und ultradünne (nur wenige Atomlagen dicke) Filme eine immer größere Rolle. Zusätzlich zur Forderung nach immer dünneren und perfekteren Filmen und damit einhergehend besser kontrollierbaren Beschichtungsprozessen, wächst auch die Palette an unterschiedlichsten Beschichtungsmaterialien. Um all diesen Ansprüchen gerecht zu werden, müssen die bekannten Beschichtungsverfahren ständig verbessert und neue Anwendungsmöglichkeiten gefunden werden. Neben den bekannten und in Industrie und Forschung häufig angewandten Beschichtungsmethoden im Vakuum wie Thermische Deposition (TD) und Sputter Deposition, hat auch die Ablation mittels gepulster Laserstrahlung oder Pulsed Laser Deposition (PLD) als eine sehr vielseitige und einfach anzuwendende Methode große Bedeutung erlangt. Das Prinzip der PLD ist einfach. Ein Laser mit genügend kurzen Pulsen und ausreichender Energie, dazu ein System von Optiken um den Laserstrahl zu fokussieren (und damit die Energiedichte oder Fluenz zu erhöhen) und eine Vakuum-Kammer mit Licht-durchlässigem Eintrittsfenster, sowie dem Beschichtungsmaterial auf das der Laserstrahl trifft, sind die experimentellen Voraussetzungen. Gerade dieser relativ einfache Versuchsaufbau und die weit gehende Unabhängigkeit der Energiequelle (Laser) vom Vakuum-System, zusammen mit den verhältnismäßig geringen Kosten, sollte ein starkes Argument für die industrielle Verwendung der Methode sein. Bevor etwas näher auf die einzelnen Komponenten des PLD Systems und auf die grundlegenden physikalischen Prozesse der Ablation eingegangen wird, soll ein kurzer Blick auf die Geschichte der PLD geworfen werden.

1.1.2 Geschichte der PLD

PLD ist keine neue Entdeckung, sondern in den Grundzügen schon seit den 60er Jahren bekannt. Schon kurz nach der Einführung der ersten hochenergetischen Rubin Laser beschäftigten sich viele Arbeiten mit der Interaktion von Laserstrahlen und Materie. Experimentell waren Smith und Turner (1965) [1] die ersten, welche die Möglichkeit der Laser-Ablation demonstrierten. In weiterer Folge gab es trotz der Entwicklung der ersten CO₂ und Nd:Glas Laser keine bedeutenden Fortschritte in Forschung und industrieller Anwendung, und die Zahl der Arbeiten blieb begrenzt. Erst mit der Einführung neuer Technologien wie dem elektronischen Q-switch, der es ermöglichte sehr kurze Laserpulse mit kurzzeitig hoher Leistung zu bekommen, und der Frequenzverdopplung des Lichts (second harmonic generation), wurde ein neues Kapitel in der Geschichte der PLD eingeläutet. Durch diese zwei Errungenschaften wurde es nun möglich, nicht nur einen der wichtigsten Vorteile der PLD, die kongruente Evaporation (das Verdampfen von zusammengesetzten Stoffen ohne die Stöchiometrie derselben zu verändern) zu verbessern, sondern auch die Materialauswahl auszuweiten, da man nun fast alle Materialien ablatieren konnte. Mit der verbesserten Methodik gelang es in den 1980ern auch epitaktische Halbleiterfilme, Heterostrukturen und Übergitter (superlattices) von Halbleitern in guter Qualität zu erzeugen. Einen großen Popularitätsschub erhielt die Methode durch ihre Anwendung auf Hoch-Temperatur Supraleiter (HTS). Es konnten qualitativ hochwertige Schichten von keramischen HTS, speziell von YBa₂Cu₃O_{7.8} hergestellt werden, wobei sich gute Qualität nicht auf gute Kristallinität, sondern auf möglichst hohe kritische Temperatur (oder Übergangstemperatur) und hohe kritische Ströme bezieht. Die Erzeugung der Schichten findet mit kurzen (ns) Laserpulsen bei erhöhten Temperaturen (um 700°C) in einer Sauerstoffatmosphäre mit ca. 0.3 mbar Sauerstoffdruck statt [2], wobei die stöchiometrische Ablation des Materials und die Defektbildung im Film durch PLD ausgenutzt werden. Verwendung finden die PLD-erzeugten Vielschichtsysteme z.B. in superconducting field effect transistors (SuFET), sowie für verschiedene aktive und passive elektronische Bauelemente.

Neuere und erfolgreiche Anwendungen der PLD Technologie betreffen Materialien wie epitaktische Oxide auf Halbleitern (Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid auf Si) und verschiedene Oxide als Unterlage für Silizium (Silicon on insulator, SOI) wie Al₂O₃,

MgAl₂O₄ oder auch MgO als *buffer layer* auf GaAs. Weiters können mit dieser Methode biokompatible dünne Filme, Polymerfilme, keramische Filme und noch eine Vielzahl anderer Schichten und Vielschichtsysteme erzeugt werden. In einer Aufstellung wurde die Anwendung der PLD auf über 160 verschiedene Materialien dokumentiert [3].

1.1.3 Ablationsmechanismen

Die Ablation, das heißt das Ablösen von Teilchen von einem, in den meisten Fällen, festen Material (Target) durch die Wechselwirkung mit Laserstrahlen ist ein komplexer Prozess, der viele Einzelprozesse, primäre und sekundäre, beinhaltet und neben den Materialeigenschaften auch von den Laserparametern (vor allem der Energiedichte und der Pulsdauer) abhängt. Man kann vier unterschiedliche Regime nach der Pulsdauer unterscheiden (von CW- oder Dauerstrichlasern bis zu Femtosekunden-Pulsen) wobei hier hauptsächlich der Bereich der Nanosekunden-Pulse besprochen werden soll, der in Forschung und Technologie am häufigsten verwendet wird.

Primäre Ablationsmechanismen

Prinzipiell sind folgende Mechanismen der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlen und Festkörper bekannt, die unterschiedliche Bedeutung haben. In der Beschreibung dieser Mechanismen soll das Hauptaugenmerk auf ihre Wichtigkeit und die auftretenden Effekte im Bezug auf Metalle gelegt werden.

Ablation durch Kollision:

Die Kollision von Photonen mit Atomen des Festkörpers spielt keine Rolle, da der Impuls der Photonen viel zu niedrig ist, auch wenn die Energie eines Photons für das Entfernen eines Atoms aus der Oberfläche ausreicht. Die Energie der Photonen wird daher an die Elektronen des Festkörpers abgegeben. Erst durch sekundäre Prozesse, wie die Bildung energiereicher Ionen im Plasma über der Oberfläche, oder Erwärmung (siehe unten) kann es zum Zerstäuben des Materials kommen.

Ablation durch elektronische Ein-Photon Anregungen (auch „electronic sputtering“ genannt):

Darunter sind mehrere unterschiedliche Effekte zusammengefasst, die aber hauptsächlich für die Ablation von dielektrischen Materialien und Halbleitern verantwortlich

sind. Bei Metallen spielt nur die Anregung von Oberflächen-Plasmonen eine Rolle [4,5].

Ablation durch thermische Anregungen:

Dieser bei metallischen Materialien wichtigste Prozess ist (zu Beginn) nichts anderes, als das Verdampfen von Atomen von einer dünnen, durch die Absorption des Laserlichts auf hohe Temperaturen (über der Schmelztemperatur) gebrachten, Oberflächenschicht. Bei geringen Laserenergien unterscheidet sich der Prozess nicht wesentlich von Vorgängen die durch Aufheizen der Oberfläche mit anderen Methoden verursacht werden. Es kommt zu Desorption von Adsorbaten von der Oberfläche [6, 7], wobei auch elektronische Anregungen eine Rolle spielen können [8]. Bei etwas höheren Intensitäten kommt es auch zur Ablösung einzelner Atome mit thermischer Energieverteilung [9], die Ablationsraten sind dabei gering. Bei höheren Laserenergien wird die Dichte des ablatierten Materials größer und es kommt zur Ausbildung eines Plasmas über der Targetoberfläche. Die einzelnen Prozesse bei der Ablation mit höheren Laserenergien können in folgende Punkte gegliedert werden:

1. Absorption der Laserstrahlen im Targetmaterial

Die Intensität des absorbierten Anteils des Laserlichtes zu Beginn des Pulses hängt von der Reflexion am Target ab. Der nicht reflektierte Anteil wird sehr effektiv durch das Elektronengas absorbiert, die Elektronen geben die Anregungsenergie im Bereich von wenigen Picosekunden an das Kristallgitter weiter und das bedingt die Erwärmung einer dünnen Schicht. Die Absorptionstiefe bei Metallen ist gering, typischerweise kleiner als 50 nm [10], bei Titan z.B. nur 16 nm für eine Wellenlänge von 248 nm [11], etwas höhere Werte werden für größere Wellenlängen angegeben.

2. Wärmeleitung im Target

Die Wärmeleitung im Target reduziert die maximal erreichbare Oberflächen-temperatur. Die thermische Diffusionslänge L_{Th} hängt mit $L_{Th} = 2\sqrt{D\tau}$ (D : Diffusionskonstante, τ : Pulslänge) von der Pulslänge ab, wobei oft eine effektive Pulslänge bis zur Entstehung eines dichten Plasmas angenommen werden muss. Das bedeutet natürlich, dass kürzere Laserpulse mit der gleichen Intensität zu höheren Oberflächentemperaturen und damit zu höheren Ablationsraten führen.

3. Verdampfen von der Oberfläche

Die Ablationsrate steigt linear mit höheren Laserenergiedichten (höherer Fluenz) an [12, 13]. Eine wichtige Größe ist der Schwellwert der Ablation (ablation threshold) d.h. der Wert der Energiedichte des Lasers, bei dem eine messbare Ablationsrate erstmals auftritt. Für Metalle liegt dieser Wert zwischen 0.1 J/cm^2 für Cd oder Pb und bis zu 10 J/cm^2 für Wolfram oder Molybdän [10]. Die Übergangsmetalle wie Fe haben Werte von etwa 2 J/cm^2 [13]. Die Ablationsrate steigt im relevanten Energiebereich (bis zu 10 J/cm^2) linear mit der Energiedichte an. Die zugehörigen Oberflächentemperaturen zeigen bei Nanosekundenpulsen ein etwas differenzierteres Verhalten: bei niedrigen Energiedichten steigt die Temperatur an der Oberfläche mit der Pulslänge, während bei höheren Energiedichten sehr rasch eine hohe Oberflächen-Temperatur auftritt, dann aber wieder absinkt, da die Laserenergie vom entstandenen Plasma abgeschirmt wird. Typische Temperaturen an der Oberfläche von Metallen liegen bei relativ hohen Ablationsraten von 1 nm/Puls bei 4600 K für Au und 3800 K für Cu, also über dem Siedepunkt dieser Materialien [14]. Für Fe wurden je nach Laserenergiedichte Werte von 4000 K bei der Ablationsschwelle und bis zu 6000 K errechnet [13]. Die Temperaturen können aber die kritische thermodynamische Temperatur nicht überschreiten [14].

4. Kühlung der Targetoberfläche durch die Verdampfungswärme der Teilchen

Die ablatierten Atome erhalten ihre Verdampfungswärme aus der obersten Schicht und kühlen diese damit ab, so dass der Effekt auftreten kann, dass die Atomlagen unter der Oberfläche eine höhere Temperatur aufweisen und möglicherweise beim Verdampfen auch die oberste Lage mitnehmen [15, 2].

5. Bildung des Plasmas und Absorption der Laserstrahlung im Plasma

Die Bildung des Plasmas, die Absorption des Laserlichtes und weitere Prozesse im Plasma sind sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden. Ein Grund dafür ist die schwierige Erfassbarkeit der Plasmaeigenschaften mit den vorhandenen Messmethoden.

1.1.4 Das Laser-induzierte Plasma

Die folgenden Methoden zur Plasmadiagnose werden üblicherweise angewandt: Flugzeit-Massenspektroskopie, Ionen- oder Langmuir-Sonden, optische Spektroskopie, Laser-induzierte Fluoreszenz und auch Photographie und andere Bildaufnahmetechniken. Alle diese Techniken haben ihre intrinsischen Probleme und systematischen Fehler. Bei der Flugzeit-Massenspektroskopie (TOFMS) wird die Flugzeit der Ionen gemessen, wobei meist ein Feld zum Beschleunigen der Ionen verwendet wird, die dann auf einen Analysator, meist eine Vielkanalplatte oder einen anderen Sekundärelektronenvervielfacher auftreffen. Die wahre Energie der Ionen kann dann unter Einbeziehen der Felder aus der Flugstrecke und der Flugzeit ermittelt werden. Eine Alternative ist die Verwendung eines Quadrupolmassenspektrometers als Analysator (TOFMS). Mittels TOFMS kann auch die Energie von neutralen Teilchen gemessen werden, die dazu nachionisiert werden müssen. Diese Methode funktioniert gut für einzelne Ionen oder niedrige Teilchendichten, im Plasma treten durch die hohen Ionendichten, metastabile angeregte Atome, mehrfach geladene Ionen, hohe Elektronendichten und den damit verbundenen Abschirmeffekten, Interpretationsschwierigkeiten der Spektren auf.

Eine experimentell einfache und auch für hohe Plasmadichten anwendbare Methode ist die Messung der Flugzeit und damit der kinetischen Energie der Teilchen mit Langmuir-Sonden. Das sind in der einfachsten Form nur Drahtspitzen oder anders geformte Elektroden die direkt in das Plasma gehalten werden und sich auf negativem Potential von meist 100 V befinden. Um die Anode bildet sich eine Plasmaschicht aus, deren Dicke vom Plasma und der Elektrode abhängt. Die gemessenen Signale können über Modellierung, bei der die Trajektorien der Teilchen in der Plasmaschicht berücksichtigt werden, erklärt werden. Störungen in dieser Schicht durch Aufladungserscheinungen, Feldinhomogenitäten und chemische Veränderungen der Elektrodenoberfläche erschweren die Interpretation der Ergebnisse.

Trotz der experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten soll an dieser Stelle kurz die Entstehung und Entwicklung des Plasmas über der Targetoberfläche besprochen und mögliche Erklärungen für die besonderen Eigenschaften von PLD (Nanosekunden) Plasmen, wie dem hohen Ionisationsgrad und der hohen kinetischen Energie der Ionen, gegeben werden. Schon kurze Zeit nach Beginn eines ausreichend

energiereichen Laserpulses ist die Oberflächen-Temperatur so stark angestiegen, dass es zur Ablation einer großen Menge von Teilchen kommt. Hier sollen genügend dichte Plasmen, wie sie bei höheren Energiedichten und höheren Ablationsraten von ca. 1 \AA/Puls aufwärts auftreten, behandelt werden. Auch wenn in den ausgeführten Versuchen die mittlere Ablationsrate deutlich unter diesem Bereich liegt, müssen doch die bei den Versuchen auftretenden sehr ungleichmäßigen Strahlprofile und damit hohen lokalen Energiedichten die zu vergleichbar hohen Plasmadichten führen können, berücksichtigt werden.

Bei hohen Energiedichten ist die Teilchendichte rasch groß genug um einen Großteil des Laserlichtes zu absorbieren und ein dichtes Plasma zu bilden. Eine besondere Eigenschaft der Nanosekunden PLD Plasmen ist die sehr hohe Ionisationsrate von zu Beginn etwa 0.1 bis zu fast 1 [16, 11]. Das heißt 10 bis nahezu 100% der Teilchen sind ionisiert. Ursachen für diesen hohen Ionisationsgrad sind direkte Photoionisation von angeregten Atomen, Multi-Photon-Absorption und inverse Bremsstrahlung. Die häufige Annahme dass Absorption von inverser Bremsstrahlung der wichtigste (einzige) Prozess für die Ionisation im Plasma ist, ist nicht haltbar, da unrealistisch hohe Plasmatemperaturen nötig wären um die experimentell beobachteten Ionisationsgrade zu erreichen [15].

Nach dem Ablösen der Teilchen und der Bildung eines Plasmas expandiert das Plasma (hier soll nur die Expansion ins Vakuum betrachtet werden). Bei geringen Dichten kommt es zu keinen Kollisionen mit anderen Teilchen und die abgelösten Atome behalten eine Geschwindigkeitsverteilung, wie sie durch den Ablationsvorgang vorgegeben ist. Im Falle der hier hauptsächlich vorkommenden thermischen Anregungen ist dies eine Maxwell-Verteilung. Bei höheren Dichten (über 0.5 ML/Puls) sind die Prozesse der Plasmaausbreitung (auch sekundäre Mechanismen der Laser-Ablation genannt) komplexer und können durch zwei hydrodynamische Modelle beschrieben werden [14, 17]. Im „Effusion model“ führen Kollisionen zwischen den Teilchen zur Bildung der sog. „Knudsen Schicht“, einer Schicht in der alle Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Auswirkungen davon sind eine verschobene Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und ein schmalere Winkelverteilung der Teilchen im Plasma („plasma plume“) von ca. $\cos^4 \Theta$. Bei noch etwas höheren Dichten kommt es zu einer plötzlichen adiabatischen Expansion (unsteady adiabatic expansion)

und zu noch stärker vorwärts fokussierten Verteilungen (bis zu $\cos^{50} \Theta$). Das Modell ist vergleichbar mit einem halb unendlichen Teilchereservoir mit poröser Wand [14].

Das zweite Modell ist das „Outflow model“ bei dem nur eine plötzliche adiabatische Expansion ohne Knudsen-Schicht vorkommt. Es wird ein plötzliches Ablösen einer bestimmten Menge von Teilchen (bis zu einer charakteristischen Tiefe des Materials) und momentane Bildung der Gasphase angenommen. Das ist vergleichbar mit einem endlichen Reservoir an Teilchen und einer Wand die zu Beginn der Ablation entfernt wird. Bei beiden Modellen können die Teilchen, die sich auf die Targetoberfläche zu bewegen entweder reflektiert werden, oder adsorbiert werden (Rekondensation).

Daneben ist aber noch ein zweiter Effekt beschrieben worden, der zu der hohen kinetischen Energien der Ionen beiträgt. Dabei bildet sich durch die Elektronen, die durch Ionisation im Plasma und den Photoeffekt an der Oberfläche des Materials gebildet werden, eine expandierende Raumladungsschicht aus, in deren Feld die vorhandenen Ionen beschleunigt werden. Dieser Effekt tritt auch schon bei sehr kleinen Laserenergiedichten auf [18].

Durch die Wechselwirkung der Teilchen aus dem Plasma mit der Targetoberfläche wird auch Energie vom Plasma auf die Oberfläche übertragen und diese trotz Abschirmung des Laserstrahls weiter aufgeheizt. Der Ionisationsgrad des Plasmas wird im weiteren Verlauf der Expansion durch die Stöße zwischen Ionen und Elektronen durch Rekombination wieder etwas verringert.

Die PLD Plasmen sind aber nicht nur durch einen hohen Ionisationsgrad, sondern auch durch sehr energiereiche Ionen, d.h. Ionen mit großen Geschwindigkeiten, charakterisiert (bei PLD erzeugten Plasmen bis zu einigen hundert eV). Dies ist bedingt durch die hohen Temperaturen der Plasmen die durch die Absorption des Laserstrahles auf mehrere zehntausend Grad aufgeheizt werden können.

1.1.5 Unterschiede von Pulsed Laser Deposition zu anderen Methoden

PLD hat eine Reihe von Eigenschaften, die sie von den häufigsten angewandten Beschichtungsmethoden, der thermischen Deposition (TD) und der Sputter Deposition unterscheidet, und für eine Reihe von Anwendungen von Vorteil sind. Im Zusammenhang mit der Ablation von Reinmetallen und dem Vergleich zur TD sind besonders zwei grundlegende Unterschiede von entscheidender Bedeutung.

1. Hohe momentane Depositionsrates bei PLD

Während bei der thermischen Deposition ein gleichmäßiger Teilchenfluss und damit eine zeitlich konstante Depositionsrates (meist einige ML/min) entsteht, ist die Depositionsrates bei der PLD natürlich ebenfalls gepulst. Ablation tritt nur während des sehr kurzen Laserpulses auf, durch die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen und die Entfernung vom Target zur Probe wird dieser kurze Puls verbreitert, bleibt aber immer noch klein verglichen mit der Zeit zwischen den Pulsen, in der keine Deposition stattfindet. In den Experimenten für diese Arbeit wurde ein Nd:YAG Laser mit Q-switch verwendet, die Dauer der Laserpulse beträgt ca. 10 ns und die Entfernung zur Probe ca. 10 cm. Daraus folgt mit den typischen Geschwindigkeitsverteilungen (siehe z.B.[19]), dass alle Teilchen zwischen 0.1 μ s und 0.2 ms nach dem Puls bei der Probe ankommen. Zwischen den einzelnen Pulsen gibt es Pausen von ca. einer zehntel Sekunde (Pulsfrequenz = 10 Hz) in denen keine Teilchen auftreffen. Das bedeutet, dass PLD eine sehr hohe momentane Depositionsrates verursacht, die um Größenordnungen (10^3 bis 10^5 -fach) über der Depositionsrates von TD liegt. Durch die langen Intervalle zwischen den Pulsen ist die mittlere Depositionsrates aber viel kleiner und kann so eingestellt werden, dass sie mit der Depositionsrates bei TD übereinstimmt. Hohe momentane Depositionsrates können aber großen Einfluss auf das Schichtwachstum haben [20], weshalb der Einfluss dieser Größe in den untersuchten Systemen genau analysiert werden muss.

2. Hohe kinetische Energie der Ionen bei PLD

Der zweite relevante Unterschied zwischen PLD und TD ist die Geschwindigkeitsverteilung bzw. die kinetische Energie der Teilchen, die deponiert werden. Bei der TD haben die Teilchen thermische Energien im Bereich von einigen zehntel eV bis max. 1 eV. Bei PLD dagegen besitzen die Ionen und teilweise auch neutrale Atome wesentlich höhere kinetische Energien und das auch schon bei relativ geringen Laserenergiedichten.

Bei der thermischen Ablation von Adsorbaten und einzelnen Atomen des Materials vor bzw. bei der Ablationsschwelle haben diese noch geringe thermische Energien im Bereich von einigen eV [21]. Die kinetischen Energien der Ionen steigen aber mit der Ausbildung des Plasmas rasch an. Schon bei einer Energiedichte (Fluenz)

knapp über dem Schwellwert erhält man mittlere Ionenenergien von einigen eV mit einem hochenergetischen Ionenanteil der Verteilung bis zu einigen zehn eV. Bei höheren Energiedichten steigt die Ionenenergie weiter und Ionen mit über 100 eV sind häufig zu beobachten. Die Werte für die kinetische Energie (bzw. Geschwindigkeiten) von Metallionen bei PLD in der Literatur zeigen alle dieselbe Tendenz, obwohl die Versuchsbedingungen (Laserwellenlänge, Größe des Laserfokus, Pulsdauer) oft nicht vergleichbar sind. Experimentell bestimmte Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilungen findet man für verschiedene Metalle wie Fe [19], Cu [21, 16, 22, 23], Ag [24] und Indium [9].

Ein wichtiger Punkt ist der steile Anstieg des Ionenanteils (des Ionisationsgrades) im Plasma mit zunehmender Energiedichte [21]. Es konnte mehrfach gezeigt werden, dass schon kleine Änderungen in der Laserenergiedichte relativ große Änderungen in der Zahl der energiereichen Ionen im Plasma hervorrufen können. So führt eine Änderung der Energiedichte um ca. 20% zu einem Anwachsen der Ionenanzahl um den Faktor 3.6 bei der Ablation von Fe [19] und bei TOF Experimenten bei der Ablation von Kohlenstoff wuchs die Anzahl der Ionen bei einer Energiedichtenänderung von 10 % um den Faktor fünf [25]. Da die in diesen Experimenten verwendeten Energiedichten deutlich über der Ablationsschwelle liegen, sind in deren Nähe, mit dem Einsetzen des Plasmas, noch größere Änderungen des Ionenanteils zu erwarten.

Auch die Energie der neutralen Atome ist höher als bei der TD. So konnten in relativ dichten Plasmen durch eine effiziente Ionen-Elektronen Rekombination neutrale Atome mit ca. der halben Ionenenergie beobachtet werden [15].

Weitere charakteristische Eigenschaften der PLD und Unterschiede der PLD zu anderen Beschichtungsmethoden sind:

1. Kongruente Deposition

Das bedeutet, dass es durch den sehr schnellen Ablationsvorgang zu keiner Entmischung von Komponenten in einer Legierung oder einem Stoffgemisch kommen kann und das Depositionsmaterial entsprechend seiner stöchiometrischen Zusammensetzung abgetragen wird. Bei TD oder Sputter-Deposition wird durch die unterschiedlich hohen Sublimationstemperaturen unterschiedlicher Materialien,

beziehungsweise präferentielles Zerstäuben, die Zusammensetzung des deponierten Materials gegenüber dem Ausgangsmaterial (unter Umständen stark) verändert.

2. Winkelverteilung des Depositionsmaterials

Wie schon erwähnt ergeben sich durch hydrodynamische Prozesse im Plasma eine Vorwärts-Fokussierung des Teilchenstrahls. Die kann bei höherer Fokussierung auch Werte gemäß einer $\cos^{50}(\nu)$ und mehr betragen [26]. Andere Beschichtungsmethoden weisen \cos -förmige Verteilungen auf. Eine so schmale Winkelverteilung ist bei der industriellen Deposition auf große Flächen ein Nachteil, der aber z.B. durch Rastern des Teilchenstrahls über das Substrat ausgeglichen werden kann.

3. Tröpfchen-Bildung oder „Particulate Emission“

Das größte Problem und der Hauptgrund für die bisher eingeschränkte industrielle Anwendung der PLD ist das Auftreten von Tröpfchen (droplets oder particulates). Das sind große Cluster aus dem Beschichtungsmaterial mit Durchmessern von ein paar hundert Nanometern bis zu einigen μm . Diese Teilchen, die bei keiner der anderen Methoden (Thermische Deposition, Sputter Deposition) auftreten, beeinflussen natürlich die Filmqualität negativ, da in vielen Anwendungen besonders flache, teils sogar Lage-für-Lage wachsende Filme gefragt sind. Die Entstehung der Tröpfchen hat vielfältige Ursachen, die teilweise noch Thema einer andauernden Diskussion sind.

Eine Ursache für die Bildung von Tröpfchen ist das so genannte „exfoliational sputtering“. Bei diesem Prozess wird durch wiederholten thermischen Schock bei Temperaturen kleiner als dem Schmelzpunkt des Targetmaterials dieses einem thermischen Stress ausgesetzt und durch Aufbrechen einer Oberflächenschicht werden einzelne Bruchstücke („flakes“) von der Oberfläche abgetrennt. Diese Partikel entstehen also aus dem festen Aggregatzustand, sind nicht rund, und haben die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Targetmaterial.

Häufiger ist die Entstehung der Tröpfchen aus flüssiger Materie. Mehrere Erklärungsmöglichkeiten werden in der Literatur diskutiert. Zum einen kann eine ungleichmäßige Temperaturverteilung in der aufgeschmolzenen Schicht an der Oberfläche zur Überhitzung der Schicht darunter („superheated subsurface layer“)

führen, d.h. eine Schicht unter der Oberfläche erreicht höhere Temperatur als die Oberfläche. Diese Schicht verdampft plötzlich und nimmt dadurch flüssiges Material von der Oberfläche mit [2, 27]. Dieser Vorgang wird auch „splashing“ genannt. Eine weitere Erklärung ist die Wirkung des Rückstoßes der emittierten Partikel auf die noch flüssige Oberflächenschicht.

Ein anderer möglicher Prozess wird diskutiert, der von Kelly und Rothenberg als „hydrodynamic sputtering“ bezeichnet wird. Es wird argumentiert, dass kleine Unebenheiten in der flüssigen Schicht, die durch Turbulenzen und andere Effekte entstehen, durch eine Kombination aus Volumsänderung beim Aufschmelzen und anschließender thermischer Ausdehnung der flüssigen Schicht bei jedem Laserpuls weiter von der Oberfläche entfernt werden [28]. Auch die schnelle Ausdehnung von Gasblasen unter der Oberfläche (Tröpfchen aus fester Materie) und die Entstehung der Tröpfchen aus der Gasphase durch Kondensation (Übersättigung) werden in der Literatur erwähnt [29].

Einen Einfluss auf die Größe und die Dichteverteilung der Tröpfchen haben die Laserparameter, die Materialeigenschaften, und in geringerem Maße die Oberflächenbeschaffenheit des Targets. Während bei der Ablation von YBCO unterhalb einer bestimmten Fluenz keine Tröpfchen entstehen, steigt die Tröpfchendichte und die Größe der Tröpfchen mit steigender Energiedichte des Lasers bis sie in Sättigung geht [30]. Bei der Ablation von rostfreiem Stahl wurde hingegen eine abnehmende Tröpfchen-Dichte bis zu einer idealen Energiedichte (ca. 8 J/cm^2) und ein anschließender Anstieg mit weiter zunehmender Energiedichte beobachtet [31]. Platin zeigt dagegen eine stetige Abnahme der Tröpfchendichte mit der Energiedichte bis etwa 3 J/cm^2 [32].

4. Veränderung der Targetoberfläche durch anhaltenden Laserbeschuss

Es wurden unterschiedliche durch Laserablation verursachte Strukturen auf der Oberfläche des Targetmaterials wie zum Beispiel Kraterbildung, Grate und Welligkeit der Oberfläche, festgestellt. Die auffälligste Veränderung an der Oberfläche ist aber die Bildung von steilen Kegeln („cones“). Diese Kegel können Höhen von einigen $10 \mu\text{m}$ erreichen und ihre Ausrichtung entspricht immer der Einfallrichtung des Laserstrahls. Als Ursachen für die Bildung der Kegel werden unter anderem Ablations-resistente Unreinheiten auf der Oberfläche [33] oder

Streuung des Laserlichtes an kleinen Oberflächen-Rauhigkeiten [34] genannt. Einfluss auf die Oberfläche haben auch Zerstäuben durch Ionen aus dem Plasma und Rekondensation. Die Konsequenz all dieser Prozesse ist eine höhere Rauigkeit der Oberfläche und damit verbunden (meist) ein Absinken der Ablationsrate.

1.1.6 Einfluss unterschiedlicher Beschichtungsparameter

Um Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Lasern und unterschiedlichen Laserparametern erhalten wurden, richtig beurteilen und vergleichen zu können, muss der Einfluss der Laserparameter auf den Ablationsmechanismus und das Plasma untersucht werden.

Die verschiedenen Arten von Lasern, die für PLD benutzt werden, nämlich Nd-YAG Laser, Excimer Laser und selten CO₂ Laser differieren in ihrer maximal erreichbaren Pulsenergie, in der Wellenlänge und oft auch im Strahldurchmesser und damit in der Bandbreite der Fokusgrößen am Target. Davon abgesehen kann man die wesentlichen Parameter relativ unabhängig vom Lasertyp untersuchen.

1. Einfluss der Pulsdauer

Kürzere Pulsdauer d.h. Übertragen derselben Energie in kürzerer Zeit führt zu einer höheren Temperatur der Oberfläche (weniger Wärmediffusion, kleinerer erhitzter Bereich) und damit zu einer höheren Ablationsrate bei gleicher Laserenergie. Auch die Dauer der Wechselwirkung von Laserstrahl und Teilchenstrahl kann einen Einfluss haben.

2. Einfluss der Wellenlänge

Viele Prozesse, die bei der Ablation auftreten, sind von der Wellenlänge abhängig. Die Reflektivität der Metalloberflächen nimmt mit niedrigeren Wellenlängen immer mehr ab, das bedeutet, dass mehr Energie in das Material übertragen werden kann. Die Absorptionstiefe im Metall ist umso größer je größer die verwendete Laserwellenlänge ist [2]. Das bedeutet, dass bei kürzeren Wellenlängen eine höhere Ablationsrate bei gleicher Laserenergie zu erwarten ist. Experimente mit unterschiedlichen Wellenlängen zeigen tendenziell eine leichte Zunahme der Ionenenergien und eine höhere Anzahl an höher geladenen Ionen mit größeren Wellenlängen [35, 36]. Dafür kommt es gleichzeitig zu einer Verringerung des Ionenanteils. Ursache dafür soll eine verbesserte Absorption der größeren

Wellenlängen durch das Plasma und damit höhere Plasmatemperaturen sein [37].

Die Bildung von energiereichen und mehrfach geladenen Teilchen senkt den Anteil an einfach geladenen Ionen. Weiters wurden eine höhere Energiedichte für das Auftreten von Ionen im Plasma bei größeren Wellenlängen und mehr positiv geladene Ag Dimere bei größeren Wellenlängen erwähnt [24].

3. Einfluss der Pulsfrequenz

Die Frequenz der Pulse ist nicht von Bedeutung, da bei den üblichen Pulsfrequenzen die Pulsdauer immer noch sehr klein gegen die Zeit dazwischen bleibt.

1.2 Grundlagen des Wachstums dünner Metallfilme

Dünne Filme, im speziellen Metallfilme, spielen eine immer größere Rolle in der modernen Technik, man denke nur an magnetische Speichermedien oder Schichtstrukturen in Leseköpfen. Das Verständnis der grundlegenden Vorgänge bei der Nukleation und dem Schichtwachstum ist eine wichtige Voraussetzung für die Analyse des Filmwachstums bei realen Beschichtungsprozessen und Startpunkt für die Erzeugung verbesserter, oder noch dünnerer Filme.

1.2.1 Thermodynamische Betrachtung

Wenn man nur thermodynamische Größen in die Betrachtung des Wachstums einfließen lässt kann man drei fundamentale Wachstumsarten bei Heteroepitaxie unterscheiden [38]. Heteroepitaxie ist das kristalline Aufwachsen eines Materials auf einem einkristallinen Substrat aus einem anderen Material. Die unterschiedliche Größe der Oberflächen- und Grenzflächenenergien bestimmen den Wachstumsmodus nach der Formel:

$$\gamma_B = \gamma_A \cos \varphi + \gamma^*$$

(Hierbei ist: γ_A, γ_B ...Oberflächenenergien der Materialien, γ^* ... Grenzflächenenergie zwischen Material A und B, φ ...Kontaktwinkel).

Inselwachstum oder Vollmer-Weber Wachstum findet statt, wenn die Oberflächenenergie des Substrats kleiner ist als die Summe von Oberflächenenergie des Filmmaterials und der Grenzflächenenergie, der Kontaktwinkel ist größer Null. Es entstehen dreidimensionale Inseln und das Substrat bleibt bis zu hohen Bedeckungen teilweise unbedeckt.

Lagenwachstum oder Frank-van der Merwe Wachstum tritt auf wenn die Oberflächenenergie (auch Oberflächenspannung genannt) des Substrats höher ist, als die Summe aus Oberflächenenergie des aufgebracht Materials und der Grenzflächenenergie zwischen beiden Materialien (Kontaktwinkel ist gleich Null).

Vereinfacht gesagt, ist das dann der Fall, wenn die Adhäsion zwischen aufgedampftem Material und Insel größer ist als die Kohäsion des deponierten Materials. Die nächste Lage wächst erst auf, wenn die vorhergehende vollständig ist.

Beim Stranski-Krastanov Wachstum werden erst eine oder mehrere Monolagen gebildet bevor das deponierte Material inselförmig weiterwächst. Dieser Wachstumsmodus tritt auf, wenn das Material grundsätzlich lagenförmig aufwachsen würde, aber durch unterschiedliche Gitterkonstanten der Materialien Spannungen im Film auftreten. Wenn die für die Verspannung des Gitters nötige Energie die Summe aus Oberflächenenergie und Volumsenthalpie für die Bildung von dreidimensionalen Inseln übersteigt, wachsen die Filme dreidimensional weiter.

Eine rein thermodynamische Betrachtung des Filmwachstums kann nur auf wenige Fälle, in denen die Schichten im oder nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht gewachsen wurden, angewandt werden. Bei den meisten Beschichtungsmethoden arbeitet man weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt und daher spielen kinetische Einflüsse eine entscheidende Rolle. Dies gilt insbesondere für die PLD bei der man es mit ausgeprägten Nicht-Gleichgewichtsprozessen zu tun hat.

1.2.2 Adsorption und Diffusion auf der Oberfläche

Das Filmwachstum beginnt mit dem Auftreffen der Teilchen auf der Substratoberfläche. Eine wichtige Größe ist hierbei die Depositionsrates. Je nach dem Haftkoeffizienten, der bei Metallatomen mit nicht zu hoher Energie auf Metallsubstraten nahe 1 ist, adsorbiert ein Teil der ankommenden Atome. Nach einer bestimmten Zeit, die von der Adsorptionsenergie und der Substrattemperatur abhängt, desorbieren die Atome wieder von der Oberfläche, wenn sie nicht inzwischen einen Nukleationskeim mit weiteren Adatomen gebildet haben, sich an eine Insel oder Stufenkante angelagert haben oder an einen Oberflächendefekt gebunden sind. Ein Adsorptions-Desorptions Gleichgewicht stellt sich aber nur bei sehr hohen Temperaturen ein und ist eine Ausnahme. Adsorbierte Teilchen diffundieren nun, nachdem sie die Adsorptionsenergie und ihre kinetische Energie aus der Gasphase innerhalb weniger Sprünge an das Substrat abgegeben haben, über die Oberfläche. Der Weg, den sie dabei zurücklegen, hängt von der Diffusionskonstante ab. Diese ist eine Funktion der Vibrationsfrequenz des Adatoms, der Aktivierungsenergie für Diffusion, der Entfernung, die bei einem Sprung zurückgelegt wird und auch der Substrattemperatur. Die Diffusion hat einen großen Einfluss auf die weiteren auf der Oberfläche auftretenden Prozesse wie Nukleation,

Anlagerung an Stufenkanten und Einfang von Adatomen durch Nukleationskeime bzw. Inseln [39, 40].

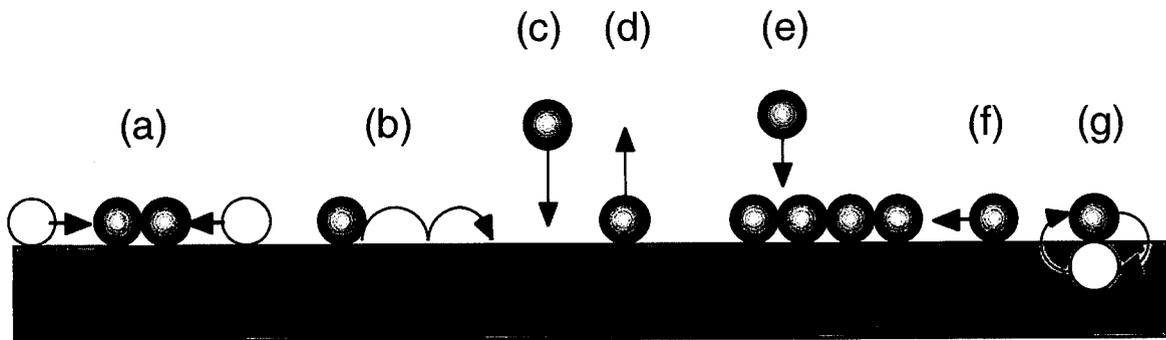


Abb. 1.1: Einige atomare Prozesse auf der Oberfläche. (a) Nukleation (Bildung eines Dimers) (b) Diffusion, (c) Adsorption, (d) Desorption, (e) Auftreffen auf eine Insel, (f) Anlagerung an eine Insel, (g) Interdiffusion oder Austauschprozess.

1.2.3 Nukleation und Inselwachstum

Bei der Nukleation kann prinzipiell zwischen homogener Nukleation (Zusammentreffen von gleichartigen Atomen auf der ungestörten Oberfläche) und heterogener Nukleation (der Keim ist ein Adatom eines anderen Elementes, oder ein Defekt an der Oberfläche) unterschieden werden. Wenn sich zwei (oder mehr) gleichartige Adatome treffen bilden sie einen Dimer (oder Trimer, Tetramer, etc.). Abhängig von der Bindungsenergie, der Substrattemperatur und der Depositionsrate gibt es unterschiedliche kritische Keimgrößen. Die kritische Keimgröße ist die Anzahl an Atomen in einem Keim, der gerade noch nicht stabil ist. Sie wird meist mit der Variablen i angegeben, die um eins kleiner ist, als die Anzahl der Atome im stabilen Keim (z.B. $i=1$ bedeutet ein Dimer ist stabil). Für Metalle bei Raumtemperatur ist meistens $i=2$ [fcc(111)] oder $i=3$ [fcc(100)]. Bei tieferen Temperaturen ist meist schon ein Keim mit zwei Atomen stabil. Das gilt zum Beispiel für Fe auf Fe(100) bei Temperaturen unter 200°C [41]. Beim Übergang zu höheren Substrattemperaturen erhöht sich auch die kritische Keimgröße. Aber auch der Fall, dass schon ein einzelnes Atom einen stabilen Keim bildet ($i=0$) wurde beobachtet. Diese spontane Nukleation tritt auf bei der Anwesenheit von Surfactants oder Defekten an der Oberfläche (also heterogener Nukleation) und kann auch für den

in dieser Arbeit behandelten Fall der Deposition von Fe auf Cu auftreten, wobei Oberflächendefekte durch den Austausch von Adatomen und Oberflächenatomen entstehen. Die kritische Keimgröße hat einen Einfluss auf die Inselgrößenverteilung und damit auch auf das Wachstum der Filme [42].

Eine einfache aber richtige Betrachtung für die weitere Entwicklung des Wachstums ist die Folgende. Angenommen ein Dimer ist stabil, dann wird bei gleich bleibender Depositionsrate die Anzahl der Dimere etwa linear ansteigen, bis die Konzentration von Dimeren und Monomeren vergleichbar ist. Danach wird die Wahrscheinlichkeit für einen Monomer einen Keim zu bilden etwa gleich groß wie jene, auf einen Keim zu treffen und sich dort anzulagern. Ab einer gewissen Keimdichte ist die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung gering und das Wachstum der Filme erfolgt ausschließlich über das Anlagern an bestehende Inseln. Diese Dichte ist die Sättigungsinseldichte. Danach werden keine neuen Keime mehr gebildet, die Inseln wachsen durch Anlagerung der Adatome, bis sie so groß sind, dass sie zusammenwachsen und dadurch die Inseldichte wieder sinkt [39].

Entscheidend für die Inseldichte und Inselgrößenverteilung ist somit auch der Einfang (oder die Einfangsrate) von Adatomen durch schon bestehende Inseln. Dadurch kommt es zu einer graduellen Verarmung an Adatomen in der Nähe von Inseln und damit zu einer Herabsetzung der Nukleationsrate. Eine einfache geometrische Näherung, in der nur der Umfang der Inseln berücksichtigt wird, führt zu unbefriedigenden Ergebnissen [39]. Weit besser eignen sich Modelle in denen sowohl der Gradient der Adatomdichte als auch das Vorhandensein weiterer Inseln mit einbezogen wird. Schließlich kann bei großer Bedeckung die Einfangsrate als konstant angenommen werden.

Ein weiterer Prozess, der Einfluss auf die Inseldichte hat, ist das direkte Auftreffen von Teilchen auf Monomere oder auf Inseln. Diese Einflüsse sind bei geringen Monomerdichten d.h. geringem Teilchenfluss und geringen Bedeckungen vernachlässigbar, können aber bei tiefen Temperaturen, hohen Depositionsraten (PLD hat sehr hohe momentane Depositionsraten) bzw. bei größeren Bedeckungen durchaus Auswirkungen haben, d.h. die Keimdichte und damit die Inseldichte wird herabgesetzt. Auch das Wachstum von größeren Inseln auf Kosten von sich in der Nähe befindenden kleinen Inseln, also eine kontinuierliche Abgabe von Atomen von kleineren Inseln zu einer großen Insel wurde beschrieben. Diesen Vorgang nennt man Ostwald Reifung.

Eine weitere Möglichkeit ist die Mobilität von kleineren Inseln. Beide Prozesse führen zu einer Verringerung der Inseldichte.

1.2.4 Lagenwachstum contra Inselwachstum

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist, die Gründe für das verbesserte Lagenwachstum von mit PLD erzeugten Filmen zu untersuchen. In den meisten Systemen findet man im thermodynamischen Gleichgewicht Lagenwachstum, und kinetische Limitierung führt zu 3-dimensionalem Wachstum. Im System Fe/Cu ist die Situation eine andere. Aus energetischen Gründen zeigen die Filme Inselwachstum auch ohne kinetische Limitierung. Um die Ursachen für den Übergang zu Lagenwachstum erklären zu können, müssen die im Folgenden beschriebenen Mechanismen berücksichtigt werden.

Um Lage für Lage aufwachsen zu können, d.h. eine Lage wird komplettiert bevor die nächste Lage zu wachsen beginnt, müssen alle auf Inseln auftreffende Atome von der Insel herunterdiffundieren, bevor sie ein zweites Adatom treffen und einen stabilen Keim bilden können. Dazu muss erstens die Diffusion auf der Insel groß genug sein (abhängig von der Substrattemperatur), die Depositionsrate nicht zu hoch sein und das Adatom muss die Energiebarriere am Rand der Insel, die so genannte Ehrlich-Schwoebel (ES) Barriere [43, 44] überwinden können. Bei kleinen und unregelmäßigen Inseln, wie sie z.B. bei tiefen Temperaturen oder hohen Depositionsraten gebildet werden, kann die ES-Barriere leichter überwunden werden und dadurch ein 2D-Wachstum gefördert werden. Das kann auch der Grund für den sog. „reentrant layer-by-layer growth“ sein [45]. Auch Austauschprozesse von Adatomen mit Inselatomen, die ein leichteres Überwinden der Barriere ermöglichen, wurden beobachtet [46,47]. Diese Austauschprozesse finden bevorzugt an Ecken und Kinken und nicht an geraden Stufenkante statt.

Eine Möglichkeit Lagenwachstum zu erreichen ist die transiente Mobilität, eine vorübergehend höhere Beweglichkeit der Teilchen, wobei Adsorptionsenergie in kinetische Energie des Adatoms umgewandelt wird [48]. Simulationen deuten aber darauf hin, dass dieser Effekt bei Deposition von Metallatomen auf Metallen nicht bedeutend ist [49]. Auch ein „funneling“ genannter Mechanismus ist zu erwähnen [50]. Dabei werden ankommende Teilchen nicht statistisch verteilt an den Auftrefforten adsorbieren, sondern in energetisch günstigere, tiefere Lagen geleitet. Dieser Effekt

sollte aber nach neueren Erkenntnissen nur die Steigung der 3D Inseln und damit die Rauheit der Filme mindern, aber keinen wichtigen Beitrag zum 2D Wachstum von Metallfilmen liefern [51].

Bei der heterogenen Nukleation müssen noch weitere Parameter berücksichtigt werden. Hier ist die Inseldichte auch von der Anzahl der Defekte auf der Oberfläche abhängig. Eine hohe Anzahl an Defekten, die zu Beginn des Aufwachsens einer neuen Lage erzeugt werden, kann das Lagenwachstum positiv beeinflussen (Konzept der zwei Beweglichkeiten [52, 53]). Allerdings ändert aber eine identische Defektdichte am Substrat und auf den Inseln (Keimbildung auf den Inseln bevor die untere Lage komplettiert ist) nichts am Wachstumsmodus.

Da in dieser Arbeit heteroepitaktisches Schichtwachstum untersucht wird, muss auch auf einige Phänomene, die durch die unterschiedlichen Eigenschaften der zwei Metalle und ihre Wechselwirkung verursacht werden, eingegangen werden. So entstehen durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten des deponierten Materials und des Substrats Spannungen im Film. Dadurch werden Rekonstruktionen der Oberfläche, Versetzungen in den Filmen, geänderte Lagenabstände und ein „buckling“ (d.h. unterschiedliche Höhen der Atomreihen) in den obersten Lagen verursacht. In manchen Fällen wächst das Schichtmaterial mit einer Gitterstruktur auf, die nicht der thermodynamisch stabilen Struktur im Festkörper entspricht, sondern an das Substrat angepasst ist (z.B. Fe auf fcc Cu Oberflächen). Auch hier sind Gitterspannungen die Folge. Gitterspannungen können aber einen Einfluss auf die Diffusion und Nukleation der Adatome haben [54]. So führen Kompressionsspannungen zu einer Verkleinerung der Gitterkonstanten und zu einer niedrigeren Diffusionsbarriere, während Zugspannungen die Diffusionsbarriere erhöhen. Auch die durch Spannungen erzeugten Versetzungen haben Auswirkungen auf die Diffusion und Nukleation, indem sie entweder als heterogene Nukleationszentren dienen, oder eine Diffusionsbarriere darstellen [54].

2. Experimentelles

2.1 Die Vakuum-Anlage

Um Messungen auf einer "sauberen" d.h. nicht adsorbatbedeckten Oberfläche machen zu können und um die für Elektronen- und Ionenspektroskopien benötigten großen freien Weglängen zu erhalten, müssen alle Versuche und Probentransfers im Ultrahochvakuum (UHV) stattfinden. Eine einfache Faustregel besagt, dass eine Oberfläche bei einer Haftwahrscheinlichkeit von eins und einem Druck von 10^{-6} mbar in einer Sekunde vollständig von Adsorbaten bedeckt ist. Um den unter Umständen sehr großen Einfluss von Adsorbaten auf das Filmwachstum [55], die Überstruktur und die Messergebnisse auszuschließen, sind Wiederbedeckungszeiten von mehreren Stunden, und damit Drücke von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar und darunter eine wesentliche Voraussetzung.

Die Vakuumanlage besteht aus zwei durch ein Plattenventil getrennten Kammern. In der so genannten Präparationskammer findet, wie der Name sagt, die Beschichtung mit Thermischer Deposition (TD) oder *pulsed laser deposition* (PLD) statt. Weiters befinden sich eine Ionenkanone zum Zerstäuben mittels Ionenbeschuss für die Reinigung der Proben (sowie für Ionenstreu-spektroskopie, engl.: *low-energy ion scattering*, LEIS) in der Kammer. Eine Heizstation mit resistiver Heizung (bis zu 850° C) dient zum Ausheilen der Proben durch Erwärmen.

An Geräten zur Analyse sind ein Halbkugelanalytator, eine Elektronenkanone (für Auger-Elektronen Spektroskopie, AES und LEIS) und ein *low-energy electron diffraction* (LEED) System (Beugung niederenergetischer Elektronen) vorhanden. Das LEED System wurde neu eingebaut und stand wegen diverser technischer Defekte nur selten zur Verfügung. Eine Schleuse dient zum Ein- und Ausschleusen von Proben, ohne das Vakuum zu brechen. Die Kammer wird von einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 210 l/s, einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe, die ca. alle 2 Tage für eine Minute betrieben wird, gepumpt. Die Druckmessung erfolgt mit einer Bayard-Alpert Druckmesszelle, das Restgasspektrum kann mit einem Quadrupolmassenspektrometer untersucht werden. Der übliche Restgasdruck beträgt $5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

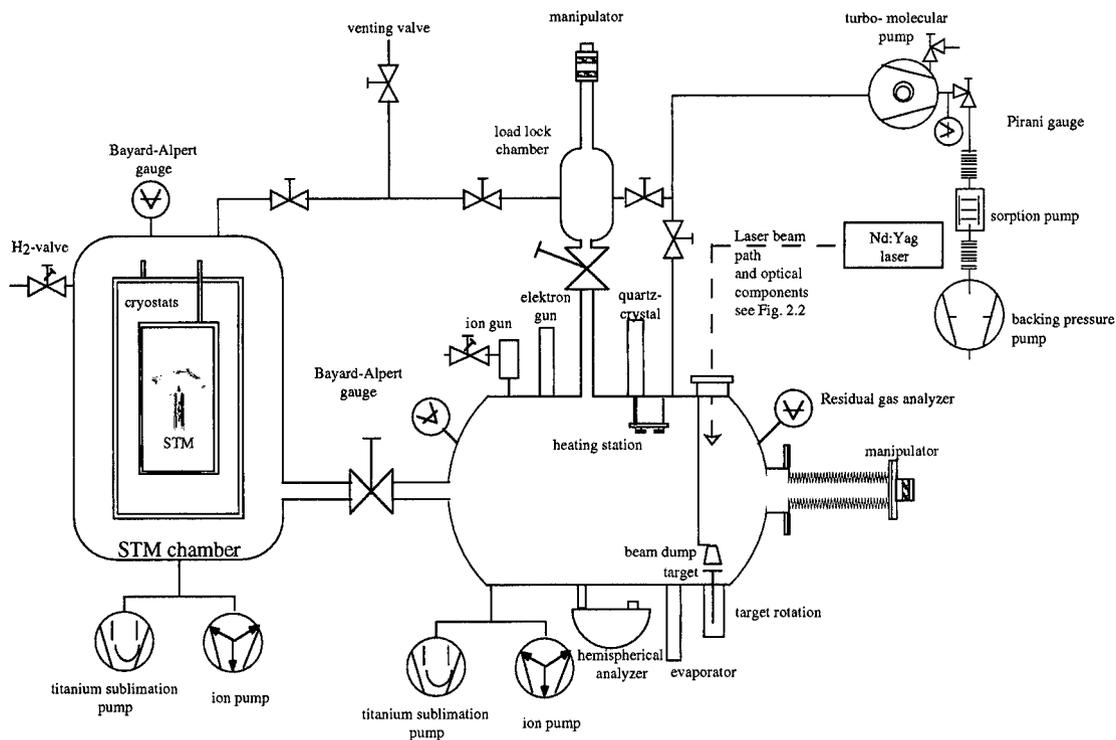


Abb. 2.1: Schematische Skizze der LT-STM-Vakuumanlage. Beschreibung im Text.

Die zweite Kammer dient ausschließlich zu STM Messungen und heißt daher Analyse- oder Messkammer. Die Kammer wird nur durch eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe gepumpt (bei geschlossenem Plattenventil zwischen den Kammern). Durch die großen gekühlten Flächen der STM Kryostaten, die eine Kühlfalle bilden, ist der Druck in der Analyse- oder Messkammer meist um $1 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Der Proben- oder Materialtransfer erfolgt mittels des Manipulators, der motorgetrieben waagrecht von einer Kammer durch einen Verbindungsflansch in die andere Kammer gefahren werden kann, ohne das Vakuumsystem zu verlassen. Die Probe kann im Manipulator sowohl geheizt (bis max. 800 K) als auch gekühlt (mit Stickstoffgas aus einem Dewar, bis ca. 100 K) werden.

2.2 Pulsed Laser Deposition

2.2.1 Der Laser

Es wurde ein Nd:YAG Laser der Firma Spectra Physics, Modell Quanta Ray PRO series 290-10 verwendet. Die technischen Daten sind der Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Pulsfrequenz [Hz]	10
Pulslänge (Halbwertsbreite) [ns]	8-12
max. Energie pro Puls [mJ] bei 1064 nm	1470
max. Energie pro Puls [mJ] bei 532 nm	860
max. Energie pro Puls [mJ] bei 355 nm	415
max. Energie pro Puls [mJ] bei 266 nm	200

Tab. 2.1: Technische Daten des verwendeten Lasers

Die Pulsfrequenz des Lasers beträgt 10 Hz und kann nicht geändert werden. Eine Änderung der Pulsfrequenz wäre prinzipiell eine Methode, die mittlere Depositionsrates zu variieren, ohne die Energiedichte (oder Fluenz) am Target zu ändern. Die Fluenz ist allgemein das Produkt (oder Integral) von Teilchenfluß oder Strahlung mit der Zeit ausgedrückt in Teilchen pro Fläche oder Energie pro Fläche. Hier ist die Laserenergie pro Fläche und Puls gemeint. Die Halbwertsbreite der Pulslänge beträgt für den Oszillator alleine 8 bis 10 ns und für den Oszillator plus Verstärker (amplifier) 10 bis 12 ns. Die Wellenlängen können ausgehend von der Wellenlänge von 1064 nm mit Hilfe von einem oder zwei Kristallen in einem Frequenzvervielfacher (*harmonic generator*, HG) geändert werden. Verwendet wurden nur die Wellenlängen 532 nm, 355 nm und 266 nm. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen (bzw. dritten und vierten Harmonischen) ist aber mit einer Verringerung der Energie verbunden (siehe Tab. 2.1). Nach dem HG werden die gewünschte Wellenlänge durch zwei dichroitische Spiegel selektiert (*internal harmonic separator*). Nach jedem Wechsel der Wellenlänge wurde der Kristall im HG Winkel-optimiert und der Polarisations-Rotator auf maximale Ausgangsleistung eingestellt. Dabei wurde neben der maximalen Leistung am Leistungsmessgerät auch auf ein möglichst rundes und gleichmäßiges Strahlprofil geachtet (durch Aufnahmen des herausreflektierten, aufgeweiteten Strahls mit einer CCD Kamera, meist nur grobe optische Kontrolle auf einer Konverterkarte). Der Laserstrahl ist nach dem HG linear polarisiert, die Polarisationssebene kann durch Drehen des HG-Gehäuses eingestellt werden (die Richtung des längeren Translationsarmes entspricht der Polarisationssebene). Es wurden ausschließlich am

Laserausgang senkrecht polarisierte Laserstrahlen verwendet. Der Strahldurchmesser ist mit 8 bis 9 mm verhältnismäßig groß.

Der Laser musste im Lauf der Experimente mehrere Male gewartet werden. Es mussten unter anderem ein Nd:YAG Stab, der fehlerhaft war, und eine Kammer (pump chamber) deren Wände durch das Kühlwasser korrodiert waren, ausgetauscht werden. Durch die Korrosion der Kammerwände nahm die Laserleistung im Laufe der Zeit immer mehr ab. Zu Beginn der Experimente war zudem das Strahlprofil sehr ungleichmäßig. Da der Laser bei jeder Wartung neu justiert wurde, sind die Strahlprofile unterschiedlich und damit auch die Energieverteilung am Target (die Laserspots). Das muss bei der Besprechung der Bestimmung der Energiedichte zusätzlich berücksichtigt werden (siehe weiter unten).

2.2.2 Versuchsaufbau

Der gesamte Versuchsaufbau, d.h. alle Komponenten die für die Anwendung der PLD als alternative Beschichtungsmethode in der Anlage nötig waren, wurde im Rahmen dieser Dissertation geplant und durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abb. 2.2 zu sehen.

Optischer Aufbau

Alle Linsen und Strahlteiler bestehen aus Quarzglas (UV grade fused silica), da dieses Material hohe Transmission bis zu kurzen Wellenlängen von 200 nm gewährleistet. Alle Linsen und Spiegel haben einen Durchmesser von ca. 1 Zoll (25.4 oder 25.0 mm).

Direkt vor dem Laser wird die Energie des Laserstrahls gemessen. Dazu befindet sich ein Strahlteiler (Keilsubstrat, 3° Keilwinkel) im Strahlengang, dessen Normale in einem Winkel von 39 Grad gegen den Strahl geneigt ist. In einem Abstand von ca. 12 cm vom Strahlteiler befindet sich noch eine Zerstreuungslinse zwischen herausreflektiertem Strahl und dem Messkopf des Laserleistungsmessers. Diese Linse dient zur Aufweitung des Strahles, um unter der Zerstörschwelle der absorbierenden Schicht am Messkopf zu bleiben. Die Entfernungen sind so gewählt, dass der gesamte aufgeweitete Strahl noch deutlich innerhalb der Sensorfläche liegt und der von der zweiten (hinteren) Oberfläche des Strahlteilers reflektierte Strahl nicht vom Leistungsmessgerät erfasst wird.

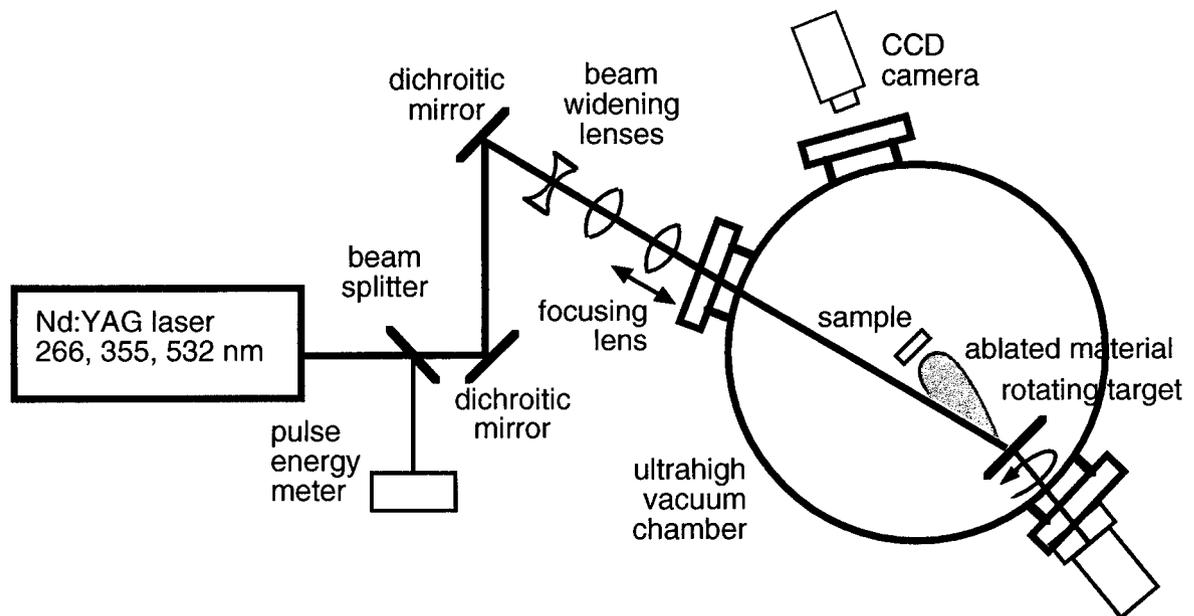


Abb. 2.2 Schematischer Versuchsaufbau. Eine genaue Beschreibung der Anlage, des Strahlenganges und der Messgeräte findet sich im Text.

Der Leistungsmesser (Coherent, Modell Fieldmaster GS) mit pyroelektrischem Sensorkopf ist für gepulste Laser geeignet. In der Betriebsart „Pulse Home“ wurden die aktuellen Energiewerte in Echtzeit beobachtet und der gewünschte Wert eingestellt. Die Stabilität bzw. Veränderung der Energie (sowie der Leistung und der Frequenz) während eines Versuches kann in der Betriebsart „Trend Statistics“ aufgezeichnet werden. Man kann über eine einstellbare Anzahl an Messwerten aufsummieren und erhält den Minimalwert, den Maximalwert, den Mittelwert, die Standardabweichung und die Stabilität (in %). Die gemessene Energie des herausreflektierten Strahles ist über die Fresnelschen Gleichungen vom Winkel zwischen der Normalen auf die Strahlteileroberfläche und dem einfallenden Strahl abhängig. Um vom gemessenen Wert auf den Energiewert der am Target wirkt zu kommen muss das Messergebnis mit einem Faktor 10.8 multipliziert werden. Die Auswertung für die Umrechnung befindet sich im Anhang.

Die Energiedichte am Fe-Target berechnet sich nun aus dem Messwert am Leistungsmessgerät mal dem Faktor 11 und der Fläche des fokussierten Laserstrahls am Target (dazu siehe weiter unten).

Zwei dichroitische Spiegel lenken den Strahl dann um etwa 90° senkrecht nach oben und um ca. 70° durch das Laserfenster in die Vakuumkammer. Kinematische Spiegelhalter sorgen durch Feinverstellerschrauben für eine exakte Justage des Strahls. Der zweite Spiegel und alle nachfolgenden Linsen befinden sich auf einer Halterung, welche direkt am Flansch, in den das Eintrittsfenster eingebaut ist, befestigt ist. Die gesamte Halterung ist um eine Achse senkrecht zum eintretenden Strahl drehbar, womit man einstellen kann, dass der Strahl durch das Eingangsfenster tritt und das Target an der gewünschten Stelle trifft. Die Halterungsstangen und damit der Strahl, der etwa parallel dazu verlaufen sollte sind in einem Winkel von ca. 20° gegen die Horizontale geneigt. Der Spiegel- und die Linsenhalter sind mit Stiften in Messingblöcken befestigt, die auf den zwei Stahlstangen der Halterung verschiebbar sind. Eine Zerstreuungs- und eine Sammellinse im Strahlengang sollen zuerst eine Aufweitung des Strahlquerschnitts bewirken. Dazu befindet sich knapp hinter dem zweiten Spiegel eine plankonkave Zerstreuungslinse mit 100 mm Brennweite und im Abstand von ca. 100 mm eine plankonvexe Sammellinse mit 200 mm Brennweite. Die Strahlaufweitung soll die Energiedichte des Strahls auf den nachfolgenden Sammellinsen und vor allem am Eintrittsfenster reduzieren, um deutlich unter der Zerstörschwelle von einigen J/cm^2 zu liegen. Kurz vor dem Fenster befindet sich eine Sammellinse (plankonvex) mit 500 mm Brennweite, die den aufgeweiteten Strahl auf das Target fokussiert. Die Linse ist so weit vom Fenster entfernt, dass der vom Fenster reflektierte Strahl nicht mehr durch die Linse fällt. Die Reflexion vom Fenster wird von einer kleinen selbst gebauten Strahlfalle (engl. beam dump) aufgefangen. Die Änderung der Spotgröße (Durchmesser des Laserstrahles) am Target erfolgte über das Verschieben der mittleren Linse ($f=200$). Damit der Focus eines der reflektierten Strahlen (zwei Reflexe pro Linse) nicht auf eine der optischen Komponenten fällt, wurden die Linsen so weit verdreht, bis der reflektierte Strahl auf den Linsenhalter oder knapp daneben vorbei trifft. Diese Verkippung bewirkt aber auch eine Änderung der Form des Strahles, die bei größeren Winkeln immer elliptischer wird. Zu beachten ist dabei, dass bei veränderten Linsenabständen auch die Verkippungswinkel anders sein müssen. Bei einem Versuch, bei dem das nicht berücksichtigt wurde, verursachte die Reflexion an einer Sammellinse, die durch die zweite Sammellinse weiter auf die Zerstreuungslinse fokussiert wurde, an dieser eine Zerstörung an der Oberfläche (kleiner Krater).

Das Eintrittsfenster besteht ebenfalls aus Quarzglas und hat einen freien Durchmesser von 36 mm. Mit der Zeit wird das Fenster innen durch das ablatierte Eisen „bedampft“ und damit weniger lichtdurchlässig. An der Stelle, an der der Laserstrahl durch das Fenster tritt, ist eine deutlich geringere Bedeckung des Fensters festzustellen. Offenbar wird also Eisen abgetragen, oder es findet eine Reaktion mit dem Quarzglas statt. Das Fenster wurden im Abstand von einigen Monaten, beim Öffnen der Vakuumkammer gereinigt. Dazu wurden wenige Tropfen H_2O_2 und HCl auf die Innenseite des Fensters aufgebracht, mit einem Wattebausch wurde der Metallfilm abgetragen und das Fenster danach mit destilliertem Wasser gründlich abgespült. Dabei war zu beobachten, dass der vom Laserstrahl getroffene, geringer bedeckte, Bereich wesentlich schwerer zu reinigen ist, als der unbeeinflusste Bereich außen herum. Offenbar kommt es zu einer Veränderung der Materialoberfläche an der Fensterinnenseite bei längerer Lasereinwirkung (und zusätzlicher Metallbedeckung).

Allgemein ist anzumerken, dass auf hohe Sauberkeit und, soweit als möglich, Staubfreiheit aller optischen Komponenten zu achten ist. Es wurden aber auch bei hohen Laserleistungen bis dato keine Schäden bzw. nicht entfernbare Verunreinigungen an den Linsen (Fenster, Spiegel) durch Staubkörner oder Fasern festgestellt.

Das Fe Target

Der Laserstrahl trifft unter einem Winkel von ca. $30 (+/- 5^\circ)$ Grad auf das Fe Target (Fa. Chempur, Fe Folie, Reinheit: 99.99+ %, $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$, kreisförmig ausgeschnitten, Durchmesser 50 mm). Die Targetoberfläche wies viele kleine, aber mit freiem Auge sichtbare, Schleifspuren auf, wurde aber nicht extra bearbeitet (poliert) und nur mit Aceton vor dem Einbau gereinigt. Die Entfernung vom Fenster bzw. von der Fokussierlinse zum Target beträgt 25 cm, bzw. 29-30 cm.

Da anhaltender Laserbeschuss die Targetoberfläche verändern und dadurch auch weitere Parameter wie Ablationsrate etc. beeinflussen kann (siehe Kapitel 1.1.5), ist es vorteilhaft den Laserbeschuss über eine größere Fläche zu verteilen. Dazu wurde das Target um seine Achse gedreht. Um das Target drehen zu können wurde es über ein Verlängerungsstück auf der Achse einer magnetischen Drehdurchführung befestigt. Das Verlängerungsstück besteht aus einem geschlitzten Drehteil aus rostfreiem Stahl, der mit einer seitlichen Schraube an der Achse der Drehdurchführung befestigt ist, einem Rohr aus Borsilikat Glas mit 10 mm Außendurchmesser zur Vermeidung einer

Wärmeübertragung vom Target auf die Lager der Drehdurchführung und einem Stahl-Drehteil mit einem M3 Gewinde, auf welches das Target mit einer Beilagscheibe und Mutter festgeschraubt wird. Der Abstand vom Target zum Flansch beträgt 10 cm. Das Target lässt sich mittels eines Zwischenstückes (Kippflansch, Länge ca. 41 mm, feststellbar) um mehrere Grad verkippen (ca. 4 - 6°). Dadurch kann der Laserspot in unterschiedlicher Entfernung zum Targetmittelpunkt platziert werden, ohne die Spiegel und Linsen zu verstellen. Allerdings ändert sich auch der Winkel zwischen Laserstrahl und Targetoberfläche geringfügig. An die magnetische Drehdurchführung der Fa. Vab Vakuum-Anlagenbau ist ein Getriebemotor der Marke Maxon DC motor angeschlossen, der mit 3.8 Volt (0.1 A) betrieben wird und das Target mit ca. 30 U/min rotieren lässt.

Um den vom Target reflektierten Strahl (teilweise) abzufangen wurde über dem Target eine kleine Strahlfalle angebracht (siehe Abb.2.3). Diese soll dafür sorgen, dass der noch immer energiereiche reflektierte Laserstrahl nicht durch ein Fenster aus der Kammer austritt oder durch Vielfach-Reflexionen an den Kammerwänden photonenstimulierte Desorption auslöst. Die Strahlfalle besteht aus keilförmig zusammenlaufenden Kupferblechen die oben durch 2 keilförmig zugeschliffene, 3 mm breite Kupferstreifen 6 mm Abstand haben. Die Öffnung etwa 1 cm über dem Target beträgt 2 cm. Die Strahlfalle ist an einem Kupfer-Arm befestigt, der neben dem Lasereintrittsfenster innen am Flansch angeschraubt wird.

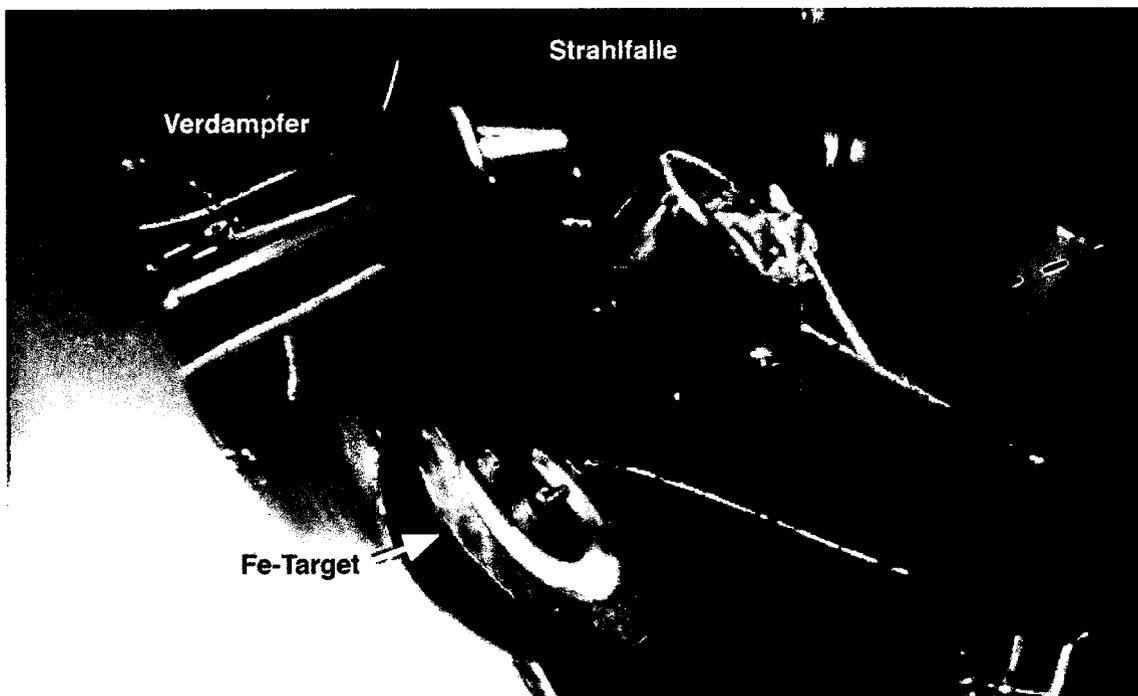


Abb. 2.3: Innenansicht der Präparationskammer. Strahlfalle mit Kupferarm über dem Fe-Target. In Grün ist die Richtung des einfallenden Laserstrahles eingezeichnet.

2.2.3 Präparation der Fe Filme

Reinigung der Cu Proben

Die Cu Einkristallproben müssen vor der Herstellung eines Fe Films jedes Mal gereinigt werden. Dazu wird die Probe in die richtige Position gebracht (Manipulator-Einstellung: $x = 10.5$, $y = 24$, $z = 148$, $\varphi = 45^\circ$) und unter senkrechtem Einfall mit Argon (Ar) Ionen mit 3 keV Energie zerstäubt. Der Ar Druck in der Kammer wird zwischen 2.0 und $2.5 \cdot 10^{-6}$ mbar eingestellt (direkte Anzeige der Messzelle). Der gemessene Probenstrom betrug zwischen 1.5 und $1.9 \mu\text{A}$. Die Proben wurden meist zwischen 25 und 30 min Ar-zerstäubt, nur wenn dickere Fe Filme entfernt werden mussten verlängerten sich die Zeiten auf bis zu 1 Stunde. Da die Ionenkanone den Ionenstrahl über die Probe rastert, kann auf einem Oszilloskop ein Strombild der Probe dargestellt werden und es kann überprüft werden, ob auch die gesamte Probe getroffen wird. Während der LEIS-Versuche (siehe unten) die mit Ne Ionen durchgeführt wurden, wurde auch Ne statt Ar als Gas zum Zerstäuben verwendet. Durch die leichteren Ne

Ionen verlängern sich die Zeiten für die Reinigung der Oberfläche. Die Cu Proben wurden immer bei RT zerstäubt.

Zum Ausheilen (engl. *annealing*) wurden die Cu Proben nach dem Zerstäuben in eine Heizstation mit Widerstandsheizung transferiert und auf folgende Temperaturen gebracht: Cu(100) meist bei 600° oder 650° Celsius für 15 bis 30 Minuten, dann für 5-10 min bei tieferer Temperatur (z. B. 550°) um den Hintergrunddruck zu verringern; Cu(111) bei 600° C für 20-30 min. Abkühlen in der Heizstation bis etwa 200-300°C. Die Reinheit der Probe wurde mit Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) überprüft. Zu Beginn und teilweise zwischen den Messreihen wurde im STM die Reinheit und die Oberflächenbeschaffenheit der Proben untersucht.

Lasereinstellungen für Ablation

Wie beschrieben wurde die Laserspotgröße durch Verschieben der mittleren Linse ($f = 200$ mm) verändert. Die Laserspots wurden mit einer CCD Kamera mit Teleobjektiv durch ein Fenster unter einem Winkel von ca. 5-10° von der Targetnormalen mit dem Programm NIH Image aufgenommen. Bei 532 nm, also im sichtbaren Wellenlängenbereich, wurden Bilder im sogenannten long pulse (LP) mode des Lasers und im Q-switch mode aufgenommen. Im LP mode, der für das Justieren des Laserstrahls verwendet wird, wird der Q-switch offen gehalten solange die Blitzlampen arbeiten. Das Resultat ist eine ca. 200 μ s lange Folge von Pulsen mit geringer Energie. Im Q-switch Betrieb muss ein Filter aus belichtetem Röntgen-Film vor dem Kameraobjektiv verwendet werden, sonst wäre auch bei der kleinsten Blende die Intensität zu hoch. Bei den UV Wellenlängen 355 nm und 266 nm sieht man bei geringerer Laserleistung ein sehr schwaches Leuchten am Target (nicht auf den Aufnahmen zu sehen), möglicherweise Fluoreszenz von adsorbierten Teilchen. Bei höheren Laserenergien erscheint ein heller Fleck, der mit zunehmender Energie immer größer wird. Dieses Licht könnte von der sehr heißen Targetoberfläche oder vom angeregten Plasma über der Oberfläche emittiert werden. Die wahre Spotgröße kann bei diesen Wellenlängen nicht durch direkte Aufnahmen mit der CCD-Kamera bestimmt werden.

Die verwendeten Spotgrößen bewegen sich zwischen 2.5 mm und 11 mm Durchmesser. Das entspricht Flächen von 5 bis 100 mm². Ein genauer Wert für die Fluenz (Energiedichte) des Laserstrahls am Target kann aus zwei Gründen nicht

angegeben werden. Erstens fehlt eine genaue Eichung des Leistungsmessgerätes und die Verluste durch Spiegel, Linsen und Laserfenster können nur näherungsweise berücksichtigt werden. Dazu kommt die fortschreitende Beschichtung des Eintrittsfensters, die für eine unbestimmte Erhöhung der Reflexion und Absorption am Fenster während einer Messreihe verantwortlich ist. Zweitens ist die Energieverteilung am Target nicht gleichmäßig. Neben Interferenzringen sind deutlich asymmetrische Energieverteilungen zu beobachten. Zusätzlich weist das Profil, das eine Mischung zwischen Plateau (top-hat) und Gaußschem Profil ist, Spitzen von bis zu 20 % der mittleren Energiedichte im Plateaubereich auf, die besonders in der Region nahe dem Schwellwert für Ablation bedeutsam sind. Diese ungleichförmige Energieverteilung zusammen mit der rauen Oberfläche macht eine genaue Bestimmung der Fläche auf der tatsächlich Ablation auftritt und der dortigen Energieverteilung unmöglich. Die beobachteten schmalen „Spurrillen“ auf dem Target nach längerem Laserbeschuss zeigen die extrem ungleichmäßige Energieverteilung der Laserspots. Auch der Fehler bei der Ausmessung der Spotbilder ist groß, bedingt durch die Mischung des Laserprofils aus Gauß Profil und Plateau ist besonders bei großen Spots die Grenze ungenau, während es bei kleinen Spots leicht zu Überbelichtung des CCD Chips kommt. Durch die mehrfache Wartung und Neujustierung des Lasers sind auch die Laserprofile davor und danach nicht vergleichbar. Im Rahmen einer begrenzten Genauigkeit lassen sich die Spotgrößen und die Depositionsraten zum Vergleich heranziehen.

Über dem Schwellwert für Ablation kommt es zur Ablösung von Teilchen. Um eine bestimmte Depositionsrate zu erreichen wird nun die Energie des Lasers mit den Reglern für die Lampenenergie für Oszillator und Amplifier eingestellt. Für kleine Spots genügt es, nur den Oszillator aufzudrehen. Dabei wurde der Q-switch delay immer auf Maximalwert (ungefähr Reglerstellung 5) eingestellt. Erst bei den Versuchen ab 18. 1. 2005 wurde zur empfindlicheren Regelung der Laserenergie die Q-switch delay Einstellungen bei gleich bleibender Lampenenergie variiert. Die vom Powermeter angezeigte Energiestabilität beträgt meist +/- 3%, in wenigen Fällen beim Einsetzen der Amplifier Lampen können aber auch Schwankungen bis zu +/- 10% auftreten. Durch erste Versuche mit einem Flugzeit-Spektrometer konnte gezeigt werden, dass die

Schwankungen der Energie zwischen den einzelnen Pulsen groß genug sind um deutliche Unterschiede in der Anzahl und Energie der ablatierten Ionen zu bewirken.

Bestimmung der Bedeckung

Zur Messung der Depositionsrates bzw. Bedeckung dient zum einen eine Schwingquarz Mikrowaage. Die Position des Schwingquarzes befindet sich wenige mm vor der Probe, um auch zum Abdecken der Probe bei den Versuchen zu dienen. Die Depositionsrates ist nach einer Aufwärmphase des Lasers von ungefähr 20 min konstant und zeigt nur über längere Zeiträume geringe Schwankungen. Die zweite zur Verfügung stehende Methode zur Bestimmung der Bedeckung ist quantitative Auger-Elektronen Spektroskopie (siehe dort). Bei Lagenwachstum (oder geringen Bedeckungen) kann die Bedeckung auch direkt aus den STM Bildern ermittelt werden. Die mit den drei Methoden gefundenen Werte passen im Rahmen der benötigten Genauigkeit mit ± 0.2 ML bis zu Schichtdicken von 4-5 ML sehr gut zusammen.

Filmpräparation

Die Manipulatorposition für PLD war: $x = 11$, $y = 24.5$, $z = 5$, $\varphi = 230^\circ$. Während vieler Versuche wurde die Probe gekühlt. Dazu wird gasförmiger Stickstoff aus einem Dewar mit einem Druck von ca. 0.5 bar durch eine Spirale die in flüssigen Stickstoff getaucht ist, und danach durch die Kühlleitungen des Manipulators geleitet. Die Temperaturregelung erfolgte über Auf- und Zudrehen der Gaszufuhr. Ein Konstanthalten der Temperatur ist damit nicht möglich, die Temperaturschwankungen betragen zwischen $\pm 5^\circ$ und $\pm 20^\circ$ C. Die tiefsten erreichbaren Temperaturen betragen etwa 100 K.

Die Deposition wurde gestartet, indem entweder der Schwingquartzhalter, der als Blende vor der Probe platziert wird, hinausgefahren wird, oder eine selbst gebaute Strahlfalle, die den Strahl blockiert, entfernt wird. Diese Methode wurde nur bei niedrigen Laserenergien praktiziert. Die Deposition wurde nach der zuvor bestimmten Zeit (aus Rate und gewünschter Schichtdicke) durch Abdrehen des Lasers beendet. Danach erfolgte immer gleich der Transfer ins STM. Beim Transfer wurde darauf geachtet, die Probe auf keine höhere Temperatur, als die Beschichtungstemperatur aufzuwärmen.

Der Druck während der Deposition (in der Präparationskammer) ist bei den meisten Versuchen $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar, der Basisdruck kleiner $5 \cdot 10^{-11}$ mbar, der Druck in der Kammer nach dem Zerstäuben und Ausheilen aber etwas höher. Die Drehdurchführung trägt im Betrieb mit etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar zum Druckanstieg bei. Der Hauptbestandteil des Restgases ist Wasserstoff.

2.3 Thermische Deposition

Thermische Deposition findet durch Verdampfen von einem Eisen-Draht (Reinheit: 99,99+%) statt, der durch Elektronenbeschuss von einem Glühdraht geheizt wird. Der Fe Draht liegt dabei auf einer Spannung von +1 kV. Mögliche Ionen werden durch eine positiv geladene Ringelektrode (+1.5 kV) zwischen Draht und Probe unterdrückt. Der Druck während der thermischen Deposition ist kleiner $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Typische Depositionsraten, die angewandt wurden, liegen um 0.3 ML/min.

2.4 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wurde einerseits zur Bestimmung der Reinheit der Probenoberfläche zum anderen zur Bestimmung der Schichtdicke der Fe Filme verwendet.

Grundlage der AES ist der Auger-Effekt. Angeregte Atome mit einer Lücke in einer der inneren Schalen relaxieren strahlungslos unter Abgabe eines so genannten Auger-Elektrons. Die Bildung der Elektronenlücke wird durch Beschuss mit energiereichen (1-10 keV) Elektronen bewirkt. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons wird nur durch die am Auger-Prozess beteiligten Niveaus bestimmt und ist von der Energie der eingestrahelten Elektronen unabhängig. Dadurch hat jedes Element seine charakteristische Auger-Elektronen-Energie. Da die Auger-Elektronen mit einer Energie von ein paar hundert eV im Festkörper nur geringe freie Weglängen besitzen (3-5 Atomlagen), ist die AES sehr oberflächenempfindlich und AES ist die Methode der Wahl für eine elementspezifische Oberflächenanalyse. Da der Untergrund durch inelastisch gestreute Primärelektronen und Auger-Elektronen sehr hoch ist, werden die Signale differenziert dargestellt. Die Signalhöhe wird als Differenz zwischen dem Maximum und Minimum des differenzierten Signals angegeben (Auger peak-to-peak

height, APPH). Ein Vergleich dieser Signalhöhen zwischen Spektren die in unterschiedlichen Anlagen aufgenommen wurden (unterschiedliche Messparameter, unterschiedliche Analysatoren), ist nicht möglich. Zur quantitativen Analyse der Filme vergleicht man daher die Auger-Linien (APPH-Werte) zweier Elemente [56]. In unseren Experimenten werden die Cu Auger-Linie bei 920 eV und die Fe Auger-Linie bei 651 eV verglichen. Der APPH-Wert dieser Linie ist im Vergleich zur Fe-Linie bei 703 eV etwa 5-10% niedriger. In der Berechnung (siehe [57]) der Fe-Schichtdicke wurde der Wert der Fe Auger-Linie bei 703 eV verwendet¹. Die so ermittelte Werte für die Schichtdicke der Fe Filme stimmt mit den aus STM Bildern bestimmten Bedeckungen auf +/- 0.2 ML überein. Größere Genauigkeit ist nicht von Nöten, da bei Lage-für-Lage aufwachsenden Systemen die genauere Bestimmung der aufgetragenen Menge im STM möglich ist, sobald die ungefähre Schichtdicke bekannt ist.

Der experimentelle Aufbau besteht aus einer Elektronenkanone und einem Halbkugelanalysator. Der Winkel zwischen dem Analysator und der Flächennormalen der Probe beträgt ca. 30°. Die Manipulatorstellung bei AES war: $x = 10.5$, $y = 24$, $z = 148$, $\varphi = 45^\circ$. Die Primär-Elektronen haben eine Energie von 3 keV, die Messungen erfolgten im $\Delta E/E = \text{const.}$ Modus des Analysators mit einem Verzögerungsfaktor von $b = 3$. Da die Auger-Spektren teils große Abweichungen von Standard-Spektren im Bereich niedriger Energien zeigten, wurde versucht das Erdmagnetfeld (ev. auch lokale Magnetfelder) durch eine senkrecht über dem Manipulatorflansch positionierte Magnetspule zu kompensieren. Das gelang nur teilweise. Typische Werte, mit der die Spule betrieben wurde, sind: 1.9 V und 0.1 A.

2.5 Low-energy Ion Scattering (LEIS) Spektroskopie

Low-energy ion scattering (LEIS) eignet sich bestens zur Untersuchung der chemischen (elementspezifischen) Zusammensetzung der obersten Lage. Besonders im

¹ Die Fe-Linie bei 703 eV wurde deshalb nicht verwendet, weil sie in einem Energiebereich liegt, in dem das differenzierte Spektrum einen Abfall zeigt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der Erzeugung von Sekundärelektronen durch das Auftreffen von Auger-Elektronen an der Wand des Halbkugelanalysators (Graphit-beschichtet) zu finden.

System Fe/Cu, wo eine Durchmischung in den ersten Lagen nachgewiesen wurde, ist diese Methode von großem experimentellem Wert.

Das Prinzip der Methode besteht darin, dass niederenergetische Ionen auf die Oberfläche eines Festkörpers geschossen werden und dort aufgrund der Stoßgesetze bestimmte Energieverluste abhängig von der Masse des gestoßenen Oberflächenatoms erleiden. Meist werden Edelgasionen wie Ar^+ , Ne^+ , He^+ mit Energien von typischerweise 1 keV verwendet. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode (praktisch trägt nur die erste Lage zum Signal bei) wird durch die Bildung von sogenannten Schattenkegeln hinter einem streuenden Oberflächenatom und durch die hohe Neutralisationsrate in den Festkörper hineingestreuter Ionen bewirkt. Die beste Massenauflösung (die Massen für Fe = 55.85 amu und Cu = 63.55 amu liegen nahe beieinander) erreicht man für große Streuwinkel und ein annähernd gleiches Massenverhältnis von gestreutem Atom zum streuenden Oberflächenatom. Um einen Kompromiss zwischen ausreichender Massenauflösung zur Trennung von Fe und Cu, genug Signal und geringer Veränderung der Oberfläche durch Zerstäuben mit den energiereichen Ionen zu erreichen, wurden Ne-Ionen mit 1 keV gewählt. Es wurde die Ionenkanone, die sonst zum Zerstäuben mit Argon-Beschuss verwendet wird, diesmal mit Ne Gas benützt. Das Gas wurde bis zu einem Druck von $8.0 \cdot 10^{-9}$ mbar in die Kammer eingelassen. Der Target-Strom betrug ca. 1.6 nA/mm^2 , der Ionenstrahl wurde über eine Fläche von ca. $6 \times 6 \text{ mm}^2$ gerastert. Die Manipulatoreinstellungen waren: $x = 12.5$, $y = 24$, $z = 146$, $\varphi = 37.5^\circ$. Der Halbkugel-Analysator wurde im Modus $\Delta E = \text{const.}$ mit einer Transmissionsenergie von $E_0 = 190 \text{ eV}$ betrieben, um ein möglichst großes Signal zu erhalten.

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit dem Programm FitA (am Server eaps3.iap.tuwien.ac.at zu finden). Dieses Programm vergleicht ein Spektrum mit zwei Standardspektren und ermittelt den Anteil des jeweiligen Elements in der Oberfläche. Für das Cu-Standardspektrum wurde einerseits die gereinigte Cu(111) Probe für die Fe Filme auf Cu(111) und Cu(100) verwendet. Da kein Fe-Einkristall zur Verfügung stand, wurde als Fe Standard ein Fe Film auf Cu(100) mit einer Bedeckung von ca. 10 ML (noch Lagenwachstum) aufgenommen, wobei im Programm die unterschiedliche Oberflächendichte (Atome pro Fläche) berücksichtigt wurde. Fe Filme auf Cu(111) wachsen bei höheren Bedeckungen (Cu Durchmischung muss

ausgeschlossen sein) 3D artig auf. Durch die Rauheit dieser Filme ist das Fe Signal im LEIS Spektrum stark reduziert. Diese Spektren wurden daher nicht als Standard benützt. Auch der Versuch glatte Fe Filme auf Cr(110) zu wachsen, und damit einen Fe Standard zu erzeugen, schlug fehl, da die mittels PLD erzeugten Fe Filme auf Cr(110) 3D Wachstum zeigen. Die Auswertung der LEIS Spektren ist nicht nur durch das Fehlen von optimalen Standards beeinflusst, sondern auch wegen der Durchmischung (bzw. Abtragen) der Schichten durch die Ne Ionen. Da LEIS vor allem zur Untersuchung der frühen Stadien des Schichtwachstums verwendet wurde, wo sich noch keine geschlossenen Atomlagen ausbilden, war für die Interpretation der LEIS-Spektren auch die Bestimmung des Flächenanteils der einzelnen Lagen in den STM-Bildern notwendig. Weil das Fe Signal in den Spektren mit fortdauerndem Ionenbeschuss sinkt, wurde nur das erste (bzw. die ersten 2 Spektren) von insgesamt 5 aufgenommenen Spektren, zur Analyse verwendet. Man kann davon ausgehen, dass der tatsächliche Fe Anteil der Schicht bei dieser Vorgehensweise nur geringfügig zu klein angenommen wird. Was die Auswertung der STM Bilder betrifft, ist eine Ungenauigkeit von +/- 10% und mehr in den Flächenanteilen, aufgrund der unscharfen Inselränder (bzw. Ränder der Terrasse bei Löchern in der Schicht), möglich. Die quantitative Bestimmung der Fe und Cu Anteile in der obersten Lage weist daher durch die Summe an Fehlerquellen mögliche Fehler von mehr als 20% auf.

2.6 Rastertunnelmikroskopie; Scanning tunneling microscopy (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM) ist seit ihrer Erfindung durch Binnig und Rohrer (1981) eine der wichtigsten Methoden der Oberflächenphysik geworden. Auch diese Arbeit basiert hauptsächlich auf STM-Messungen, wobei sowohl die exakte Darstellung der Oberflächentopographie als auch die atomare Auflösung des STM und im besonderen der sogenannte „chemische“ Kontrast wertvolle Informationen über lokale Strukturen liefern, die in den Ergebnissen der über die Oberfläche mittelnden Methoden wie LEED nicht enthalten sind.

Das Prinzip von STM besteht darin, dass eine feine metallische Spitze in geringem Abstand (0.5 – 1.5 nm) über die Oberfläche einer leitenden Probe gerastert wird. Bei

diesem geringen Abstand von Spitze und Probe fließt ein Strom, der so genannte Tunnelstrom, schon bevor Spitze und Probe sich berühren (quantenmechanischer Tunneleffekt). Wird dieser Tunnelstrom, der exponentiell von der Entfernung Spitze-Probe abhängt, durch eine Regelschleife konstant gehalten (*constant current mode*), entsteht das Bild durch Abrastern der Oberfläche und simultanes Aufzeichnen des Regelsignals, also der für konstanten Strom nötigen Höhe z der Spitze. Eine vereinfachte theoretische Darstellung des Tunnelprozesses liefert das Modell von Tersoff und Hamann [58]. Die wichtigsten Ergebnisse der Tersoff-Hamann Theorie sind:

Der Tunnelstrom ist proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante,

der Tunnelstrom ist proportional zur Tunnelspannung und

der Tunnelstrom ist proportional zu $e^{-2\kappa d}$ wobei d der Abstand zwischen Spitze und

Probe ist. Es gilt $\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}$, wobei ϕ die Höhe der Potenzialbarriere ist.

Weiters folgt aus der Tersoff-Hamann Theorie, dass die Mitte der als sphärisch angenommenen Spitze im Konstantstrommodus Linien gleicher Zustandsdichte folgt. Sie bildet damit nicht die wirkliche Höhe der Atome sondern ihre elektronische Struktur ab. Das heißt, Atome die höher (heller) erscheinen, müssen nicht tatsächlich geometrisch höher liegen. So können unter bestimmten Voraussetzungen Atome unterschiedlicher Elemente durch ihre unterschiedliche elektronische Struktur im STM unterschiedlich dargestellt werden und zeigen somit einen chemischen Kontrast. Um zwischen Höhenunterschieden und chemischem Kontrast differenzieren zu können bzw. die Elemente richtig zuzuordnen zu können, müssen andere oberflächenempfindliche Methoden zur elementspezifischen Analyse (wie Rastertunnelspektroskopie und LEIS) zusätzliche Informationen liefern.

Für atomar aufgelöste Messungen auf dem untersuchten System müssen sehr kleine Tunnelspannungen und damit sehr kleine Spitze-Probe Abstände angewandt werden. Unter diesen Bedingungen gilt die Tersoff-Hamann Theorie nicht mehr und die Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Zuständen von Spitze und Probe, sowie mechanische Kräfte, die zu Verformungen führen, gewinnen an Bedeutung.

Rastertunnelspektroskopie

Die Rastertunnelspektroskopie (engl. scanning tunneling spectroscopy, STS) dient zur Untersuchung der lokalen elektronischen Struktur der Oberfläche, die einerseits von den verschiedenen atomaren Spezies, andererseits von der lokalen chemischen Umgebung abhängt. Meist wird bei STS Messungen $I(U)$ bei fester Distanz zwischen Spitze und Probe gemessen. Da die interessierende Zustandsdichte der Probe im Integranden des Tunnelstroms steht, betrachtet man häufig die differentielle Leitfähigkeit dI/dU [59, 60]. Diese ist bei kleinen Tunnelspannungen in erster Näherung nur proportional zur Zustandsdichte der Spitze und der Probe. Bei größeren negativen Spitzenspannungen tragen vor allem die unbesetzten Probenzustände zur Änderung des Tunnelstroms bei, da die Tunnelwahrscheinlichkeit energieabhängig ist, d.h. Elektronen höherer Energie haben eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit [61]. Trotzdem ist der Einfluss der Spitze auf die Spektren nicht vernachlässigbar. Die Reproduzierbarkeit der Spektren muss daher mit unterschiedlichen Spitzen überprüft werden.

In der Praxis wurde der Tunnelstrom meist zwischen -1.5 und $+1.5$ V aufgezeichnet. Wird in einem Raster (jeder 5 Bildpunkt der Topographie-Aufnahme) an jedem Punkt ein $I(U)$ Spektrum aufgenommen, erhält man ein Bild der Zustandsdichte der Oberfläche bei verschiedenen Spannungen. Vergleicht man die Spektren bei bestimmten Stromwerten, bei denen sich zwei Elemente stark unterscheiden (z.B. unterschiedliche Oberflächenzustände) mit Standard-Spektren von reinen Elementen, erhält man eine chemische Karte der Oberfläche.

Das Rastertunnelmikroskop

Bei dem verwendeten Tieftemperatur-STM (engl. low temperature STM, LT-STM) handelt es sich um ein Gerät der Fa. Omicron, bei dem einige Modifikationen zur Verbesserung der Abbildungsqualität nachträglich durchgeführt wurden. Das STM ist umgeben von zwei Kryostaten und kann durch thermischen Kontakt mit diesen nahezu auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (85 K, lt. Anzeige des Dioden-Temperatur-Monitors) oder flüssigem Helium gebracht werden. Zwei vergoldete, verschiebbare Strahlungsschilde, die auch thermischen Kontakt mit den Kryostaten haben, verhindern ein Aufwärmen des STM, denn nur bei möglichst konstanter Temperatur kann die

thermische Drift durch ungleichmäßige Wärmeausdehnung verhindert werden. Die Messungen in dieser Arbeit wurden alle bei Stickstoff-Temperatur durchgeführt.

Die STM-Spitze wird aus einem Wolfram-Draht durch Ätzen in einem dünnen Flüssigkeitsfilm aus KOH-Lauge hergestellt. Vor der ersten Verwendung der Spitze wird diese etwa 20-30 min lang mit 3 kV Argon Ionen zerstäubt, ebenso nach längerem Gebrauch oder Belüften der Anlage. Während der Messungen kann die Spitze durch langsames Hochfahren der Tunnelspannung bis zum Maximalwert von 10V oder durch einen Spannungsstoß (plötzliches Umschalten der Spannung von 1 auf 10V) „gereinigt“ werden. Diese Maßnahmen sollen zum Abwerfen von Material der Spitze oder von der Probe aufgesammeltem Material führen und eine für die Messung optimale Spitzenform bewirken. Für die Messungen wurden meist Werte für die Tunnelspannung bzw. Tunnelstrom von ca. -1 V und 1 mA für topographische Aufnahmen größer als 50x50 nm² verwendet. Um atomare Auflösung zu erreichen muss die Spitze sehr nahe zur Probe gebracht werden d.h. Spannungen von unter -1 mV sind typisch. Weitere Voraussetzungen für atomare Auflösung sind Schwingungsamplituden kleiner 10 pm und ein möglichst ebene Bereiche von ausreichender Größe, ohne Stufenkanten, Inseln und Löcher. So war atomare Auflösung auf den unebenen mit vielen kleinen Inseln bedeckten Fe-Schichten auf Cu(111) nur selten zu erreichen.

3. Wachstum ultradünner Fe Filme auf Cu(111)

Wie schon in der Einleitung erwähnt, zeichnen sich Fe Filme auf Cu(111) nicht nur durch vielfältige magnetische Eigenschaften sondern auch durch ein komplexes Wachstum aus, insbesondere durch große topographische Unterschiede zwischen thermisch aufgewachsenen und durch PLD erzeugten Filmen [20]. Im Folgenden soll durch eine Analyse des Filmwachstums, der Struktur und der Zusammensetzung der Filme die Grundlage für ein besseres Verständnis dieser Unterschiede und ihrer Ursachen geschaffen werden.

3.1 Thermische Deposition von Fe Filmen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur ein Fe Film mit thermischer Deposition (TD) präpariert, um einen direkten Vergleich bei den selben Versuchsbedingungen (Probenzustand und -präparation, Restgaseinfluß, Anlagenbedingte Faktoren), die auch für die Präparation und Analyse der PLD Filme gelten, zu erhalten, und um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse früherer Arbeiten über thermisch deponierte Fe Filme auf Cu(111) [62] zu bestätigen. Um ein besseres Verständnis für, und einen Gesamtüberblick über das Wachstum dieser Filme zu bekommen und damit eine Gegenüberstellung von TD Filmen und PLD Filmen erst zu ermöglichen, soll in diesem Abschnitt der momentane Wissensstand über TD Filme von Fe auf Cu(111) kurz zusammengefasst und durch eigene Ergebnisse ergänzt werden.

Im Gegensatz zur Annahme früher Untersuchungen mit über die Oberfläche mittelnden Methode wie Elektronenbeugung (LEED), die pseudomorphes Lagenwachstum der Filme postulierten [63], konnten STM Analysen eindeutig ein Inselwachstum belegen [64, 65]. Während bei tiefen Substrattemperaturen von 80 K ausschließlich Inseln mit bcc(110) Struktur und unbestimmter Orientierung vorkommen [66], ist bei 130 K schon ein zweiter Inseltypus mit fcc(111) Struktur vorhanden, wobei die bcc(110) Inseln aber dominieren [67, 62].

Unser Experiment wurde bei einer Substrattemperatur von 195 K \pm 2 K, einer Rate von 0.3 ML/min ($10 \text{ nA } I_{\text{Flux}}$, I_{Flux} ist der gemessene Ionenstrom) mit 1 kV Hochspannung und 1.5 kV Gegenspannung bei einem Restgasdruck von 6×10^{-11} mbar

durchgeführt. In den LT-STM Bildern (Abb. 3.1) erkennt man das Vorhandensein von flachen, zwei Lagern hohen Inseln und dreidimensionalen (3D), pyramidenähnlichen, meist kleineren Inseln.

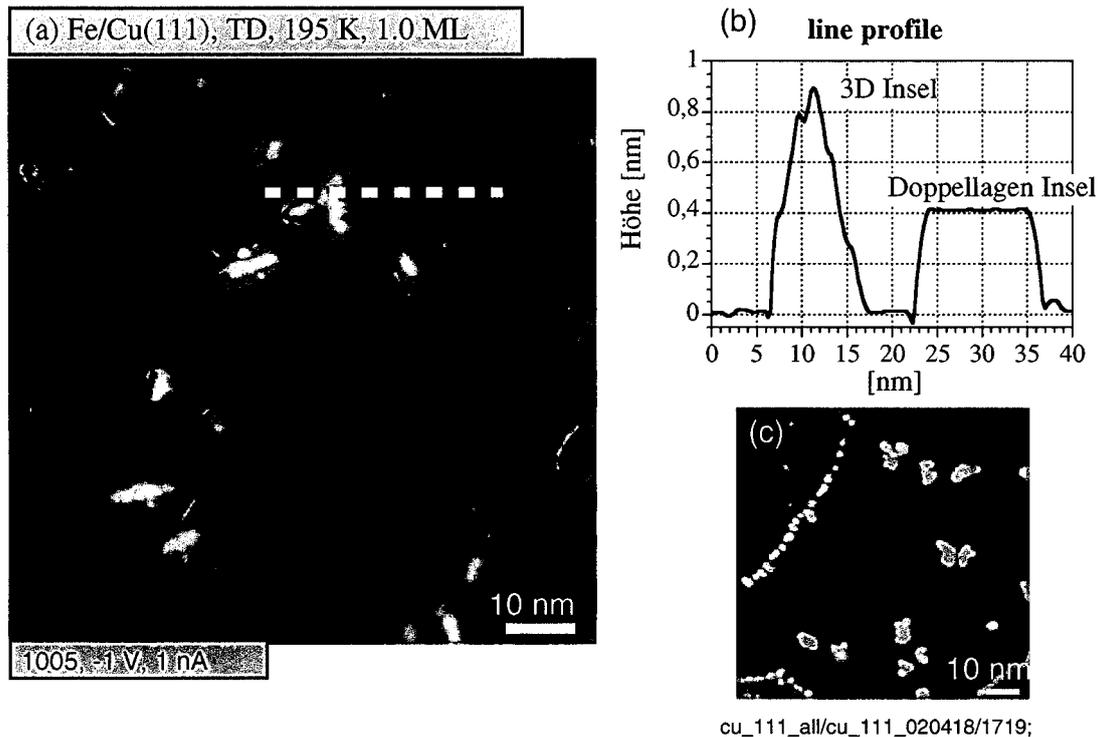


Abbildung 3.1: (a) STM-Bild eines Fe Films auf Cu(111). Der Film wurde mittels thermischer Deposition erzeugt. Im STM Bild und im Höhenprofil (b) erkennt man, dass der Film aus Doppellagen-Inseln und dreidimensionalen Inseln besteht. Die Höhe einer Monolage (ML) ist ca. 0.2 nm. (c) STM Bild eines Sub-Monolagen TD-Films. Der Film wurde bei 130 K präpariert. Bedeckung: 0.05 ML.

Während die Struktur der 3D Inseln aus LEED- und *x-ray photoelectron forward scattering*-Messungen bei RT als bcc (110) in der Kurdjumov-Sachs Orientierung [68] bestimmt wurde [63, 66, 69] sind die flachen zweilagigen Inseln der Grund für den gemessenen fcc(111) Anteil der Filme.

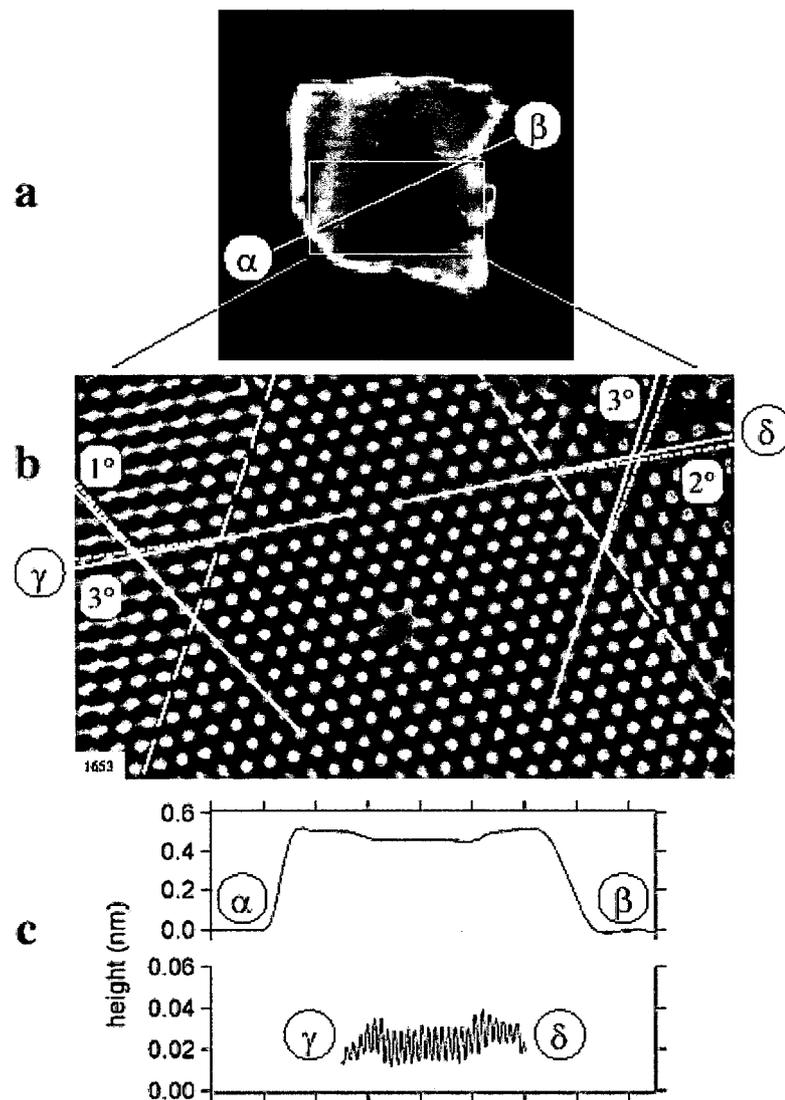


Abbildung 3.2: Struktur einer Doppellagen-Insel. a) STM Bild der Insel, mit dunklem Zentrum und hellerem Rand. b) Atomar aufgelöstes STM Bild. Es zeigt die fcc Struktur der dunkleren Phase und die verzerrte bcc-artige Struktur am Rand mit den Winkeln zwischen den Strukturen. c) Höhenprofile zwischen den Punkten α und β in Bild a) bzw. γ und δ in Bild b). Abbildung aus [65].

Bei einer genaueren Analyse dieser Doppellagen-Inseln (engl. bilayer islands), erzeugt bei Substrattemperaturen von ca. 200 K, zeigen diese in den STM Bildern einen dunkleren Bereich in der Mitte, umgeben von einem helleren Randbereich (Abb. 3.2) [65]. Atomar aufgelöste Bilder ermöglichten die Bestimmung der dunklen Phase als

fcc(111), während die helle Phase, die Winkeländerungen zwischen 1° und 4° bezüglich der fcc Phase aufweist, bcc-ähnliche Struktur besitzt. Die Zuordnung dieser Phase zur bcc-Struktur ist nicht zuletzt durch ihre unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften wie chemische Reaktivität, unterschiedliches Spektroskopiesignal bei STS, unterschiedliche Höhe im STM Bild, begründet [65]. Das Filmwachstum beginnt nach den STM Analysen mit kleinen Inseln mit bcc Struktur und spaltet bei höheren Bedeckungen auf in Inseln, die die bcc Struktur beibehalten und dreidimensional weiterwachsen und Doppellagen-Inseln, die eine fcc Struktur im Zentrum zeigen.

Geht man zur Präparation der Filme bei RT über, sind einige neue Aspekte zu berücksichtigen. Bei RT Filmen verringert sich der Anteil an 3D Inseln geringfügig und die Inselgröße (vor allem der Doppellagen Inseln) steigt, d.h. die Inseldichte sinkt. Die Doppellageninseln zeigen verstärkt eine sechseckige Form, mit geraden Kanten entlang der $\langle 1-10 \rangle$ Richtungen des Kupfersubstrats [62]. Beides, geringere Inseldichte und geometrische Form der Inseln sind direkt mit der erhöhten Mobilität der Fe Atome bei höheren Substrattemperaturen zu erklären. Eine Folge der Mobilität der Fe Atome ist auch die Dekoration der Stufenkanten mit zwei (und mehr) Lagen hohen Inseln (auch schon bei tieferen Temperaturen wie 200 K). Ein wichtiger Faktor bei der Untersuchung von Fe Schichten bei RT und höheren Substrattemperaturen ist die Diffusion von Cu vom Substrat auf die Eiseninseln [62]. Da diese Diffusion ein langsamer Prozess ist, findet sie zum Großteil nach dem Beschichtungsvorgang statt, beeinträchtigt aber die Analyse der Fe Filme und beeinflusst teilweise auch die physikalischen Eigenschaften des Films. Weitere Vorgänge, die bei RT (aber nicht bei Temperaturen unter 250 K) auftreten, sind die Bildung von Löchern im Cu Substrat hinter den dekorierten Stufenkanten [62, 64] und eine Durchmischung von Fe und Cu bei schmalen, an die Stufenkante angelagerten Doppellagen-Inseln. Aus Experimenten wurde geschlossen, dass diese Durchmischung während des Filmwachstums erfolgt [65].

Bei höherer Bedeckung beginnen die Inseln zusammenzuwachsen und es kommt zu Lagenwachstum auf den Inseln, die Filme sind aber bis zu einer Bedeckung von 4-5 ML nicht geschlossen und zeigen Löcher die bis zum Substrat reichen [62, 64]. Bei höheren Bedeckungen erfolgt ein Übergang zu 3D Wachstum mit bcc(110) Struktur. Der Beginn dieses Übergangs wird je nach Messmethode und wohl auch wegen etwas unter-

schiedlicher Versuchsbedingungen beim Filmwachstum (Oberflächenpräparation der Probe, Substrattemperatur, Beschichtungsrate, Hintergrunddruck) von den Autoren unterschiedlich angegeben. Während Shen et. al. [70] (allerdings auf gestuftem Cu Substrat) und Theobald et. al. [67] den fcc-zu-bcc Übergang bei einer Bedeckung von 2-3 ML beobachten, finden Kief und Egelhoff [66] den Übergang zwischen 2 und 6 ML und Tian et. al. [63] bcc-Wachstum ab 5 ML.

3.2 PLD-Fe-Filme auf Cu(111)

Schon in früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass PLD Filme von Fe auf Cu(111) ein stark verbessertes Lagenwachstum aufweisen [71, 20]. Über die Ursachen für dieses im Vergleich zu TD Filmen deutlich abweichende Wachstum konnte hingegen nur spekuliert werden. In Frage kommen die schon in Kapitel 1 besprochenen wesentlichen Unterschiede zwischen den Depositionsmethoden: die sehr hohe momentane Depositionsrate und die deutlich höheren Teilchenenergien bei PLD. Eine Antwort auf diese fundamentale Frage, die nicht nur für die Beschichtungsmethode PLD sondern auch für „Sputter-Deposition“, die einige Gemeinsamkeiten, wie die hohen Energien der auftreffenden Teilchen, zu PLD aufweist, von großer Bedeutung ist, konnte bisher nicht gegeben werden.

Wir konnten zeigen, dass sich abhängig von unterschiedlichen Versuchsbedingungen zwei deutlich unterschiedliche Wachstumsmoden der Filme ergeben. Neben dem schon beobachteten Lagenwachstum [20] konnte mit PLD auch ein den thermisch deponierten Filmen ähnlicher Wachstumsmodus erzeugt werden. Damit ergeben sich neue Erkenntnisse, die Ursachen für das verbesserte Lagenwachstum betreffend. Da die Unterschiede zwischen diesen zwei Wachstumsmoden am besten bei Bedeckungen von 1 ML zu erkennen sind, sollen diese Filme vorangestellt werden und die Versuchsbedingungen, die zu dem geänderten Wachstum führen, auch hier besprochen werden.

3.2.1 Unterschiedliche Wachstumsmoden der PLD-Filme

Änderung des Wachstums bei unveränderter Laserfokusgröße

Bei einer Wellenlänge der Laserstrahlen von 532 nm (10 ns Pulslänge, 10 Hz Frequenz) und einer Energiedichte oder Fluenz, die ausreichend hoch über dem

Schwellwert für die Ablation liegt (in unseren Experimenten ca. über 0.4 J/cm^2) wachsen die Fe-Filme bei 200 K Substrattemperatur Lage für Lage (bis zu einer Bedeckung von etwa 3 ML). Die Substrattemperatur wurde so gewählt, dass ein Diffundieren von Cu über die Fe Filme ausgeschlossen ist, und die Filme mit magnetischen Messungen auf PLD-Fe-Filmen auf Cu(111) [20] vergleichbar sind. Der Film in Abbildung 3.3 wurde mit einem Fokus des Laserstrahles am Fe-Target von 5 mm Durchmesser (im weiteren auch Laserspot genannt) und einer Energiedichte von 0.49 J/cm^2 bei $195 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$ erzeugt. Im STM-Bild und dem dazugehörigen Linienprofil (Abb. 3.3) ist zu sehen, dass der Film Lagenwachstum zeigt, das Lagenwachstum aber nicht perfekt ist (nur bedingt vergleichbar mit dem beinahe idealen Lagenwachstum von Fe auf Cu(100)). Obwohl die erste Lage noch nicht geschlossen ist, existieren schon viele Inseln in der zweiten Lage. Aus der Untersuchung mehrerer Filme mit Bedeckungen nahe einer ML, die unter gleichen Bedingungen erzeugt wurden, erhält man für den Flächenanteil der ersten Lage an der Gesamtfläche bei 1 ML Gesamtbedeckung im Durchschnitt 65%, für den Flächenanteil der Inseln 15% und für den des Substrats 20%. Erniedrigt man die Energie des Lasers bei gleichem Laserfokus (Durchmesser 5 mm, unveränderte Linsenstellungen) und damit die Energiedichte um ca. 10% von 0.49 J/cm^2 auf 0.44 J/cm^2 , ändert sich die Charakteristik des Films. Es findet kein Lagenwachstum mehr statt. Der Film besteht aus 2 Lagen hohen Inseln, die zumindest in diesem Punkt mit den Doppellagen-Inseln in den TD-Filmen vergleichbar sind. Der Film zeigt nur einen geringen Anteil an unbedeckter erster Lage (ca. 20% der Gesamtfläche), was unter Berücksichtigung der weiteren Ergebnisse auf die geringen Unterschiede in den experimentellen Parametern bei diesem Versuch zurückzuführen ist. Durch die Änderung der Energiedichte von ca. 10% ändern sich aber auch andere Versuchsbedingungen wie die Depositionsrate von 0.25 ML/min auf 0.65 ML/min und der Druck von $3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ auf $4.5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$.

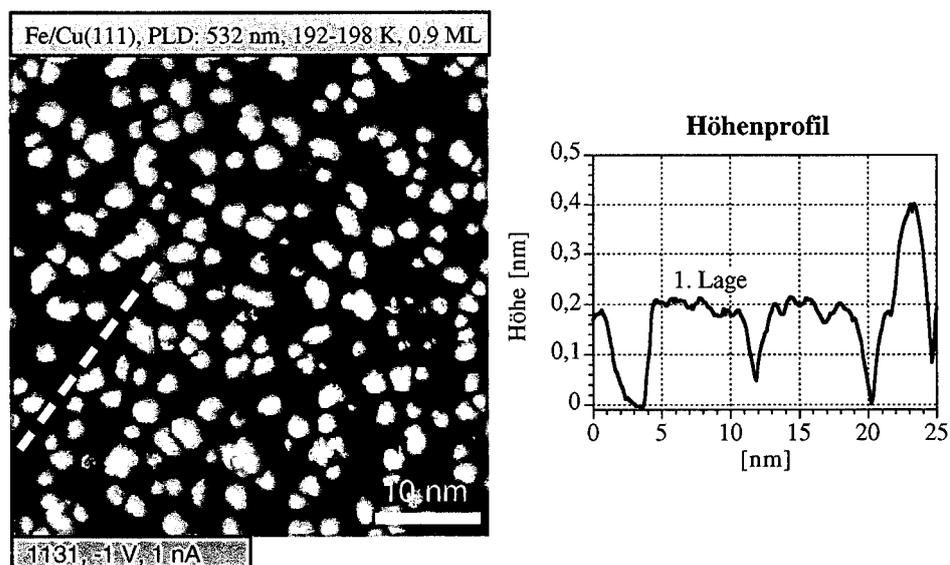


Abb. 3.3: STM-Bild von Fe/Cu(111), mit PLD bei mittelhoher Fluenz. Der Film zeigt Lagenwachstum. Der PLD-Film wurde mit dem selben Laserspot-Durchmesser (5 mm) wie der Film in Abb. 3.4 erzeugt. Werte bei Deposition ($\lambda = 532$ nm, Fluenz: 0.49 J/cm², Rate: 0.6 ML/min, T: 195 +/- 3 K, $p = 4.5 \times 10^{-10}$ mbar)

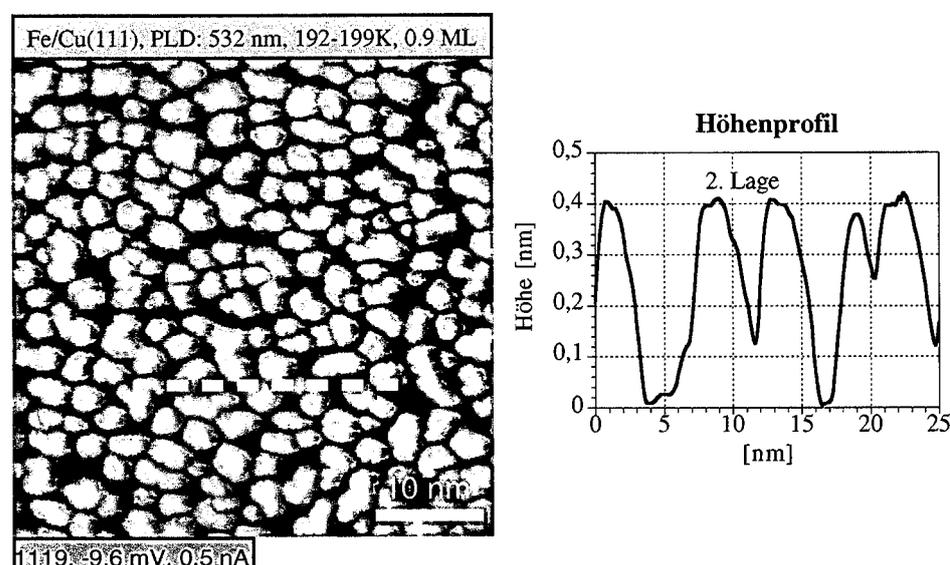


Abb. 3.4: STM-Bild von Fe/Cu(111) bei niedriger Fluenz (0.44 J/cm²). Der Film weist Doppellagen-Wachstum auf. Der PLD-Film wurde mit dem selben Spot (Spotdurchmesser: 5mm) wie in Abb. 3.3 erzeugt. Werte bei Deposition: $\lambda = 532$ nm, Fluenz: 0.44 J/cm², Rate: 0.25 ML/min, T: 195 +/- 3 K, $p = 3 \times 10^{-10}$ mbar.

Bei noch größeren Energiedichte steigt die Raten und der Druckunterschied während der Deposition rasch an. Das bedeutet, dass neben einer Veränderung der Energiedichte des Lasers auch andere Parameter einen Einfluss auf die Änderung des Filmwachstums haben könnten. Um den Grund für das stark veränderte Wachstum zu bestimmen, muss aber die Abhängigkeit der Versuchsparameter voneinander so weit als möglich eliminiert werden.

Änderung des Wachstums bei unterschiedlichen Laserfokusgrößen

Um das zu erreichen, wurden Filme mit unterschiedlich großen Laserspots erzeugt und die Laserenergie so variiert, dass eine in beiden Fällen vergleichbare Depositionsrate erhalten wurde. Das bedeutet natürlich eine viel größere Laserenergie bei großen Spotdurchmessern als bei kleinen, um über die Ablationsschwelle zu kommen und eine Depositionsrate zwischen 0.1 ML/min und 1 ML/min zu erhalten. Das ist auch der Grund, warum diese Versuche nur bei 532 nm durchgeführt wurden. Bei 355 nm und 266 nm ist die Leistung des verwendeten Lasers zu gering um bei großen Laserspots (> 8 mm Durchmesser) die Ablationsschwelle zu erreichen. Bei Spots mit kleineren Durchmessern war es aber, da die Energiedichteunterschiede zwischen den unterschiedlichen Wachstumsmoden sehr gering sind, nicht möglich eine geeignete, niedrige Energie einzustellen, die ein Doppellagen-Wachstum bewirkt. Es konnte also nicht überprüft werden, ob Doppellagen-Wachstum auch bei diesen Wellenlängen prinzipiell möglich ist.

In den Versuchen ist zu beobachten, dass mit großen Laserspots (> 8 mm Durchmesser) Doppellagenwachstum verursacht wird, mit kleinen Laserspots dagegen ein, wenn auch unvollkommenes, Lagenwachstum erzielt wird. In Abb. 3.5 sieht man einen Film, der mit einem kleinen Laserspot, Fokussdurchmesser von 5.5 mm, und einer kleinen Depositionsrate von 0.1 ML/min gewachsen wurde. Der Film zeigt Lagenwachstum mit einer typischen Lagenverteilung.

Zum Vergleich zeigt die Abb. 3.6 einen Doppellagen-Film, der mit einem großen Laserspot (Durchmesser: 8.8 mm) präpariert wurde. Trotz der höheren Beschichtungsrate zeigt der Film fast ausschließlich Doppellagen. Die Abhängigkeit von der Beschichtungsrate steht im Gegensatz zu dem Zusammenhang bei identischer

Spotgröße. Es konnte Lagenwachstum auch mit Raten von kleiner 0.1 ML/min, Doppellagenwachstum dagegen auch mit 0.5 ML/min erreicht werden. Das beweist, dass die zwei verschiedenen Wachstumsarten nicht von der Depositionsrate abhängen.

Auch das Restgas hat bei diesen niedrigen Drücken keinen Einfluss auf das Wachstum. Der Restgasdruck während der Erzeugung der Filme mit unterschiedlichem Wachstumsmodus in den Abbildungen 3.5 und 3.6 war fast identisch. Außerdem konnte Doppellagenwachstum auch bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-10}$ mbar, Lagenwachstum auch bei Drücken von $2.5 \cdot 10^{-10}$ mbar beobachtet werden. Bei gleicher Depositionsrate ist der Hintergrunddruck bei großen Laserspots deutlich geringer und steigt in beiden Fällen mit zunehmender Laserenergie.

Ein Vergleich der Energiedichte bei unterschiedlichen Spotgrößen ist aufgrund der großen Fehler in der Bestimmung der Energiedichte nicht direkt möglich. Die Gründe hierfür wurden im Kapitel 2.2.3 diskutiert. Erschwerend kommt hinzu, dass schon kleine Änderungen der Energiedichte oder Fluenz den Wachstumsmodus ändern können, wie im Experiment mit der gleichen Fokusgröße gezeigt wurde. Trotzdem gibt es Hinweise darauf, dass kleinere Laserspots, die zu Lagenwachstum führen, auch eine höhere Energiedichte haben. Zum einen ist der Hintergrunddruck bei kleinen Spots (und ähnlicher Depositionsrate) deutlich höher und steigt mit der Laserenergie rasch an. Da dieser Hintergrunddruck, der zum Großteil aus Wasserstoff besteht, wahrscheinlich durch elektronenstimulierte Desorption von den Kammerwänden verursacht wird, bedeutet dies eine höhere Elektronen- und damit Ionenzahl im Plasma, verursacht durch eine höhere Energiedichte des Laserstrahls am Target. Zum anderen sollte bei größerer Fläche, auf der Ablation stattfindet und gleicher Rate die Energiedichte natürlich kleiner sein.

Beide Versuche zusammen führen zu dem Ergebnis, dass nur die Änderung der Energiedichte des Laserfokus am Target die Ursache für die Änderung des Filmwachstums sein kann.

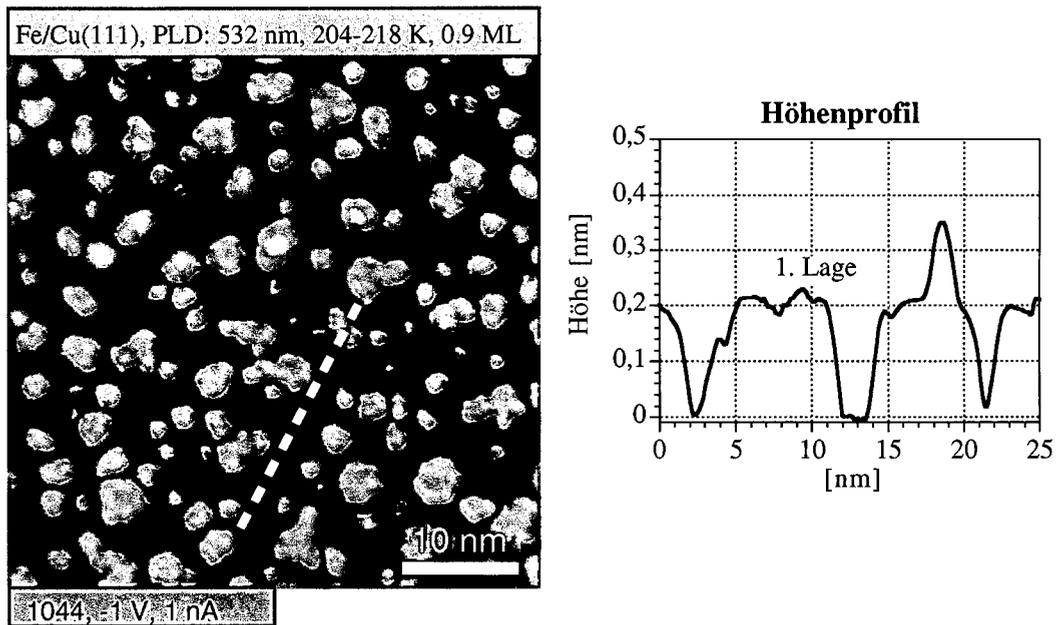


Abb. 3.5: Lagenwachstum. Laserablation mit kleinem Spot (Durchmesser: ca. 5.5 mm, Energiedichte: ca. 0.4 J/cm^2). Bedeckung: 0.9 ML, $\lambda = 532 \text{ nm}$, Rate: 0.1 ML/min, $T: 204\text{-}218 \text{ K}$, $p: 3\text{-}4 \times 10^{-10} \text{ mbar}$

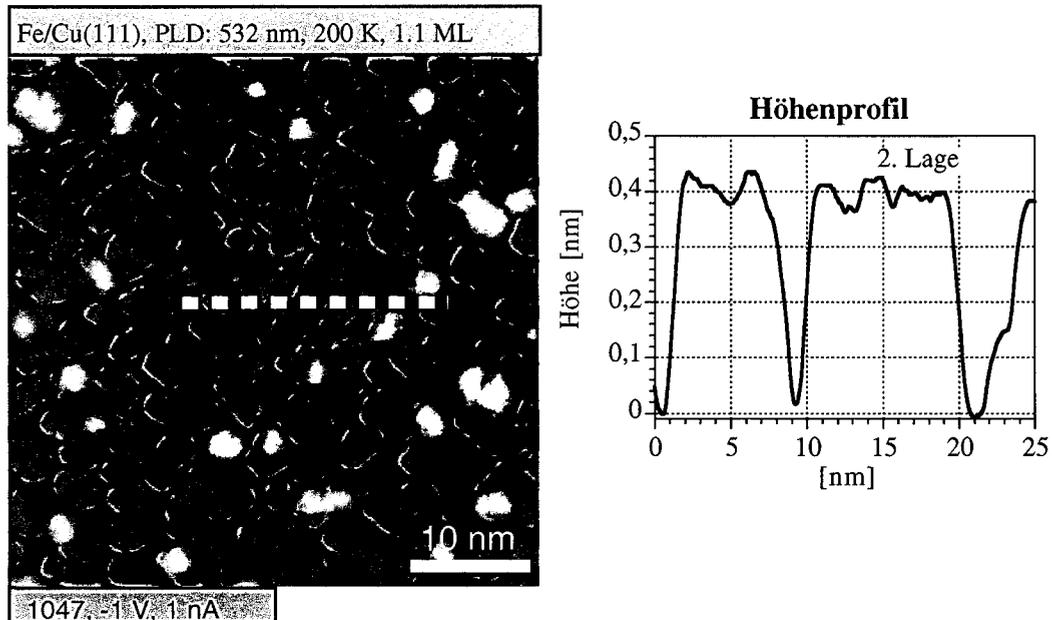


Abb. 3.6: Doppellagenwachstum. Laserablation mit großem Spot (Durchmesser: 8.8 mm, Energiedichte: ca. $0.3\text{-}0.4 \text{ J/cm}^2$). Bedeckung: 1.1 ML, $\lambda = 532 \text{ nm}$, Rate: 0.35 ML/min, $T: 200 \text{ K}$, $p: 3 \times 10^{-10} \text{ mbar}$

Nachdem die Existenz von zwei verschiedenen Wachstumsmoden gezeigt und der Zusammenhang mit der Laserfokusgröße (Energiedichte) nachgewiesen wurde, sollen die beiden Wachstumsarten bei verschiedenen Schichtdicken genauer untersucht werden.

3.2.2 PLD-Submonolagenfilme

Lagenwachstum

Betrachtet man die STM Bilder von Fe-Filmen mit geringer Bedeckung (im Bereich von 0.05-0.2 ML), die bei tiefen Temperaturen von etwa 200 K und darunter aufgebracht wurden, fällt zuallererst die hohe Inseldichte auf. Dies gilt insbesondere für die Schichten, die Lagenwachstum zeigen. Bei den PLD Filmen mit ca. 0.1 ML Bedeckung werden Inseldichten von etwa 3-5 Inseln/100 nm² bei 200 K Substrattemperatur und etwas höhere Dichten von 8-10 Inseln/100 nm² bei 120-130 K beobachtet. Bei höheren Bedeckungen von 0.2 ML bei 200 K steigt die Inseldichte auf 7-8 /100 nm². Die Inselgrößen reichen von nahezu unverändert 0.25 nm² am unteren Ende der Größenskala bis 10 nm² bei 200 K und bis zu etwas kleineren Inseln von 3-5 nm² bei tieferen Substrattemperaturen von 120-130 K. Die Inselgrößenverteilung zeigt bei diesen Filmen eine sehr große Zahl an kleinen Inseln und einen Abfall der Inselzahl mit der Größe (siehe Abb. 3.7). Dieser Verlauf unterscheidet sich völlig von der von Amar and Family [42] angegebenen Größenverteilungs-Skalierungsfunktion (Vergleiche Abb. 3.8) für homogenes epitaktisches Wachstum (bei $i = 1$, d.h., dass ein Keim bestehend aus zwei Atomen stabil ist). Die Inseldichte bei TD ist im Vergleich wesentlich niedriger: 0.05 ML bei 130 K: 0.4 pro 100 nm² [siehe Abb. 3.1(c)].

Die bei RT deponierten Submonolagenfilme zeigen eine deutliche Änderung der Inselgrößen, wobei die Größe und Anzahl der kleineren Inseln und damit auch die gesamte Inseldichte mit etwa 4 pro 100 nm² bei 0.1 ML mit den 200 K Schichten vergleichbar bleibt (zum Vergleich: die Inseldichte von TD Filmen, bei RT, beträgt: <1 pro 100 nm² für 0.5 ML [62]). Es entstehen aber einige wesentlich größere einlagige Inseln mit bis zu 60 nm² und teilweise sechseckigen Formen mit geraden Kanten, sodass der Eindruck einer bimodalen Verteilung entsteht.

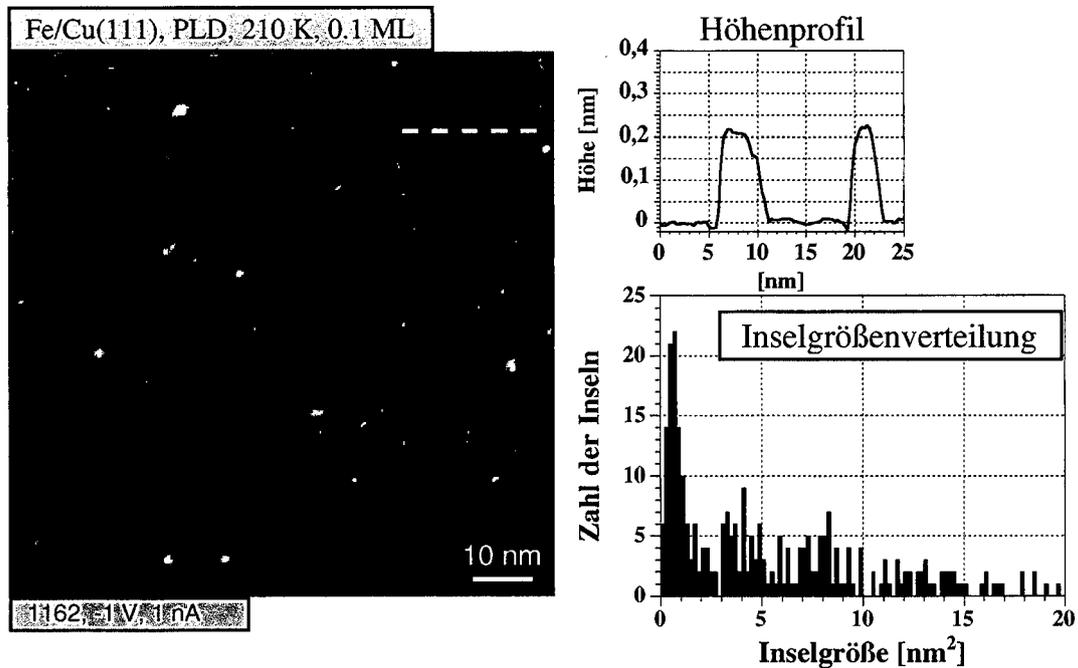


Abb. 3.7: PLD-Fe-Film mit einer Bedeckung von 0.1 ML. Der Film zeigt Lagenwachstum (siehe Höhenprofil der Inseln) und wurde mit einem kleinen Laserspot (Durchmesser: ca. 3.9 nm; $p = 9 \times 10^{-10}$ mbar) erzeugt. Die Inseldichte ist höher als in Doppellagenfilmen (Abb. 3.8) und die Inselgrößenverteilung zeigt eine große Anzahl an sehr kleinen Inseln. Beschichtungsrate: 0.1 ML/min.

Die Größenverteilung der kleineren Inseln ist aber ähnlich den zuvor besprochenen Verteilungen von Filmen bei niedrigeren Temperaturen.

Wenn man zum Vergleich Filme, die bei einer Probertemperatur von 120 K erzeugt wurden, etwa 30 Minuten auf RT bringt (durch Kontakt mit dem Probenregal in der STM Kammer) und danach wieder die STM Bilder (STM immer bei ca. 85 K) analysiert (Abb. 3.9), erkennt man eine deutliche Änderung der Inselgrößenverteilung. Es gibt immer noch viele kleine Inseln mit Größen von unter 3 nm^2 und „neue“ große Inseln von 10 bis zu 50 nm^2 in geringer Dichte (0.15 – 0.2 Inseln / 100 nm^2).

Der Unterschied zu den Filmen vor dem Erwärmen der Probe auf RT besteht in einer Abnahme der Bedeckung um fast die Hälfte (wobei die Fläche der Inseln aus den STM Bildern herangezogen wurde), und damit einhergehend einer Abnahme der Inseldichte um das 3-5 fache.

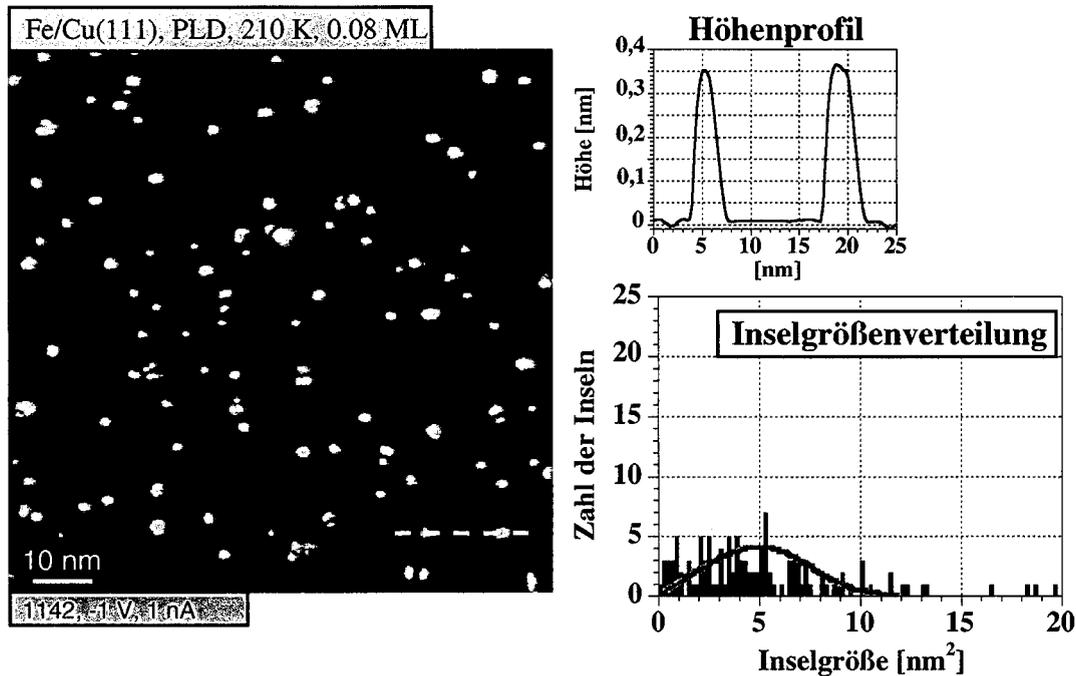


Abb. 3.8: PLD-Fe-Film mit einer Bedeckung von knapp unter 0.1 ML. Der Film zeigt Doppellagenwachstum (siehe Höhenprofil). Spotdurchmesser: 8 mm, $p = 2.5 \times 10^{-10}$ mbar. Die Inseldichte ist geringer als in Filmen mit Lagenwachstum, aber weit höher als in TD Filmen. Die Inselgrößenverteilung ist deutlich ähnlicher der Verteilung für homogenes epitaktisches Wachstum (graue Kurve) [42] als die der Lage für Lage wachsenden Filme. Beschichtungsrate: 0.15 ML/min.

Das bedeutet, dass neben einem Zusammenwachsen, vor allem der mittelgroßen Inseln zu wenigen großen immer noch einlagigen Inseln, auch die Gesamtfläche aller Inseln stark abnimmt. Das lässt nur den Schluss zu, dass viele Inseln zu den Stufenkanten gewandert sind und sich dort angelagert haben. In den Übersichts-STM Aufnahmen sind die Stufenkanten viel unregelmäßiger (Abb. 3.9), als die geraden Stufenkanten der unbedeckten Cu-Probe. Das ist ein Hinweis auf eine Anlagerung von den (im STM-Bild exakt gleich hohen) Fe-Inseln an die Stufenkanten.

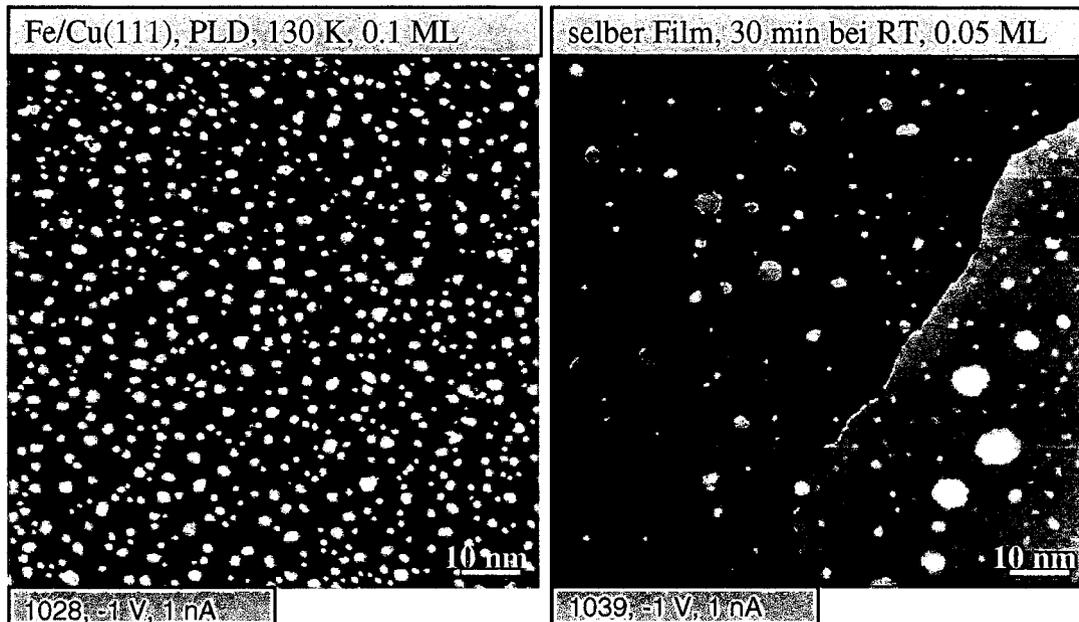


Abb. 3.9: PLD Sub-Monolagen Film gewachsen bei 130 K mit kleinem Spot (Lagenwachstum) vor und nach dem Erwärmen auf RT. $p = 3 \times 10^{-10}$ mbar. Es bilden sich einige große Inseln. Die Gesamtfläche in der ersten Lage nimmt ab.

Der Anteil an zwei Lagen hohen Inseln bzw. auf größeren Inseln aufwachsende Inseln in der zweiten Lage ist bei kleinem Laserspot und diesen geringen Bedeckungen (bis 0.2 ML) weit unter 5% .

Doppellagen-Wachstum

Bei den Filmen, die Doppellagenwachstum (engl. bilayer growth) aufweisen, ist dieser Wachstumsmodus schon bei geringen Bedeckungen zu beobachten. Filme mit einer Bedeckung von unter 0.1 ML bestehen zum Großteil aus zwei Lagen hohen Inseln sowohl bei 200 K (Abb. 3.8 und 3.10) als auch bei RT. Nur die kleinsten Inseln bis zu einer Größe von 1 nm^2 sind noch eine Lage hoch, ab einer Fläche von 2 nm^2 bestehen alle Inseln aus zwei Lagen. Die maximalen Inselgrößen bei dieser geringen Bedeckung sind etwa $10 - 20 \text{ nm}^2$, vergleichbar mit den bei 200 K aufgetragenen einlagigen Filmen mit dieser Bedeckung, die Dichte ist aber geringer mit nur 1-2 Inseln / 100 nm^2 (geringere Zahl an kleinen Inseln). Im Unterschied zu den Monolagen-Filmen sind die Inselgrößen und Dichten nur wenig von der Substrattemperatur abhängig. Auch

beim Erwärmen der Filme auf RT ändert sich die Gesamtbedeckung und die Inseldichte nur wenig, wobei aber auch hier eine geringe Abnahme der Bedeckung mit Inseln erfolgt.

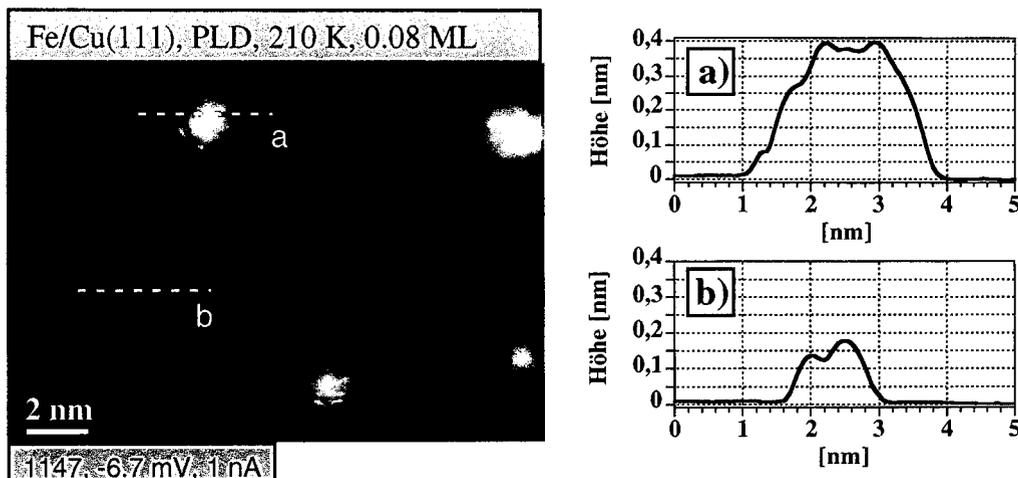


Abb. 3.10: PLD Film mit Doppellagenwachstum. Inseln mit einem Durchmesser von 2 nm und mehr wachsen zweilagig (a). Nur sehr kleine Inseln sind eine Lage hoch (b).

Die Inselgrößenverteilung weicht beträchtlich von der Inselgrößenverteilung der Monolagen Filme ab. Man erkennt hier ein klares Maximum, das je nach Bedeckung zwischen 1 nm^2 ($<0.1 \text{ ML}$) und 5 nm^2 (0.4 ML) liegt. Zu kleineren Inseln nimmt die Verteilung wieder ab. Sie ist nun der Verteilung für homogenes epitaktisches Wachstum [42] weitaus ähnlicher, zeigt aber immer noch einen zu großen Anteil von sehr kleinen Inselgrößen.

Implantation von Fe-Ionen

Versucht man bei PLD Filmen, die mit kleinem Laserspot und damit hoher Energiedichte erzeugt wurden (Lagenwachstum) atomare Auflösung am Cu Substrat zu erreichen, beobachtet man in den STM Bildern bei speziellen Tunnelbedingungen (unter 2 mV Tunnelspannung, d. h. die Spitze ist sehr nahe an der Probe) helle Punkte. Diese sitzen wie in Abb. 3.11 erkennbar auf Gitterplätzen und sind bei geringer Bedeckung meist Einzelatome [Abb. 3.11 (b)]. Bei höherer Bedeckung und Beschichtung bei RT sind auch zahlreiche Dimere oder Cluster anzutreffen.

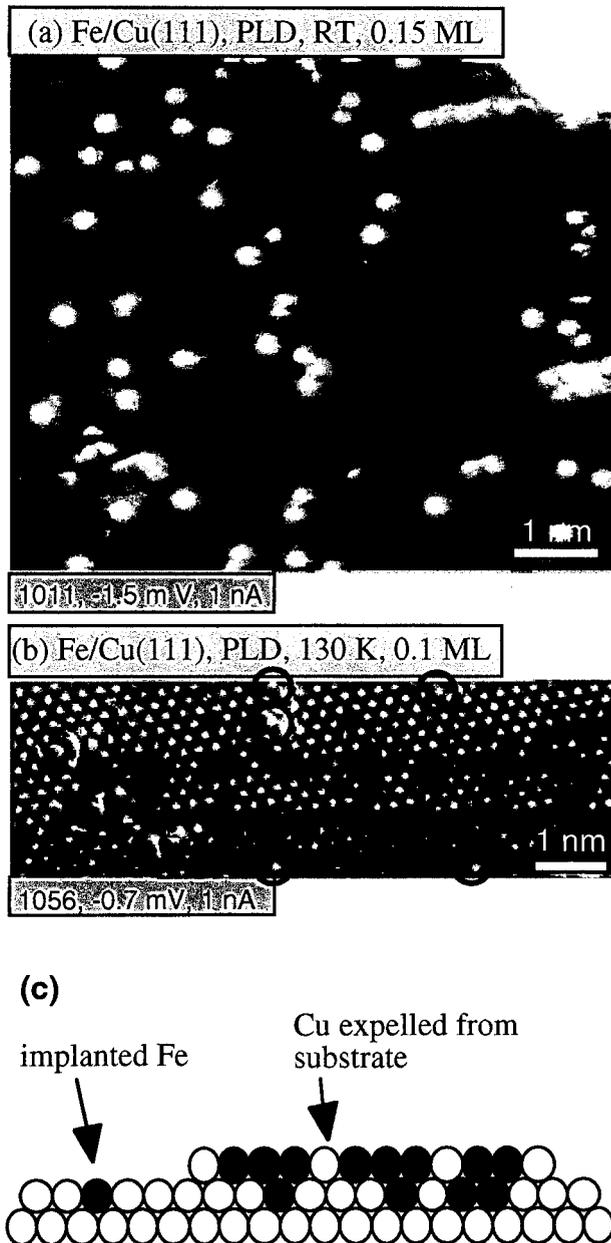


Abb. 3.11: Atomar aufgelöste STM Bilder der Bereiche zwischen den Inseln (Cu Substrat) bei geringen Bedeckungen. Man erkennt hellere Atome (chemischer Kontrast), die auf Gitterplätzen im Substrat sitzen. Aus den im Text besprochenen Gründen werden die hellen Atome als implantierte Fe Atome identifiziert. (c) zeigt schematisch das Lagenwachstum mit Fe Atomen, die bevorzugt auf implantierten Fe Atomen aufwachsen und herausgeschlagenen Cu Atomen in der ersten Lage.

Die Position genau auf einem Gitterplatz des Substratgitters, weiters die niedrigen Tunnelspannungen, bei denen die meisten Adsorbate von der Spitze verschoben oder

mitgenommen werden, sowie die Tatsache, dass diese Spezies nie auf der gereinigten Cu-Probe gefunden wurde, schließen aus, dass diese Atome Adsorbatatome sind. Um das nachzuprüfen wurde die Probe, vom Schwingquarz abgeschattet, dem Hintergrunddruck während der Ablation (bei $3 \cdot 10^{-10}$ mbar und mehr) für einige Minuten ausgesetzt. Auch danach war keine Änderung auf der Cu-Oberfläche feststellbar, es waren keine hellen eingebetteten Atome zu sehen. Dagegen ist eine Abhängigkeit der Anzahl der heller erscheinenden Atome von der Laserspotgröße festzustellen. Bei kleinen Spotgrößen (hohen Energiedichten) ist eine relativ große Anzahl von hellen Atomen, von 10% bis zu 30% der Fe-Bedeckung, feststellbar. Bei großen Laserspotdurchmessern (geringer Energiedichte) und daher Filmen mit Doppellagenwachstum sind fast keine, oder maximal bis zu 5% der Fe-Bedeckung, an hellen Atome zu beobachten. Diese klare Abhängigkeit von der Energiedichte und damit auch der Energie und Anzahl der Ionen im Plasma lässt den Schluss zu, dass es sich bei den hellen Atomen um in das Cu-Substrat implantierte Fe-Ionen handelt.

3.2.3 PLD Filme mit Bedeckungen von 1- 5 ML

Lagenwachstum

PLD Filme, die mit ausreichender Energiedichte des Lasers präpariert werden, wachsen Lage für Lage bis zu einer Bedeckung von etwa 3 ML. Das Lagenwachstum ist, wie schon gezeigt, bei den Filmen auf Cu(111) nicht perfekt. Schon auf relativ kleinen Inseln, zum Beispiel bei Bedeckungen von 0.5 ML, findet man manchmal Inseln in der zweiten Lage. Bei einer Bedeckung von 1 ML sind die Flächenanteile der Löcher in der Schicht und die der Inseln in der zweiten Lage, mit jeweils 20% Anteil an der Gesamtfläche, gleich groß. Eine geschlossene erste Lage ergibt sich erst bei einer Bedeckung von 1.5 bis 1.6 ML, eine geschlossene zweite Lage ab ca. 2.5 ML. In der Abbildung 3.12 sieht man PLD Filme mit einer Bedeckung von 1.5 und 2.4 ML, bei denen die erste bzw. zweite Lage schon fast geschlossen und der Anteil der nächsthöheren Lage gering ist. Beachtenswert ist die Abnahme der Inseldichte (eine Zunahme der Inselgröße) auf der ersten Lage im Vergleich zur Inseldichte am Substrat und noch deutlicher auf der zweiten Lage, im Vergleich zu ersten (siehe Abb. 3.12).

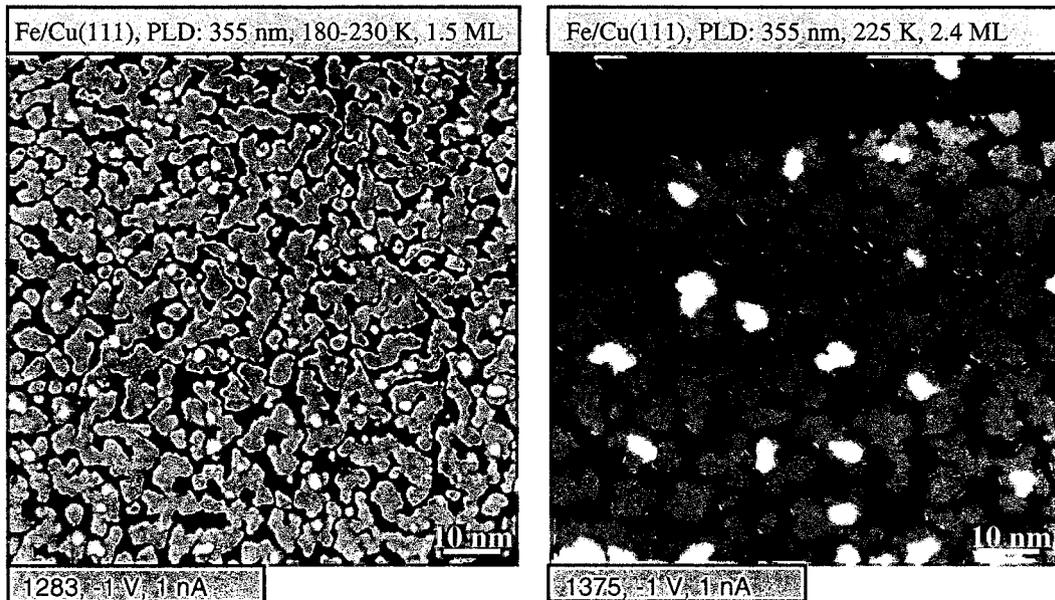


Abb. 3.12 PLD Filme bei höheren Bedeckungen (1.5 und 2.4 ML). Die Filme zeigen unvollständiges Lagerwachstum. Auffällig ist eine Abnahme der Inseldichte von Inseln auf der ersten Lage zu Inseln auf der zweiten Lage.

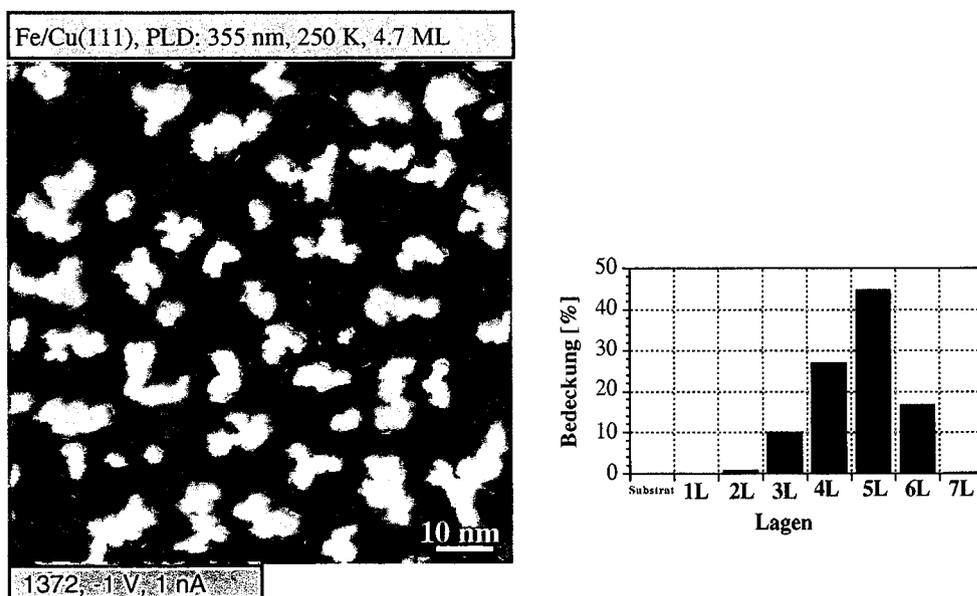


Abb. 3.13 PLD Film bei einer Bedeckung von ca. 4.7 ML. Die Beschichtungsbedingungen entsprechen den für Lagerwachstum typischen Bedingungen. Der Film weist 3D-Wachstum auf. Die Anteile der einzelnen Lagen an der Gesamtfläche sind im Histogramm rechts abgebildet.

Bei einer Bedeckung von mehr als 3 ML ändert sich der Wachstumsmodus und die Filme zeigen mehr und mehr 3D-Wachstum. Filme mit einer Bedeckung von etwa 5 ML bestehen aus bis zu 7 Lagen, wobei die dritte Lage geschlossen ist (Abb. 3.13). Der Flächenanteil der einzelnen Lagen ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

Doppellagen-Wachstum

Die meisten Filme wurden bei einer Rate von 0.1 – 0.2 ML/min und einem Druck während der Deposition von kleiner $3 \cdot 10^{-10}$ mbar aufgebracht. Die höchste verwendete Rate betrug 0.5 ML/min und der höchste Druck $6.6 \cdot 10^{-10}$ mbar (vergleichbar mit den Werten für Lagenwachstum).

Die Filme die unter den Bedingungen für Doppellagen-Wachstum (große Spotdurchmesser, geringere Energiedichte) aufgebracht wurden, zeigen flache zweilagige Inseln ähnlich wie man sie bei TD-Filmen vorfindet. Die Größe der Inseln ist aber in den PLD-Filmen bei gleicher Temperatur (200 K) geringer (die Inseldichte höher). Während die zweilagigen PLD-Filme bei Substrattemperaturen von 200 K eine Inseldichte von 3-4 auf 100 nm^2 aufweisen (Abb. 3.4 bzw. 3.6), haben die TD Filme nur eine Dichte von ca. 0.6 pro 100 nm^2 (aus Abb. 3.1). Geometrische, sechseckige Formen mit geraden Kanten, wie sie in den TD Filmen vorkommen sind nur andeutungsweise vorhanden. Bei höheren Bedeckungen ab etwa 1 ML wachsen die Inseln zusammen und bilden längliche Mäander-ähnliche Formen. Durch die zwei Lagen hohen Inseln sind bei einer Bedeckung von 1 ML 50% des Substrates unbedeckt, denn es gibt bei einer Gesamtbedeckung von 1 ML fast nur Doppellageninseln und so gut wie keine dritte ML.

Der Einfluss der Substrattemperatur ist bei den Doppellagenfilmen geringer als bei einlagig wachsenden Filmen. Bei etwa 1 ML Bedeckung sind die länglichen Inseln bei 240 K Präparationstemperatur nur unwesentlich größer als bei 200 K. Das Erwärmen des Films von 240 K auf RT für 25 min bewirkt keinerlei Änderung, zumindest was Größe, Form und Dichte der Inseln betrifft.

Die Struktur der zweiten Lage der Doppellageninseln (die Struktur der ersten Lage kann man mit STM prinzipiell nicht erhalten) konnte nicht untersucht werden, da keine ausreichend guten STM Bilder mit atomarer Auflösung auf den kleinen Inseln erreicht werden konnten. Low energy ion scattering (LEIS) Messungen auf Doppellagen Filmen

(siehe Kapitel Experimentelles) ergeben, dass die obere, zweite Lage der Inseln aus Fe besteht. Durch die schon behandelte eingeschränkte Genauigkeit der Messungen ist ein geringer Cu Anteil in der obersten Lage nicht auszuschließen, aber aufgrund von STM Ergebnissen bei TD-Film Inseln, die keinerlei Durchmischung der obersten Lage von freistehenden Inseln zeigen, nicht wahrscheinlich.

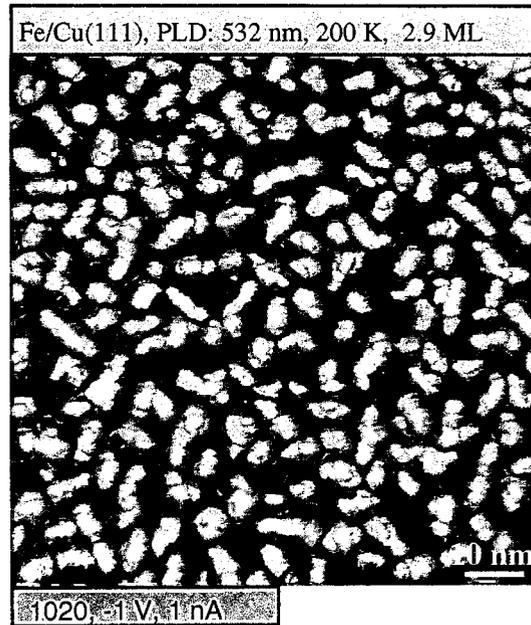


Abb. 3.14: PLD Film mit einer Bedeckung von ca. 3 ML. Der Film wurde mit Beschichtungsbedingungen gewachsen, die zu Doppellagenwachstum führen. Die Filme wachsen 3D-artig weiter. Bei einer Bedeckung von 3 ML ist immer noch unbedecktes Substrat erkennbar.

Bei den Doppellagen-Filmen beobachtet man ein 3-dimensionales Weiterwachsen der Filme auf den Doppellagen-Inseln. Auch bei einer Bedeckung von ca. 3 ML ist die Doppellage nicht geschlossen und der Flächenanteil an unbedecktem Substrat beträgt 7-8 % (siehe Abb. 3.14). Höhere Bedeckungen wurden nicht untersucht.

3.2.4 Struktur der Filme

Kupfer(111) sollte sich gut für das Aufwachsen von pseudomorphen Fe-Filmen eignen, auf Grund der sehr ähnlichen Gitterkonstanten von 3.61 \AA für fcc Cu(111) bzw. 3.59 \AA für fcc Fe. Die Nächste-Nachbarn (NN) Abstände sind 2.55 \AA für fcc Cu und 2.54 \AA für fcc Fe. Bcc oder α -Eisen hat eine Gitterkonstante von 2.87 \AA und einen NN-Abstand von 2.48 \AA . Die Strukturen von bcc (α) Eisen und fcc (γ) Eisen werden in Abb. 3.15 und 3.16 gezeigt.

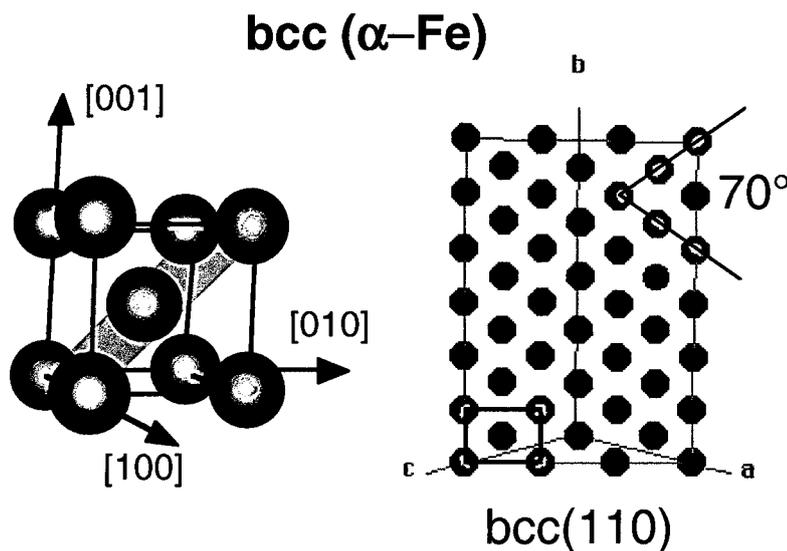


Abbildung 3.15: Einheitszelle und (110) Ebene von bcc- oder α -Eisen.

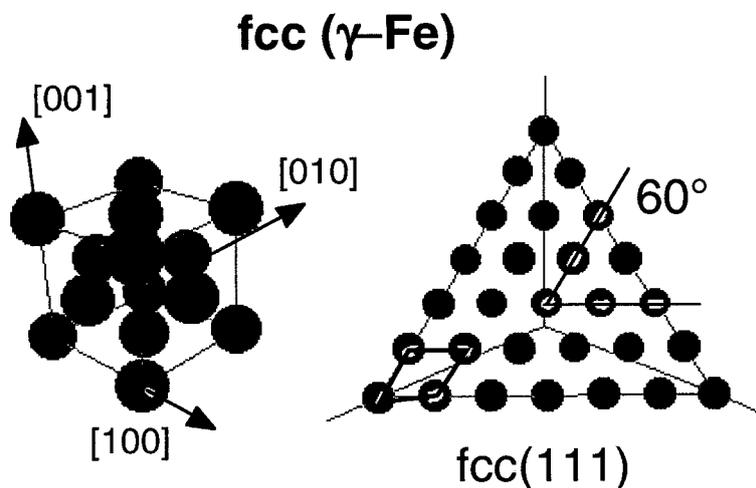


Abbildung 3.16: Einheitszelle und (111) Ebene von fcc- oder γ -Eisen.

Die Kenntnis der lokalen atomaren Struktur (mit anderen Strukturuntersuchungsmethoden wie LEED kann nur über einen größeren Bereich gemittelt werden) ist eine Voraussetzung für die Diskussion über die Ursache der unterschiedlichen Wachstumsarten und der magnetischen Eigenschaften der dünnen Fe Filme. Aufgrund des nicht idealen Lagenwachstums der Filme mit vielen kleinen Inseln und Löchern in den Filmen, d.h. keine ebenen Bereiche von zumindest 5×5 nm, und da atomare Auflösung auf Fe generell schwierig ist, konnten nur wenige atomar aufgelöste Bilder erhalten werden. Diese sollen im Folgenden besprochen werden.

Abbildung 3.17 zeigt die atomare Struktur der zweiten Lage bei einer Bedeckung von ca. 2 ML. Der Film zeigt Lagenwachstum, vergleichbar mit anderen Filmen (zweite Lage fast geschlossen; Lagenverteilung: 12% Inseln, 78% zweite Lage, 10% erste Lage). In Abbildung 3.18 ist ebenfalls die zweite Lage eines Films mit 1.5 ML Bedeckung (Übersichtsbild siehe Abb. 3.12) abgebildet. In beiden Filmen fällt auf, dass es neben den hellen aufgelösten Atomen auch graue, im STM Bild scheinbar um 0.05 bis 0.1 nm tiefer liegende, nicht aufgelöste Bereiche gibt. Die Natur dieser Bereiche soll weiter unten behandelt werden. Durch Vergleich mit Low energy Ion Scattering (LEIS) Messungen kann ermittelt werden, dass die hellen atomar aufgelösten Bereiche aus Fe bestehen (siehe unten, Abschnitt Fe/Cu Durchmischung). Die Filme bestehen aus nur relativ kleinen zusammenhängenden Fe Bereichen.

Analysiert man die Winkel zwischen den Atomreihen ergeben sich häufig Abweichungen von dem für die fcc(111) Struktur zu erwartenden Wert von 60° . Eine mögliche Verzerrung des gesamten STM-Bildes wurde berücksichtigt und kann auch ausgeschlossen werden, da unterschiedliche Winkel nebeneinander gemessen werden können. Da, wie man erkennen kann, die einzelnen Atome teilweise stark von der Richtung der Atomreihen abweichen, ergibt sich eine Vielzahl von Verzerrungen der Struktur. Für viele Bereiche passt die bcc(110) Struktur (Bindungswinkel: 70.5°) besser als die fcc(111) Struktur, obwohl die Filme in der zweiten Lage nach LEED Messungen noch pseudomorphe fcc Struktur zeigen müssten [20]. Die fcc(111) Struktur ist eher in der Mitte von größeren ungestörten Fe-Bereichen zu finden. Dort werden die Atome auch etwas kleiner und mit geringerer scheinbarer Höhe (dunkler) abgebildet.

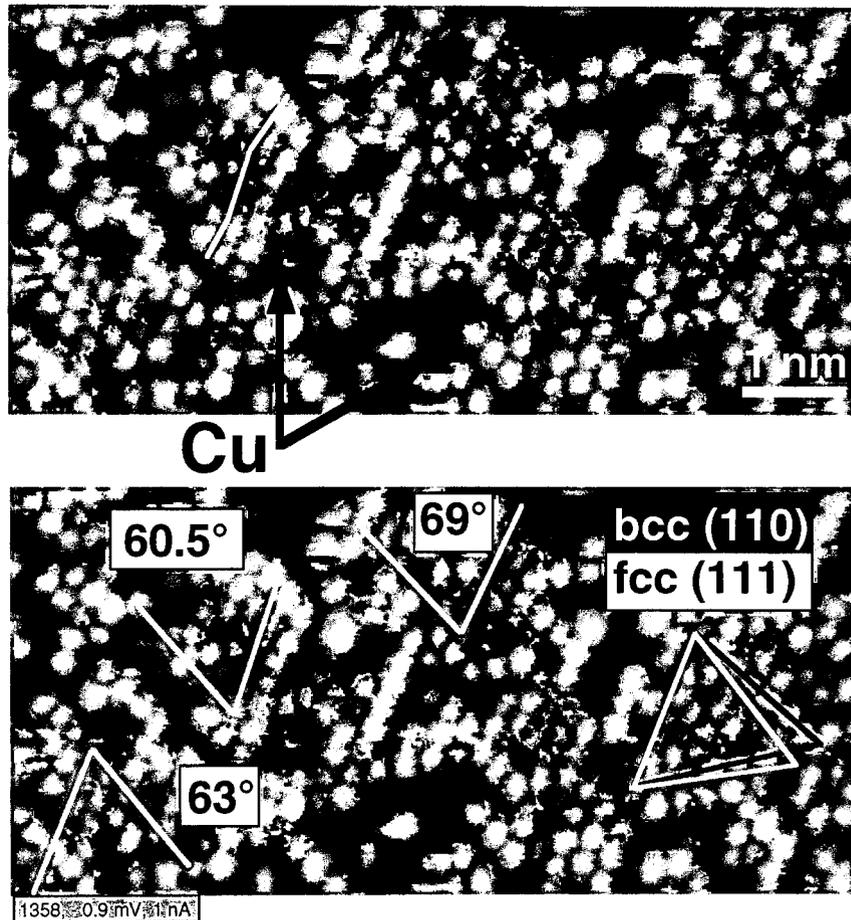


Abb. 3.17: Atomar aufgelöstes STM Bild der zweiten Lage eines Lage für Lage wachsenden Fe Films. Man erkennt dunkle, nicht aufgelöste Bereiche und helle Atome. Die Zuordnung der Elemente (Fe hell, Cu nicht aufgelöst) erfolgt mittels LEIS Messungen. Die Winkel zwischen den Atomreihen variieren zwischen 60° und 70° , d.h. der Film zeigt lokal sowohl fcc als auch bcc-artige Bindungswinkel und auch dazwischenliegende Verzerrungen. In Teilen des Films passt die bcc-Struktur besser (schwarzes Dreieck) als die fcc Struktur (weißes Dreieck). Eine mögliche Verzerrung von STM-Bildern als Ganzes wurde berücksichtigt, außerdem sind die nebeneinander gemessenen, unterschiedlichen Winkel damit nicht zu erklären.

Das korreliert mit den Beobachtungen der fcc bzw. verzerrten bcc Struktur (dunkle bzw. helle Phase) bei TD Filmen [65]. Teilweise ergeben sich auch Winkel von unter 60° , was die starke und sehr lokale Verzerrung der Filme augenscheinlich macht. In Abbildung 3.17 (oberes Bild, weiße Linie) ist ein weiteres Phänomen illustriert: die

deutliche Zick-Zack-förmige Verzerrung entlang von Atomreihen, ähnlich wie sie in den Fe Filmen auf Cu(100) beobachtet wurden [95].

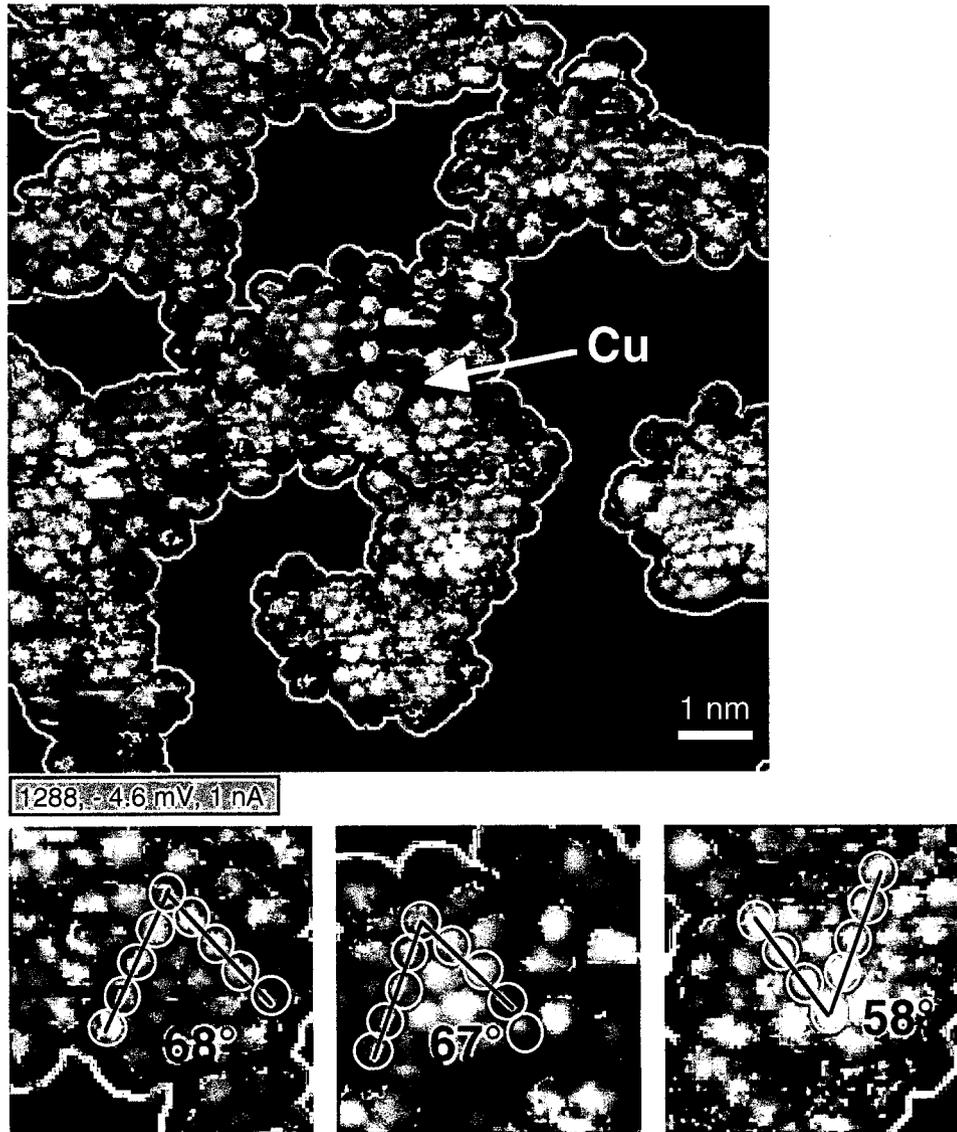


Abb. 3.18: Atomar aufgelöstes STM Bild der zweiten Lage. Bedeckung: 1.5 ML. Für die bessere Erkennbarkeit der Atome wurde der Kontrast stark erhöht. Die dunklen Bereiche innerhalb der zweiten Lage (weißer Rand) können als Cu identifiziert werden. Die Winkel zwischen den Atomreihen variieren zwischen 60° und bis zu 70° . Das entspricht den Bindungswinkeln für fcc bzw. bcc Struktur.

Fe/Cu Durchmischung

Allein durch die STM Bilder in den Abbildungen 3.17 und 3.18 kann natürlich keine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Filme gemacht werden. Die

Ähnlichkeit der Bilder, mit aufgelösten, hellen Atomen und nicht aufgelösten scheinbar tiefer liegenden Bereichen, zu Bildern von Fe Filmen auf Cu(100) bei denen die zwei Metalle mittels STS klar unterschieden werden können, macht die Annahme das die helleren Atome auch hier Eisen, die dunkleren Bereiche dagegen Cu sind, wahrscheinlich. STS ist aber bei dem System Fe auf Cu(111) nicht zur Unterscheidung von Cu und Fe zu verwenden. Die Oberflächenzustände von fcc-Fe und Cu und noch mehr für bcc-artiges Fe und Cu liegen bei ähnlichen Energien [65] und auch der restliche Verlauf der Spektren ist fast gleich. Bei vielen STS Aufnahmen konnten entweder keine Oberflächenzustände gemessen werden oder sie konnten den topographisch unterschiedlichen Bereichen auf den Filmen nicht zugeordnet werden. Da die relevanten Oberflächenzustände unterhalb der Fermienergie liegen, ist der Einfluss der Spitze auf die Spektren erheblich, und wahrscheinlich die Ursache dafür, dass die Energiewerte für die Maxima der Oberflächenzustände bei unterschiedlichen Werten lagen und schlecht reproduzierbar waren. Weiters stellen die vielen Stufenkanten auf diesen Filmen (viele sehr kleine Inseln und Löcher im Film) ein zusätzliches Problem für STS Messungen dar, da die STS Spektren an Stufenkanten oft stark von denen auf ebenen Flächen abweichen.

Um die mittels STM beobachtete Fe/Cu Durchmischung zu bestätigen und die hellen Atome als Fe oder Cu identifizieren zu können, muss daher eine andere oberflächenempfindliche Methode, in diesem Fall LEIS (low-energy ion scattering) angewandt werden. Die LEIS Spektren wurden wie im Kapitel 2.5 beschrieben mit 1 keV Ne^+ Ionen aufgenommen. Die Präparation der Schichten erfolgte bei Temperaturen von ca. 200-225 K, mit einer Wellenlänge von 355 nm, einer (aus Vergleichen mit 532 nm Versuchen) geschätzten eher großen Spotgröße von 30-50 mm^2 und einer Rate von ca. 0.5 ML/min. Bei LEIS Messungen (Abb. 3.19) auf einer 1 ML Schicht ergab die Auswertung einen Fe-Anteil von ca. 60% Fe an der Oberfläche. Die dazugehörenden STM-Bilder zeigten einen Flächenanteil des unbedeckten Cu Substrats von nur 18%. Daraus folgt in der ersten Lage ein Cu-Anteil von ca. 30%, wenn man für die zweite Lage einen Anteil von 10% annimmt. Bei einer Bedeckung von 2.4 ML (Schicht siehe Abb. 3.12), wobei die zweite Lage schon geschlossen ist, ist in den Spektren immer noch ein deutlicher Cu-Peak erkennbar, der ungefähr 7% Cu-Anteil in

der Oberfläche zuzuordnen ist (Abb. 3.19). Nimmt man an, dass der Cu-Anteil in der dritten ML verschwindet, erhält man daraus einen Cu-Anteil von 11% in der zweiten Lage. Dieser stimmt gut mit den in den STM Bildern beobachteten dunkleren Bereichen (ca. 10% der zweiten Lage) überein. Die LEIS Resultate bestätigen unsere Annahme von einer Durchmischung der Fe Filme mit Cu.

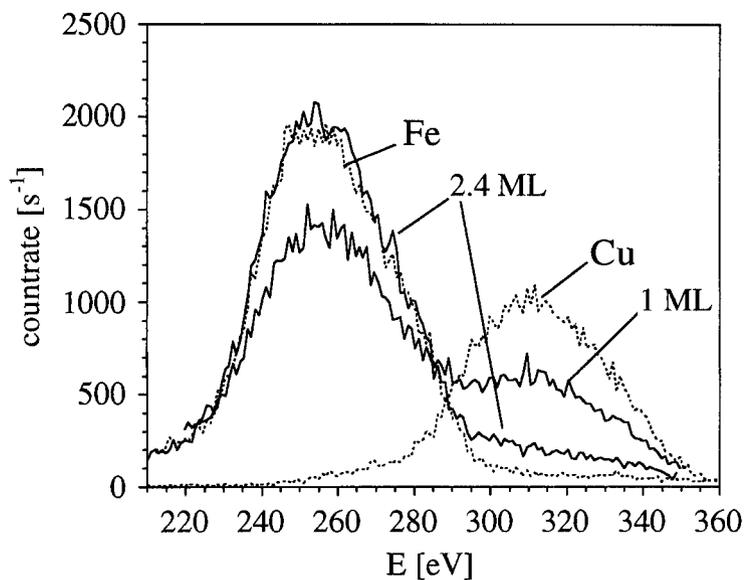


Abb. 3.19: Low-energy ion scattering (LEIS) Spektren von PLD Fe Filmen auf Cu(111). Die strichlierten Kurven sind die Standardspektren für Fe auf Cu(100), mit dem Flächenfaktor korrigiert, und Cu(111). Die durchgezogenen Kurven zeigen die Spektren von Lage-für-Lage gewachsenen Filmen mit einer Bedeckung von 1 ML und 2.4 ML. Auch bei geschlossener zweiter Lage (2.4 ML) ist noch ein kleiner Anteil an Cu an der Oberfläche erkennbar.

3.2.5 Einflüsse weiterer Versuchsparameter auf das Filmwachstum

Der Einfluss weiterer Versuchsparameter auf das Filmwachstum soll hier bei Filmen mit einer Bedeckung von 1 ML untersucht werden, da die Unterschiede im Wachstum bei diesen Filmen besonders deutlich sind.

Einfluss der Laserparameter

Von den physikalischen Eigenschaften des Lasers, die natürlich einen mehr oder weniger großen Einfluss auf den Ablationsmechanismus und damit auch auf die Eigenschaften der deponierten Teilchen haben, können bei unseren Experimenten nur die Energiedichte (durch Änderung des Laserfokus und/oder der Laserenergie) und die Wellenlänge geändert werden. Es wurde daher auch das Schichtwachstum bei Wellenlängen von 355 nm und 266 nm untersucht. Die letzteren zwei entsprechen ungefähr den Wellenlängen von Excimer-Lasern die bei PLD häufig verwendet werden: ArF: 193 nm, KrF: 248 nm, XeF: 351 nm. Über eine eventuelle Abhängigkeit des Filmwachstums von der Laserwellenlänge kann keine Aussage getroffen werden, da die Doppellagenfilme alle bei 532 nm Wellenlänge erzeugt wurden. Bei 355 nm (und 266 nm) ist der Energiebereich knapp über der Ablationsschwelle, der zu Doppellagenwachstum führt bei kleinen Spots sehr schmal und konnte nicht eingestellt werden. Bei größeren Spots über 8 mm Durchmesser, wie bei 532 nm verwendet, reicht die maximale Laserenergie bei 355 nm (etwa halb so groß wie bei 532 nm) nicht mehr aus, um Ablation zu bekommen. Bei den Lage für Lage wachsenden Filmen (höhere Energiedichten) erkennt man keine Unterschiede in der Topographie der Filme (siehe Abb. 3.20). Bei allen drei Wellenlängen zeigen die Filme, die bei ähnlichen Spotgrößen (kein direkter Vergleich möglich, aber Rückschluß über Hintergrunddruck und Depositionsrate zulässig) und Energiedichten aufgebracht wurden (siehe Bildunterschrift Abb. 3.20), Lagenwachstum mit vergleichbaren Lagenverteilungen, Inselgrößen und Inseldichten. Wegen der Ähnlichkeit der Filme mit unterschiedlicher Laserwellenlänge (ansonsten identische Versuchsbedingungen) bei 1 ML, ist auch eine Vergleichbarkeit von Filmen bei beliebigen, (identischen) Bedeckungen und gleichen sonstigen Bedingungen (Temperatur, Rate, Restgasdruck), trotz unterschiedlicher Wellenlängen, anzunehmen.

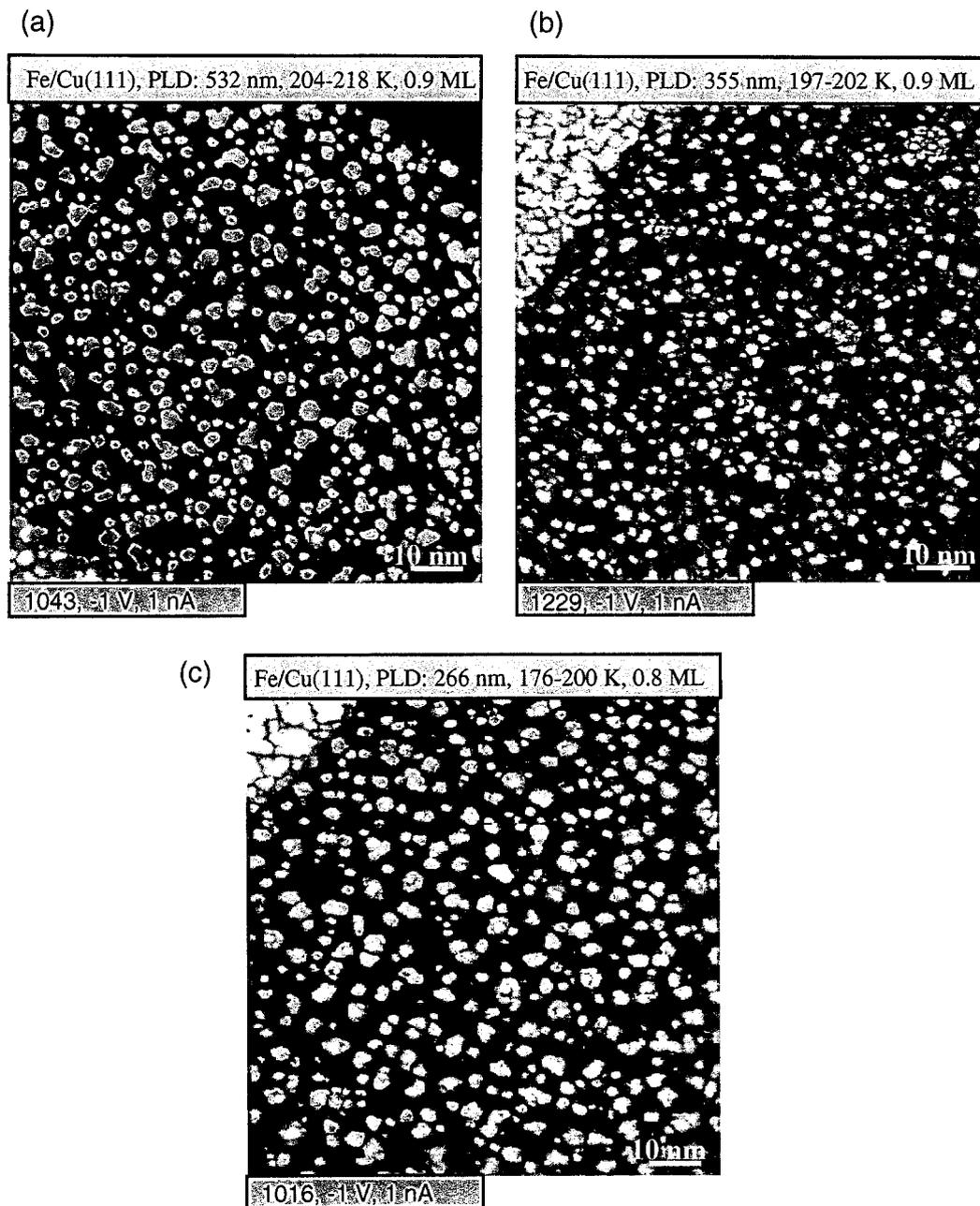


Abb. 3.20: Abhängigkeit des Lagenwachstums von der Laserwellenlänge. Bei allen drei Wellenlängen (532 nm, 355 nm, 266 nm) konnten keine Unterschiede im Filmwachstum bei sonst vergleichbaren Depositionsbedingungen festgestellt werden.

(a) Depositionsrate: 0.1 ML/min, Hintergrunddruck: ca. $4 \cdot 10^{-10}$ mbar, Laserenergie: ca. 90 mJ; (b) Depositionsrate: 0.2 ML/min, Hintergrunddruck: ca. $4 \cdot 10^{-10}$ mbar, Laserenergie: ca. 60 mJ; (c) Depositionsrate: 0.1 ML/min, Hintergrunddruck: ca. $4 \cdot 10^{-10}$ mbar, Laserenergie: ca. 55 mJ.

Unterschiedliche Depositionsraten (zwischen 0.1 ML/min und 1.5 ML/min) haben in den durchgeführten Versuchen keine Auswirkungen auf das Lagenwachstum. Aufgrund des nicht zu verhindernden Druckanstiegs bei höheren Laserenergiedichten am Target und damit höheren Raten, und des damit verbundenen unbestimmten Oberflächenzustandes des Substrats, bzw. der unbekanntenen Einflüsse des Restgasdruckes auf das Plasma, wurden nur Experimente bei verhältnismäßig niedrigen Raten durchgeführt. Meist wurden Raten von 0.1 – 0.3 ML/min verwendet. Die niedrigsten untersuchten Raten lagen bei unter 0.1 ML/min, die höchsten bei 1.5 ML/min ($p = 2 \cdot 10^{-8}$ mbar) bei 532 nm bzw. 4 ML/min bei nur $2 \cdot 10^{-9}$ mbar ebenfalls bei 532 nm (bei diesem Versuch wurde der Laserstrahl mit Hilfe einer Strahlfalle unterbrochen und trifft nur für 5 Sekunden auf das Target, kein Druckanstieg durch ausgeschaltete Drehdurchführung und Manipulator auf 110 K).

Einfluss der Substrattemperatur

Eine große Bedeutung für das Wachstum von Filmen hat die Substrattemperatur. Es wurde das Filmwachstum bei verschiedenen Substrattemperaturen zwischen 110 K und RT untersucht. Filme bei höheren Temperaturen, wo ein Diffundieren von Cu über die Eisenschichten immer wahrscheinlicher wird, wurden nicht präpariert.

Die Unterschiede in der Filmentwicklung sind auch schon bei Submonolagen Filmen bei RT zu erkennen, die den auf RT aufgewärmten Filmen (siehe Abb.3.9) sehr ähneln. Abbildung 3.21 zeigt eine Monolage Fe auf Cu(111) aufgebracht bei etwas über RT (314 K) mit 355 nm Laserwellenlänge. Die Beschichtungsbedingungen sind sehr ähnlich denen von Bild 1229 in Abbildung 3.20.

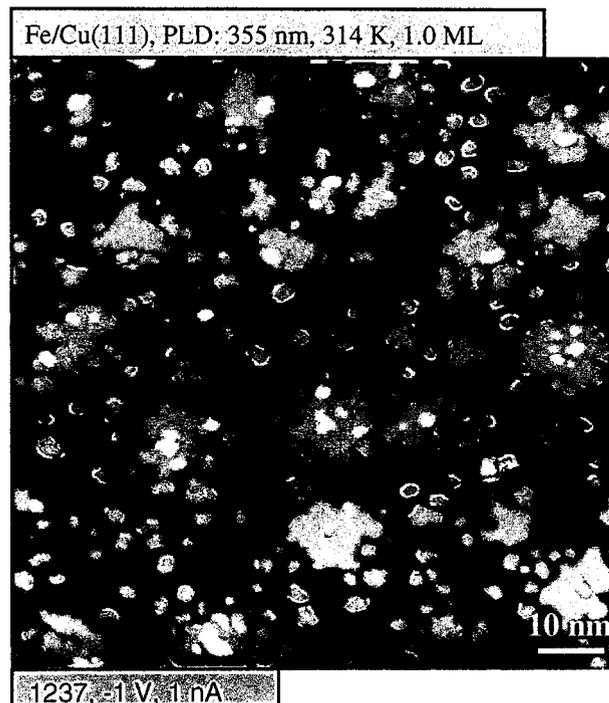


Abb. 3.21: PLD Lagenwachstum bei RT. Der Film zeigt größere zusammenhängende Inseln als Filme bei 200 K, aber die Flächenverteilung der Lagen ist vergleichbar.

Auch die RT-PLD Filme zeigen im Vergleich zu den TD-Filmen ein deutlich in Richtung Lagenwachstum verändertes Wachstum. Die Flächenanteile der einzelnen Lagen sind ganz ähnlich denen von Filmen bei tieferen Temperaturen (200 K) mit ca. 17% Inseln, 66% erster Lage und 17% freiem Substrat bei einer Bedeckung von 1 ML. Die erste Lage besteht aber aus größeren zusammengewachsenen Inseln und auch die Inseln in der zweiten Lage sind größer als bei einer Beschichtungstemperatur von 200 K. Neben den größeren Inseln existieren aber im 1-ML-Film auch viele kleine Inseln sowohl in der zweiten als auch sogar noch in der ersten Lage. Es ist also mit steigender Temperatur von etwa 100 K bis RT eine Größenzunahme der Inseln (Abnahme der Inseldichte) zu bemerken, wobei daneben auch weiterhin ein Anteil an sehr kleinen Inseln vorhanden ist, aber keine gesteigerte Tendenz zu Doppellagen-Wachstum.

Bringt man die bei tiefen Temperaturen erzeugten Schichten für etwa 30 min auf RT ändert sich das Aussehen der Filme (Abb. 3.22).

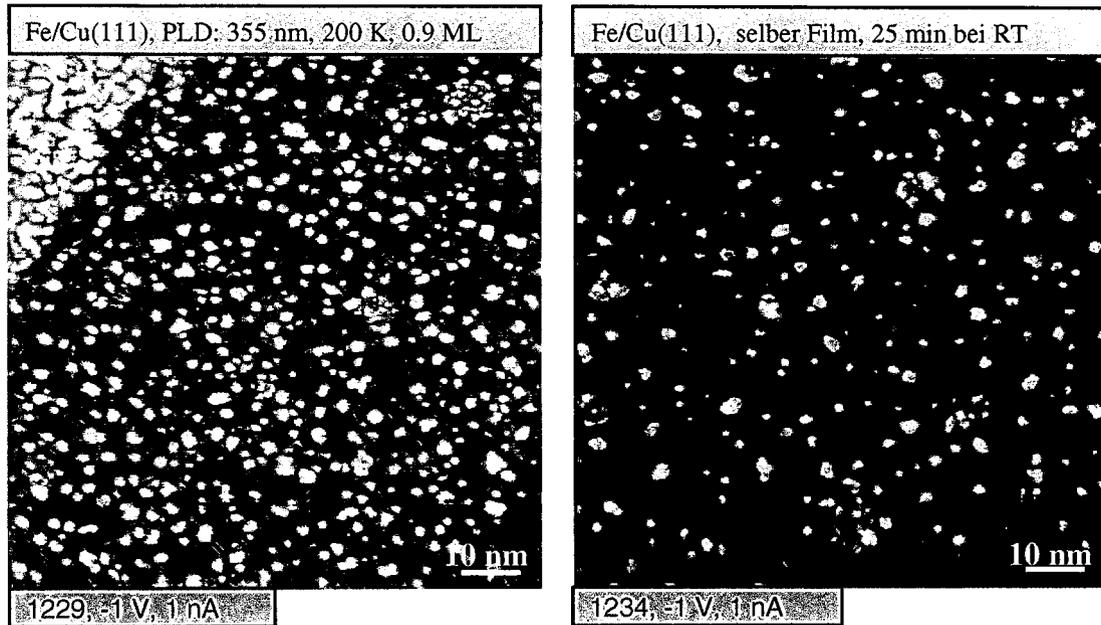


Abb. 3.22: Lage-für-Lage gewachsener PLD Film, präpariert bei 200 K, vor und nach dem Erwärmen auf RT für 25 min.

Während der Flächenanteil der Löcher im Film (unbedecktes Substrat) und der Anteil der ersten Lage etwa gleich bleiben (innerhalb der Messgenauigkeit) verringert sich die Zahl der Inseln (zweite Lage) etwa um die Hälfte. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den auf RT erwärmten Submonolagen Filmen zu beobachten (siehe Abb. 3.9). Dadurch entsteht zumindest optisch der Eindruck eines perfekteren Lagenwachstums. Hier soll betont werden, dass bei allen STM-Untersuchungen der Filme bei RT [71, 20] dieser aufgewärmte Zustand untersucht und in den STM Aufnahmen gezeigt wurde (Transfer und STM Messungen dauern eine gewisse Zeit).

3.2.6 Der Einfluss von Wasserstoff auf das Filmwachstum

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist Wasserstoff nicht nur die Hauptkomponente im Restgas, sondern steigt auch mit Beginn der Ablation als einziger Restgasbestandteil deutlich an. Um einen möglichen Einfluss des Restgases (hauptsächlich H_2) während der Deposition zu vermeiden wurde bei allen Versuchen darauf geachtet möglichst niedrige Drücke zu erreichen. Das bedingt möglichst niedrige Laserenergiedichten (niedrige Rate) und nicht zu kleine Spotgrößen. Die niedrigsten erreichten Drücke bei

der Deposition von Filmen mit Lagenwachstum betragen $2\text{-}2.5 \cdot 10^{-10}$ mbar (bei Raten um 0.1 ML/min). Um einen Einfluss von H_2 auf die Ergebnisse völlig auszuschließen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen während der Deposition der Fe Filme H_2 in die Kammer eingelassen wurde und so der Partialdruck von H_2 variiert wurde. Zuerst soll der Unterschied mit und ohne H_2 Dosierung, unter Bedingungen die zu Lagenwachstum führen, untersucht werden. Beide Filme wurden mit einer Wellenlänge von 355 nm, mit dem gleichen (verhältnismäßig großen; aus Rate und Energie geschlossen) Spot und gleicher Laserenergie von 220 mJ/Puls bei fast gleicher Substrattemperatur von 200 K bzw. 190 K gewachsen. Ohne Wasserstoff Begasung bei einem Restgasdruck von $3.0 \cdot 10^{-10}$ mbar zeigt der Film unvollständiges Lagenwachstum (relativ großer Spottedurchmesser für Lagenwachstum) mit etwa 23% Inseln und 22% unbedecktem Cu Substrat bei 1 ML Bedeckung (Abb. 3.23).

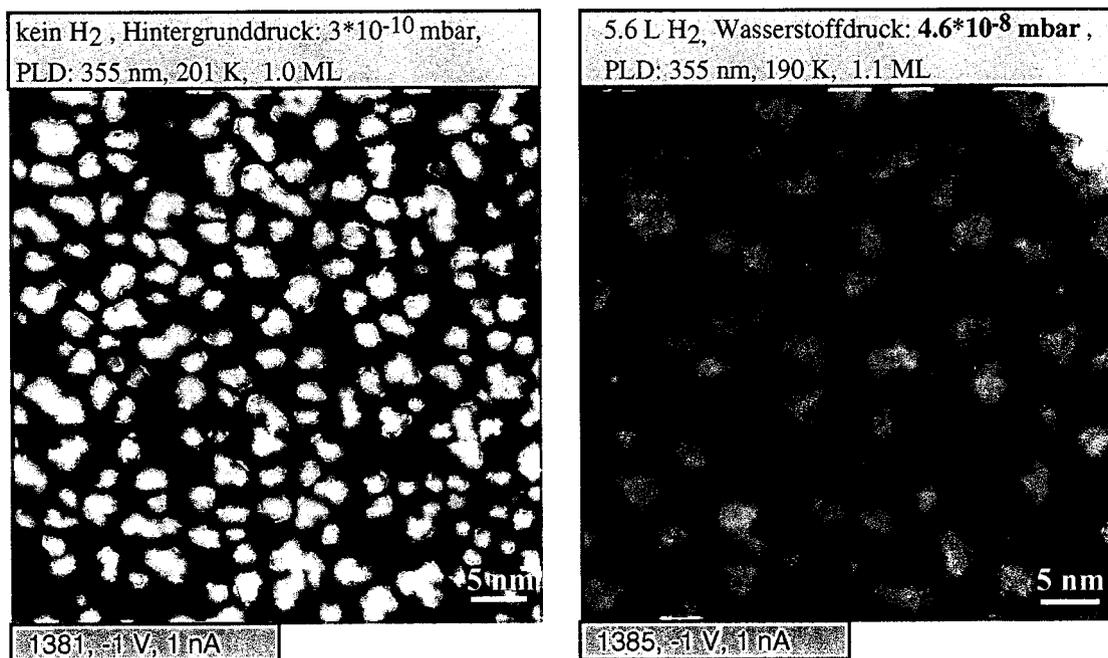


Abb. 3.23: Fe Filme mit Einstellungen, die zu Lagenwachstum führen, präpariert mit verhältnismäßig großem Spottedurchmesser. (a) ohne H_2 Begasung. (b) mit H_2 Begasung (5.6 L). Gleiche Beschichtungsraten: 0.5 ML/min.

Bei Deposition unter denselben Bedingungen mit gleichzeitiger Dosierung von H_2 bei einem Druck von $4.6 \cdot 10^{-8}$ mbar für 2 min (Dauer der Deposition), das entspricht

einer Dosis von 5.6 L, weist der Film deutlich weniger, größere Inseln (17%) und eine fast geschlossene erste Lage (ca. 4% unbedecktes Substrat) auf. Eine Tendenz zu einem verbesserten Lagenwachstum ist klar zu erkennen.

Überprüfen wir jetzt den Einfluss von H_2 auf das Wachstum der Doppellagen-Filme. In Abbildung 3.24 sehen wir drei Filme, von denen einer ohne, die restlichen zwei mit unterschiedlichem Wasserstoffdruck während der Deposition bei ansonsten gleichen Bedingungen erzeugt wurden. Bei einer H_2 Dosierung von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar, was den höchsten Restgasdrücken entspricht, die während der Deposition von Filmen (Lagenwachstum) aufgetreten sind, ändert sich der Wachstumsmodus offensichtlich nicht (man beachte die etwas geringere Bedeckung in Abb. 3.24 (b) als in Abb. 3.24 (a)). Es kommt zu Doppellagenwachstum und der Film zeigt keine Unterschiede in Inselgröße oder Inseldichte zu Filmen ohne H_2 Dosierung. Begast man aber während der Beschichtung bei einem Druck von $4.5 \cdot 10^{-8}$ mbar (entspricht bei einer Beschichtungsdauer von 200 s einer Dosis von 9 L) ändert sich das Schichtwachstum drastisch. Der Film mit einer Bedeckung von 1.3 ML (AES: 1.1 ML und Schwingquartz-Ratenmessung bestätigen die Bedeckung) zeigt eine fast geschlossene erste Lage und ca. 35% Inseln in der zweiten Lage. Profilmessungen in STM Bildern mit mehr Vergrößerung bestätigen, dass die erste Lage keine Doppellage ist. Zusammengefasst heißt das: geringer Wasserstoffdruck, wie er während der Deposition mit niedrigen Beschichtungsraten vorkommt, hat keinen Einfluss auf das Filmwachstum, bei höherem Wasserstoffdruck kommt es zu einem verbesserten Lagenwachstum. Bei den in dieser Arbeit behandelten Beschichtungsraten wurden diese hohen Druckwerte jedoch nicht erreicht.

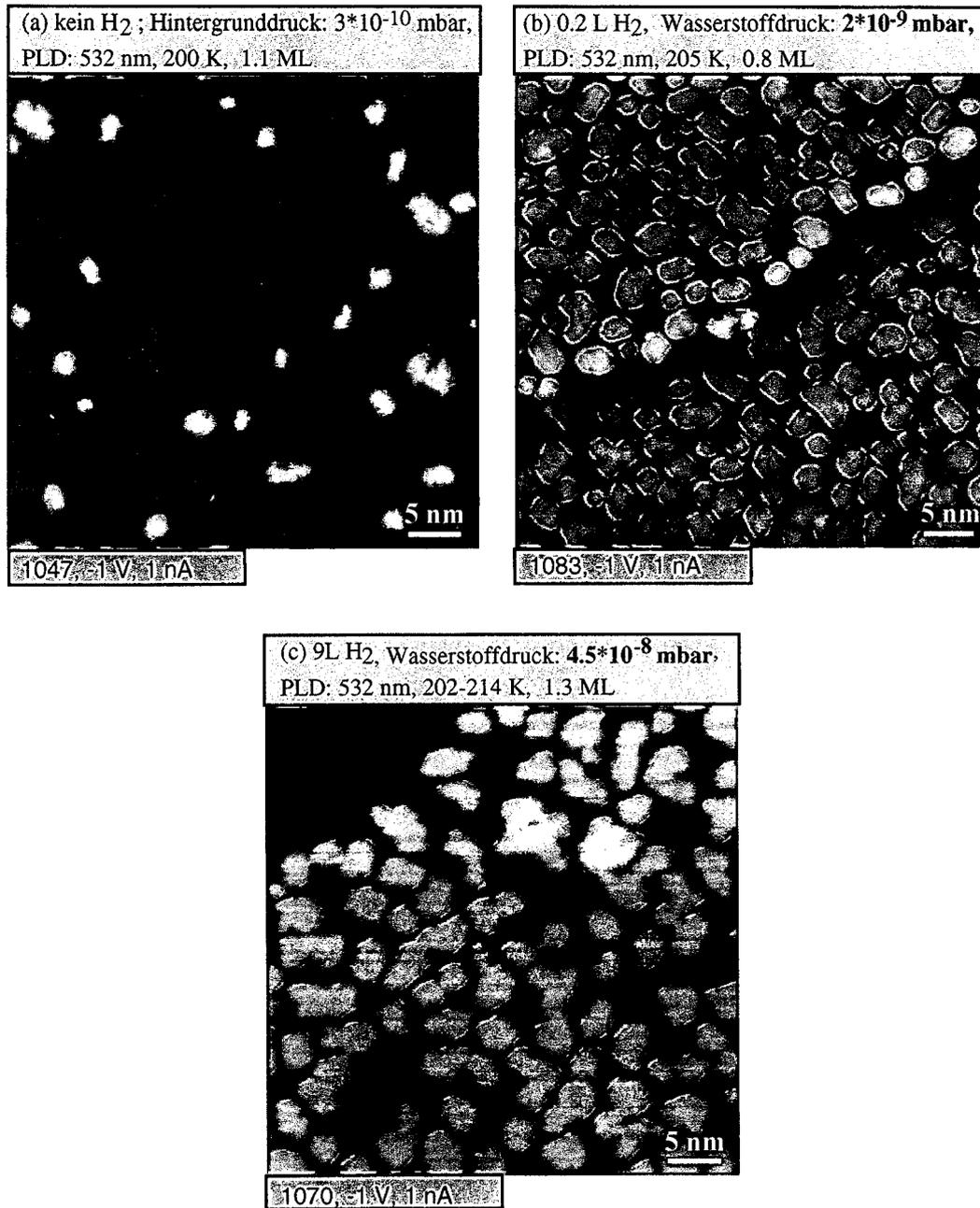


Abb. 3.24: Einfluss von Wasserstoff auf das Filmwachstum. Die Fe Filme wurden mit Beschichtungsbedingungen, die zu Doppellagenwachstum führen aufgebracht. (a) kein Wasserstoff dosiert, Doppellagenwachstum. Depositionsrates: 0.25 ML/min (b) H₂ mit einem Druck von $2 \cdot 10^9$ mbar dosiert: keine Änderung im Filmwachstum. Depositionsrates: 0.3 ML/min (c) H₂ mit einem Druck von $4.5 \cdot 10^8$ mbar dosiert: Änderung des Wachstums, nahezu perfektes Lagenwachstum. Depositionsrates: 0.4 ML/min.

3.3 Diskussion

3.3.1 Ursachen des Lagenwachstums von PLD Filmen

Unterschiede zwischen PLD und TD - kein Einfluss der Rate

Die zwei wesentlichen, in Kapitel 1 behandelten Unterschiede zwischen PLD und TD, nämlich die höhere Teilchenenergie und die um Größenordnungen höhere momentane Depositionsrate bei der PLD werden schon lange als mögliche Ursachen des verbesserten Lagenwachstums diskutiert [20]. Unsere Versuche haben eindeutig gezeigt, dass bei PLD bei Experimenten mit gleicher Rate sowohl Lagenwachstum als auch Doppellagenwachstum auftreten kann. Es kann also trotz der wesentlich höheren momentanen Depositionsrate (gleich hoch wie bei Lagenwachstum von PLD-Filmen) ein Doppellagenwachstum beobachtet werden, das zumindest in Bezug auf die Doppellagigkeit der Inseln, den TD Filmen ähnelt, die durch eine um das $10^3 - 10^4$ -fach geringere momentane Depositionsrate charakterisiert sind. Das bedeutet, dass die hohe momentane Depositionsrate von PLD nicht die Ursache für den Übergang von Doppellagen- (bzw. dreidimensionalem) Inselwachstum zu Lagenwachstum ist, obwohl ein geringer Einfluss auf andere Eigenschaften der Filme, z.B. Inseldichte, in der Diskussion berücksichtigt werden muss. Die im Verhältnis zur Änderung der momentanen Depositionsrate geringen Änderungen der mittleren Depositionsrate bei den Versuchen, in der Größenordnung von $\pm 0.1 - 1$ ML/min, haben keinen Einfluss auf das Filmwachstum. Doppellagen-Filme entstehen auch bei höheren Raten (0.5 ML/min) als einlagige Filme (kleinste Rate: 0.1 ML/min).

Ähnliches gilt für den Einfluss des Restgases. Da bei der Ablation ein Plasma erzeugt wird, wird auch eine große Zahl von Elektronen emittiert. Da diese beim Auftreffen auf die Kammerwände und andere Flächen elektronenstimulierte Desorption verursachen, ist PLD mit einem Druckanstieg während der Deposition verbunden. Dies gilt insbesondere für Versuche mit höherer Energiedichte (kleineren Laserspot-Durchmessern, führt zu Lagenwachstum), bei denen der Hintergrunddruck während der Deposition mit steigender Energie stärker ansteigt als bei Versuchen mit größeren Spot-Durchmessern (Doppellagenwachstum). Eine Beeinflussung des Wachstums durch den

Hintergrunddruck kann aus zwei Gründen ausgeschlossen werden. Erstens wurde Doppellagen-Wachstum auch bei einem Druck von über $6 \cdot 10^{-10}$ mbar und Lagenwachstum schon bei einem Druck von knapp über $2 \cdot 10^{-10}$ mbar beobachtet. Zweitens ist zu erwähnen, dass der Druckanstieg während der Ablation hauptsächlich auf einen Anstieg der Wasserstoffkomponente zurückgeht. Aus diesem Grund wurden Filme, unter sonst gleichen Bedingungen, bei gewöhnlichem niedrigem Hintergrunddruck und unter Zugabe von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar H_2 während der Deposition, das entspricht in etwa den höchsten Drücken bei denen Filme erzeugt wurden, präpariert. Die Versuche zeigen, dass es in diesem Druckbereich zu keiner Änderung des Doppellagen-Wachstums kommt.

Hohe Teilchenenergien

Nachdem ein maßgeblicher Einfluss der Depositionsrate auf das Lagenwachstum ausgeschlossen wurde, soll nun der verbliebene Faktor, die Teilchenenergie untersucht werden. Wie im Versuch Abb. 3.3 und 3.4 gezeigt, führt im Bereich knapp über der Ablationsschwelle schon eine kleine Änderung der Laserenergie bei gleicher Spotgröße, und damit eine Änderung der Energiedichte am Target, zu der beschriebenen Wachstumsänderung. Da wir Auswirkungen der mit einer Energieerhöhung verbundenen Größen wie Druckanstieg und geringfügig höhere Rate als Ursache des verbesserten Lagenwachstums bereits ausgeschlossen haben, bleibt nur der Schluss, dass die Energiedichte am Target eine wesentliche Rolle spielt. Was sind aber die Auswirkungen einer höheren Energiedichte? Wie bereits behandelt (siehe Kapitel 1) gibt es einen Zusammenhang zwischen der Energiedichte und der Energieverteilung der ablatierten Teilchen. Höhere Energiedichten führen auch zu höheren Energien, vor allem der Ionen und auch zu einem größeren Ionenanteil [19, 21, 22]. Diese energiereichen Ionen, die Energien von bis zu mehreren 100 eV bei höheren Energiedichten des Lasers aufweisen können, bewirken Implantation von Ionen in das Substrat, Durchmischung der Filme (*intermixing*) und Zerstäuben der Probe (*resputtering*) [72, 73, 74]. Implantation der Ionen in die Oberfläche tritt schon bei Energien unter 20 eV auf [81]. Experimentell wurden in Cu Folien minimale Energiewerte für das Herausschlagen eines Atoms aus seinem Gitterplatz (*displacement threshold energy*) richtungsabhängig zu 20-22 eV in $\langle 100 \rangle$ -Richtung und 40-50 eV in

$\langle 111 \rangle$ -Richtung ermittelt [75]. Aus theoretischen Berechnungen folgen ähnliche Werte für Cu von 20 eV für die $\langle 100 \rangle$ - und 40 eV für die $\langle 111 \rangle$ -Richtung [76]. Implantation von Ionen bei PLD wurde auch in anderen Systemen, wie Bi-Ionen in Al_2O_3 [77] und bei Fe/Ag Multilagern [78] beobachtet. Bei höheren Energien der Ionen und einem tieferen Eindringen in die Oberfläche kommt es zu einer Durchmischung der obersten Lagen. Ein deutlicher Einfluss von *resputtering* sollte erst bei höheren Energien zu bemerken sein. So haben z.B. Cu-Ionen auf einem Cu-Substrat eine Sputter-Ausbeute von nur 10^{-1} Atomen pro Ion bei 50 eV [79]. Fe-Filme zeigen bei hohen Ionenenergien (85% über 50 eV) eine relativ geringe Zerstäubungs-Ausbeute (sputter yield) von 0.17 [80]. Es ist daher anzunehmen, dass *resputtering* bei den verhältnismäßig geringen Energien, die bei unseren Versuchen vorhanden sind, kaum eine Rolle spielt. Weitere Prozesse, die beim Auftreffen von Teilchen mit hoher Energie auftreten können, sind: Insel-Fragmentierung und das Auflösen von Inseln (*island dissoziation*) [81]. Während ersteres die Inseldichte erhöht, führt der zweite Prozess zu einer geringeren Inseldichte. In unseren Versuchen konnte kein Hinweis auf einen Einfluss dieser Prozesse gefunden werden.

Wachstum der Fe-Schichten

Um unsere experimentellen Ergebnisse im Lichte der obigen Ausführungen über die Unterschiede zwischen PLD und TD und ihre Auswirkungen zu verstehen, müssen wir die Ursachen und Grundlagen der verschiedenen Wachstumsformen diskutieren. Cu(111) (fcc) hat eine deutlich geringere freie Oberflächenenergie als bcc Fe(110) bzw. fcc Fe(111) [82, 83]. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand des Systems Fe auf Cu(111) sind daher mit Cu bedeckte Fe Filme bzw. Inseln. Bei Temperaturen über der RT wird dem entsprechend auch Diffusion von Cu auf die Fe-Inseln beobachtet [62]. Bei RT ist Cu-Diffusion nur in geringem Maße festzustellen, während bei Temperaturen unter 250 K keine Cu-Diffusion mehr auftritt. Die Unterschiede in den freien Oberflächenenergien und eine hohe Interfaceenergie erklären auch die Tendenz des Eisens seine Fläche zu verringern, indem es keine einlagigen, sondern nur zweilagige und 3-dimensionale, mehrlagige Inseln bildet, wie in den TD-Filmen auch zu beobachten ist. Verkompliziert wird die Situation durch die Unterschiede in den Gitterkonstanten, die bei heteroepitaktischem Wachstum zwangsläufig auftreten, und

der Tatsache, dass die fcc-Struktur des Eisens im Volumen keine thermodynamisch stabile Modifikation bei $T < 1186$ K darstellt. Sehr kleine Inseln beginnen in bcc Struktur zu wachsen und entwickeln sich dann entweder zu 3-dimensional weiterwachsenden Inseln, die die bcc Struktur beibehalten, oder wachsen zweilagig weiter [65]. Nur größere zweilagigen Inseln können in ihrer Mitte die fcc Struktur des Substrats stabilisieren, während am Rand der Inseln ein 10-20 Atomreihen breiter Bereich mit verzerrter bcc Struktur entsteht [65]. Die fcc- und die bcc- Struktur unterscheiden sich außerdem in der Stapelfolge. Die energetisch günstigere Konfiguration der bcc-Struktur, bei der die Atome in Brücken-Plätzen sitzen, kann in einlagigen Fe-Inseln nicht auftreten, wodurch die Bildung von doppelagigen Inseln energetisch bevorzugt ist.

Für das Wachstum der Doppellagen-Inseln müssen die Adatome mobil genug sein um die Ehrlich-Schwöbel (ES) Barriere zu überwinden und auf die erste Lage hinauf zu kommen. Bei tiefen Temperaturen (80 K) gibt es nur mehr 3D bcc-Inseln [66]. Bereits bei Temperaturen von 200 K, wo Doppellagenwachstum beobachtet wird, müssen aber auch auf den Inseln auftreffende Atome sich entweder in die zweite Lage einordnen oder von der Insel hinunterdiffundieren bzw. durch Austauschprozesse an Stufenkanten (hauptsächlich an Kinken und Ecken [84]) Interlayer Diffusion durchführen.

Was ändert sich bei den PLD Filmen, die Lage-für-Lage aufwachsen? Die implantierten Ionen stellen so genannte pinning center dar, d.h. sie stellen bevorzugte Plätze zur Bildung stabiler Keime bereit. Ein Beweis dafür sind die unterschiedlichen Inseldichten und Inselgrößenverteilungen von PLD-Lagen- und PLD-Doppellagenfilmen (und die noch wesentlich größere Differenz zu TD-Filmen). PLD-Lagenfilme weisen viel mehr kleine Inseln auf, trotz gleicher Depositionsrate. Weiters beobachtet man bei den einlagigen Filmen bei RT oder nach dem Erwärmen der Filme auf RT noch viele kleine stabile Inseln. Sehr ähnliche Inselgrößenverteilungen wurden auch für low-energy ion deposition von Co Inseln auf Ag(100) bei Ionenenergien zwischen 10 und 30 eV beobachtet [81]. Auch hier kann das geänderte Wachstum auf eine Implantation der Co Teilchen ins Substrat (neben einer zusätzlich möglichen Insel-Fragmentierung) zurückgeführt werden.

Das häufig gebrachte Argument, dass eine große Keimanzahl und damit ein große Dichte kleiner Inseln allein das Lagen-Wachstum verursachen kann [46, 85] trifft nicht auf das System Fe auf Cu(111) zu. Typische Parameter, die zu erhöhten Keimzahlen führen sind niedrige Substrattemperaturen und hoher Teilchenfluss (also die momentane Depositionsrate) [39]. Doch konnte gezeigt werden, dass Doppellagenwachstum unabhängig vom Teilchenfluss auftritt. Die hohe momentane Depositionsrate (große Keimzahl) könnte aber, neben den auch bei niedrigen Energiedichten noch immer vorhandenen einzelnen implantierten Ionen, der Grund für die Unterschiede zwischen den PLD- und TD-Doppellagen-Inseln sein. Die größere Inseldichte in PLD-Doppellagen-Filmen und die unregelmäßigere Form deuten darauf hin. Die Temperatur hat in dem verwendeten Temperaturbereich (100 K bis RT) keine Auswirkung auf den Wachstumsmodus. Bei Laser-Energiedichten, die zu Doppellagen-Filmen führen, erhält man auch bei 110 K doppellagige Inseln, bei höheren Energiedichten erhält man Lagenwachstum und die Filme zeigen die gleiche Flächenanteile für die einzelnen Lagen, und damit gleiche Tendenz zu Lagenwachstum, von 100 K bis RT. Einzig die Größe der Inseln ändert sich mit der Temperatur.

Was macht den Unterschied zwischen einer höheren Keimzahl verursacht durch implantierte Atome, die als Nukleationszentrum fungieren, und einer höheren Keimzahl durch hohen Fluss aus? Die implantierten Fe Ionen bilden mit den adsorbierten Fe Atomen in der ersten Lage lokal eine energetisch günstige Doppellage (mit nur einer Atomlage über dem Substrat) aus und stabilisieren damit das Lagenwachstum. Ein weiterer zu berücksichtigender Faktor ist die Durchmischung der ersten (bis zur dritten) Lagen mit Cu. Fe und Cu sind im Volumen unmischbar [86]. Trotzdem wurde eine merkliche Durchmischung der ersten Lagen (20-30% Cu in der 1. Lage) beobachtet. Die Cu-Atome dürften zum Großteil von den implantierten Fe-Teilchen herausgeschlagen worden sein. Ein Materialtransport von den Stufenkanten oder der thermisch aktivierte Austausch von Fe-Adatomen und Cu-Oberflächenatomen dürfte bei der dicht-gepackten Cu(111)-Oberfläche nur eine untergeordnete Rolle spielen. Man kann spekulieren, dass die Cu Atome in der ersten Lage auch die freie Oberflächenenergie und Interfaceenergie herabsetzen und damit zusammenhängend die Struktur der Filme beeinflussen. Eine Erniedrigung der Schwöbel Barriere durch Anlagerung von Cu an Fe Inseln kann

hingegen kein Grund für das Lagenwachstum sein, weil die Teilchen auch zur Bildung der Doppellagen die ES-Barriere überwinden müssen. Den Einfluss des Cu in der ersten Lage könnten Kodepositions-Experimente (gleichzeitige Deposition von Fe und Cu z.B. mit Laserablation und thermischer Verdampfung) klären. Bei Kodepositions Versuchen von Co und Ag auf Ag(100) wurde kein Einfluss der Ag Adatome auf das Wachstum der Co Filme festgestellt [81].

Wachstumsänderung durch H₂ Adsorption

In unseren Versuchen sieht man deutlich den starken Einfluss von molekularem Wasserstoff auf das Wachstum der Filme. Während geringe Drücke, in der Größenordnung des Hintergrunddruckes während der Deposition, das Wachstum nicht verändern, bewirkt H₂-Dosierung bei höheren Drücken eine Verbesserung des Lagenwachstums und sogar einen Übergang von Doppellagenwachstum zu Lagenwachstum.

Wasserstoff adsorbiert dissoziativ auf Cu und Fe Oberflächen. Die Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption auf Cu(111) ist sehr hoch [87]. Der Anfangshaftkoeffizient von molekularem Wasserstoff auf Cu(111) Oberflächen wird aus Molekularstrahlexperimenten in der Größenordnung 10^{-5} angegeben (bei Molekularstrahlenergie unter 0.2 eV) [88]. Desorption von Wasserstoff findet bei den Temperaturen in den Experimenten von ca. 200 K noch nicht statt [87]. Trotzdem sollte die Bedeckung der Cu Oberfläche auch wenn sie vor der Beschichtung einige Minuten einem leicht erhöhten Wasserstoffdruck ausgesetzt war, aufgrund der geringen Haftwahrscheinlichkeit, vernachlässigbar sein. Der Anfangshaftkoeffizient von H₂ auf Fe Oberflächen ist deutlich höher. Aus Molekularstrahlexperimenten folgen Werte bei niedrigen kinetischen Energien unter 0.1 eV von $1.6 \cdot 10^{-2}$ für fcc Fe(111), $1.2 \cdot 10^{-2}$ für bcc Fe(110) und $1.5 \cdot 10^{-3}$ für Fe(100) [89]. Eine andere Arbeit nennt einen etwas höheren Haftkoeffizienten von 0.3 für eine ML Fe auf einem W(110) Substrat, der relativ unabhängig von der Substrattemperatur ist [90]. Auch wenn eine genaue Bestimmung von Haftkoeffizienten schwierig ist und sie deswegen mit Vorbehalt zu verwenden sind, wird deutlich, dass der Haftkoeffizient auf Fe-Schichten deutlich höher ist als auf Cu. Auch auf den Fe Oberflächen beginnt die Wasserstoff-Desorption bei niedrigen Bedeckungen erst oberhalb der RT [89]. Bei den angewandten

Beschichtungszeiten von meist unter 15 min kann also erst bei höheren Drücken ab einigen 10^{-8} mbar mit nennenswerten Bedeckungen gerechnet werden, was mit den durchgeführten Experimenten übereinstimmt. Die Adsorption von Wasserstoff setzt die Oberflächenenergie der Fe-Schichten herab und begünstigt somit das Lagenwachstum.

Bei thermisch aufgedampften Filmen bindet adsorbierter Wasserstoff auf den doppellagigen Inseln zuerst auf den bcc-artigen Randbereichen, die sich unter H_2 -Einfluss ausdehnen und fast die ganze Inselfläche einnehmen [65]. Erst bei höheren Dosen beobachtet man auch eine Veränderung des übrig gebliebenen fcc-Bereiches. Nach höheren Dosen treten auch Versetzungen am Interface auf, die als dunkle Linien in den STM Bildern sichtbar sind. Bei den PLD Filmen konnte aufgrund der Unebenheit der Filme und der nur sehr kleinen Inseln keine atomar aufgelösten Bilder der unter Wasserstoffeinfluss gewachsenen Filme erhalten werden und daher die Struktur der Inseln nicht bestimmt werden.

3.3.2 Struktur und Magnetismus

Der enge Zusammenhang zwischen der Struktur und den magnetischen Eigenschaften von dünnen Schichten magnetischer Metalle ist seit langem bekannt und auch für TD- bzw. PLD-Fe-Filme wurde versucht eine Erklärung für die vielfältigen magnetischen Eigenschaften der Filme mit Hilfe ihrer Struktur und Topographie zu geben [20, 70]. Dabei stößt man aber auf mehrere Hindernisse. Nicht nur, dass die lokale atomare Struktur der PLD Filme nicht bekannt war und auch in dieser Arbeit nicht vollständig ermittelt werden konnte, sondern die empfindliche Abhängigkeit der Filme von den Beschichtungsparametern, wie Energiedichte im Laserfokus (und davon abhängig Anzahl und Energie der Ionen), Substrattemperatur, Reinheit der Probe, führt zu einer eingeschränkten Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Autoren. Konkret zeigen die PLD Filme in den einzigen Arbeiten, die Messungen der magnetischen Eigenschaften der Filme mittels magneto-optischem Kerr Effekt (MOKE) dazu präsentieren [20, 71], Lagenwachstum bis zur sechsten Lage, während mit unseren Versuchsbedingungen Lagenwachstum nur bis zur max. vierten Lage realisiert werden konnte. Inwieweit die lokalen atomaren Strukturen bzw. die Cu-Durchmischung übereinstimmen, ist unbekannt.

Es soll trotzdem versucht werden unsere Ergebnisse für eine Diskussion der magnetischen Messungen in den Artikeln [20, 71] zu verwenden.

Struktur der Fe-Schichten

Ohresser et. al. fanden in LEED-Analysen der lagenweise wachsenden PLD-Filme fcc Struktur bis zu einer Bedeckung von 6 ML [20]. Die Filme, die mit einem Excimer-Laser bei ca. 220 K produziert wurden (aber STM Messungen danach bei RT), zeigen auch Lagenwachstum bis zu dieser Bedeckung. Bei ungefähr 6 ML erfolgt ein Übergang zu 3D Wachstum mit bcc Struktur. Unsere STM Messungen zeigen diese Wachstums-Transformation schon bei 3-4 ML dicken Filmen. Aber schon in der zweiten Lage beobachtet man keine perfekte fcc Struktur, sondern einen großen Anteil an lokalen ungeordneten Gitterverzerrungen mit bcc-artigen Winkeln der Einheitszellen. Eine langreichweitige Ordnung kann durch die kleinräumige Durchmischung mit Cu Bereichen nicht entstehen. Ein weiterer Faktor der berücksichtigt werden muss, sind Gitterspannungen aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Cu Substrat und Fe Film. Allgemein weisen PLD Filme häufig einen größeren Gitterabstand zwischen den Lagen auf, der möglicherweise auf erhöhte Spannungen bei PLD Filmen durch Defekte im Substrat und in den Filmen zurückzuführen ist [91]. Fe fcc-Filme auf Cu(111) besitzen auch eine etwas größere Gitterkonstante innerhalb der Lage als TD Filme [20], ein Hinweis auf bcc-artige Verzerrungen. Die Sensibilität von LEED Messungen für diese lokalen Verzerrungen ist gering, d.h. ein Beobachten einer bcc Struktur mittels LEED ist unwahrscheinlich.

Bei den TD Filmen wird der langsamere Anstieg der Magnetisierung mit der Bedeckung zu Beginn (bis ca. 2 ML) als Kennzeichen entweder einer „low spin“ fcc-Phase [20, 71] oder einer bcc-ähnlichen Phase an den Rändern der Doppellageninseln [65] angesehen. Der steilere Anstieg bei höheren Bedeckungen wird der kontinuierlichen Transformation der fcc-Phase zu idealer bcc Struktur (und zusätzlich einer bcc-ähnlichen Struktur auf den flachen Inseln [65]) mit höheren Bedeckungen zugeordnet [20, 65]. PLD Filme dagegen zeigen eine völlig andere Topographie, soweit bekannt auch Struktur, und einen anderen Verlauf der Magnetisierung [20]. Bei geringen Bedeckungen bis zu 3 ML wird ein steilerer Anstieg der Magnetisierung, vergleichbar mit dem Anstieg der bcc-Phase der TD Filme, festgestellt. Bei ca. 3 ML findet ein plötz-

licher Abfall der Magnetisierung statt, gefolgt von einem kontinuierlichen, aber schwächeren Anstieg mit der Bedeckung (bis 6 ML, danach 3D Wachstum mit bcc-Struktur). Die Magnetisierungsrichtung (leichte Richtung) liegt bis zu einer Bedeckung von 2 ML senkrecht auf die Filme (out of plane) und dreht danach in die parallele Richtung (in plane). Bei TD Filmen ist es ähnlich, nur findet die Richtungsänderung erst bei einer Bedeckung von 3 ML statt, die mit dem Übergang von fcc- zu bcc-Struktur übereinstimmt. Ohresser und Shen können bei ihren PLD-Filmen im Bereich von einer bis sechs Lagen keine Änderung in der Topographie (z.B. Inseldichte, mit STM) oder in der Struktur (fcc-Struktur) anhand von LEED Messungen, feststellen. Sie weisen den zwei, durch eine unterschiedliche Steigung der Magnetisierung gekennzeichneten Bereichen, unabhängig von ihren Strukturergebnissen, eine fcc „high spin“ Phase und eine fcc „low spin“ Phase zu.

Unsere Ergebnisse zeigen hingegen, dass PLD-Filme (bei ausreichender Energiedichte des Lasers) im Gegensatz zu TD-Filmen sowohl eine andere Topographie und Zusammensetzung besitzen, als auch Unterschiede in der Struktur zu pseudomorpher fcc-Struktur. In den ersten zwei Lagen findet man eine Durchmischung von Fe und Cu. Dass die Fe Filme unter 3 ML trotz einer Cu Durchmischung eine größere Magnetisierung aufweisen als bei höheren Bedeckungen ist möglicherweise auf das Vorhandensein von bcc-artigen Verzerrungen (in der zweiten Lage zu beobachten) zurückzuführen. Dazu sind die Inseln in PLD Schichten viel kleiner als in TD Schichten und können möglicherweise nicht die fcc-Struktur im Inneren (siehe [65]) stabilisieren. Darüber hinaus gibt es Hinweise, dass eine Durchmischung mit Cu von unter 50% keinen Einfluss auf die Magnetisierung der Filme hat. Weiters beobachtet man auch eine Abnahme der Inseldichte bis zur dritten Lage. Dadurch gibt es in den Filmen auch eine größere Zahl an Randatomen von Fe Inseln oder Fe Bereichen in der Schicht. Für Co auf Pt(111) konnte gezeigt werden, dass die Randatome von Co Inseln wesentlich stärker zur Anisotropie-Energie beitragen als Atome in der Schicht und somit die out-of-plane Magnetisierungsrichtung bewirken [92]. Das könnte auch im System Fe/Cu(111) gelten und die Ursache für die out-of-plane Magnetisierungsrichtung bis zu einer Bedeckung von 2 ML in den PLD Filmen sein.

4. Wachstum ultradünner Fe Filme auf Cu(100)

Thermisch deponierte Fe Filme auf Cu(100) haben schon seit langem das Interesse der Wissenschaft auf sich gezogen. Die Gründe dafür waren zum einen das vielfältige magnetische Verhalten der ultradünnen Filme bis zu einer Bedeckung von 10 ML und zum anderen das fast perfekte Lagenwachstum, das eine Untersuchung der Verknüpfung von Magnetismus und Struktur vereinfachen sollte. Die Untersuchung von Pulsed laser deposition (PLD) Filmen dieses Systems kann wichtige Erkenntnisse über die Grundlagen des Filmwachstums und den Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus liefern, zumal die magnetischen Eigenschaften der PLD Filme Unterschiede zu denen der TD Filme aufweisen [93, 94].

Wie auch bei den Fe Filmen auf Cu(111) deutlich wurde, gibt es eine Reihe von Versuchsparametern, die Einfluss auf den Wachstumsmodus, die Zusammensetzung und die Struktur der Filme haben. Diese Einflussgrößen sollen nun auch bei den PLD Fe-Schichten auf Cu(100) untersucht werden und die Unterschiede zu thermisch aufgetragenen Filmen bzw. deren Ursachen ermittelt werden. Da in den meisten Arbeiten über thermisch deponierte Fe Filme auf Cu(100) diese bei RT (Substrattemperatur) erzeugt wurden, und auch über magnetische Messungen auf bei RT erzeugten PLD Filmen berichtet wurde [93, 94], wurden PLD Fe Filme, gewachsen bei RT (300-310 K), ausführlich untersucht. Auf den Einfluss der Substrattemperatur auf das Wachstum und die Struktur wird danach kurz eingegangen.

Ein zweiter wichtiger Parameter ist die Energiedichte des Lasers am Target. Bei den Fe Filmen auf Cu(111) konnte gezeigt werden, dass eine höhere Energiedichte und damit verbunden eine höhere Energie der Ionen (und neutralen Atome) das Wachstum der Filme stark beeinflusst. Unterschiedliche Energiedichten bei ähnlicher Depositionsrate (die momentane Depositionsrate ist bei PLD um Größenordnungen höher als bei TD, siehe Kapitel 3) können durch Änderungen der Laserfokusgröße erreicht werden. Trotz der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Energiedichte und der verhältnismäßig geringen Unterschiede in der Energiedichte von teilweise nur 10%, die schon zu Änderungen im Filmwachstum führen können, kann auch hier wieder den großen Laserspots (Durchmesser größer 6 mm) eine niedrigere Energiedichte bei etwa gleicher Rate zugeordnet werden.

4.1 PLD Filme mit geringer Laser-Energiedichte

Die meisten der im folgenden besprochenen Filme wurden mit der gleichen (oder ähnlichen) Spotgröße von 32 mm^2 (Durchmesser ca. 6.4 mm) erzeugt. Die Energiedichten (Laserenergie pro Fläche) lagen zwischen 0.3 und 0.6 mJ/cm^2 , die Depositionsraten zwischen 0.04 und 0.3 ML/min . Im Filmwachstum und in der Struktur der Filme konnten keine Differenzen zu Filmen, die mit noch größeren Spotdurchmessern ($D = 9.4 \text{ mm}$) aufgebracht wurden, festgestellt werden. Im ersten Teil wurden alle Filme bei RT, die LT-Filme bei 200 K erzeugt. Alle STM Bilder wurden bei Stickstofftemperatur (ca. 85 K) gemessen.

4.1.1 Wachstum der Fe Schichten auf Cu(100) bis 2 ML Bedeckung

Während die thermisch aufgedampften Schichten erst ab der zweiten Lage Lagewachstum zeigen [95, 96] wachsen die PLD-Schichten schon von geringen Bedeckungen an Lage für Lage auf. Die Sub-Monolagen-Schichten zeigen einlagige Inseln, der Anteil von Inseln in der zweiten Lage ist bis zur fast geschlossenen ersten Lage gering. In Abbildung 4.1 sieht man einen Vergleich von Sub-Monolagen-Schichten die mit TD und PLD erzeugt wurden. Auffällig ist die hohe Inseldichte bei beiden Beschichtungsmethoden und die zu PLD-Schichten ähnliche Inselgrößenverteilung der TD-Schichten. Bei genauerer Analyse ergibt sich folgendes Bild: Die PLD-Schichten zeigen bei RT etwas höhere Inseldichte von 350 - 500 Inseln auf einer Fläche von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (Bedeckung ca. 0.15 ML), TD-Schichten im Vergleich haben Inseldichten von 180 (Bedeckung: 0.1 ML) bis 350 (0.2 ML) auf derselben Fläche. Das Maximum der Inselgrößenverteilung liegt bei PLD-Schichten bei kleineren Werten unter 1 nm^2 , bei TD-Schichten bei ca. 3 nm^2 . Das Vorhandensein einer größeren Anzahl an kleineren Inseln in den PLD-Schichten ist in den STM Bildern erkennbar. Auch bei einer Bedeckung von 0.35 ML weisen PLD-Schichten eine leicht höhere Inseldichte auf (PLD: 540 , TD: 420 Inseln auf $100 \times 100 \text{ nm}^2$).

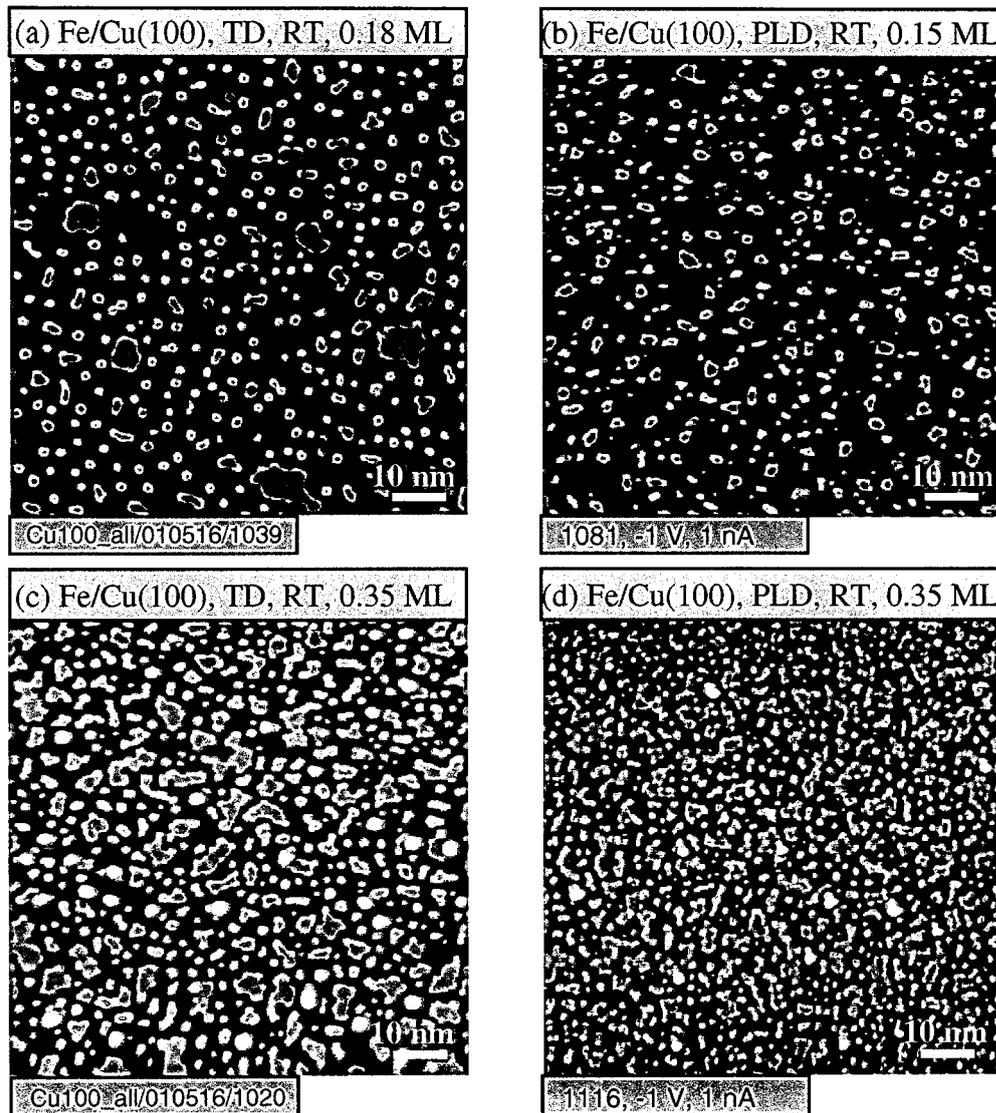


Abb. 4.1: Vergleich von TD und PLD Submonolagenfilmen von Fe auf Cu(100) aufgebracht bei RT. PLD: Spotdurchmesser: 6.4 mm, Depositionsrate: 0.08 ML/min, Druck während Deposition: $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Filme zeigen einlagige Inseln. PLD Filme weisen eine etwas höhere Inseldichte und eine größere Anzahl an sehr kleinen Inseln auf.

Auf den atomar aufgelösten STM Bildern bei geringen Bedeckungen (< 0.2 ML) in Abbildung 4.2 sieht man sowohl auf dem Cu Substrat als auch auf den Inseln hellere Atome mit einer scheinbaren Höhe von 0.3 bis 0.7 Å, die auf Gitterplätzen sitzen. Dass es sich hierbei um einen chemischen Kontrast handelt, kann durch STS Bilder bestätigt werden [95]. Die hellen ins Substrat eingebetteten Atomgruppen erscheinen bei höheren

Spitzenspannungen oft als dunkle nicht aufgelöste Bereiche (siehe auch [97]) und zeigen in der Spektroskopie von reinem Cu leicht abweichende Spektren.

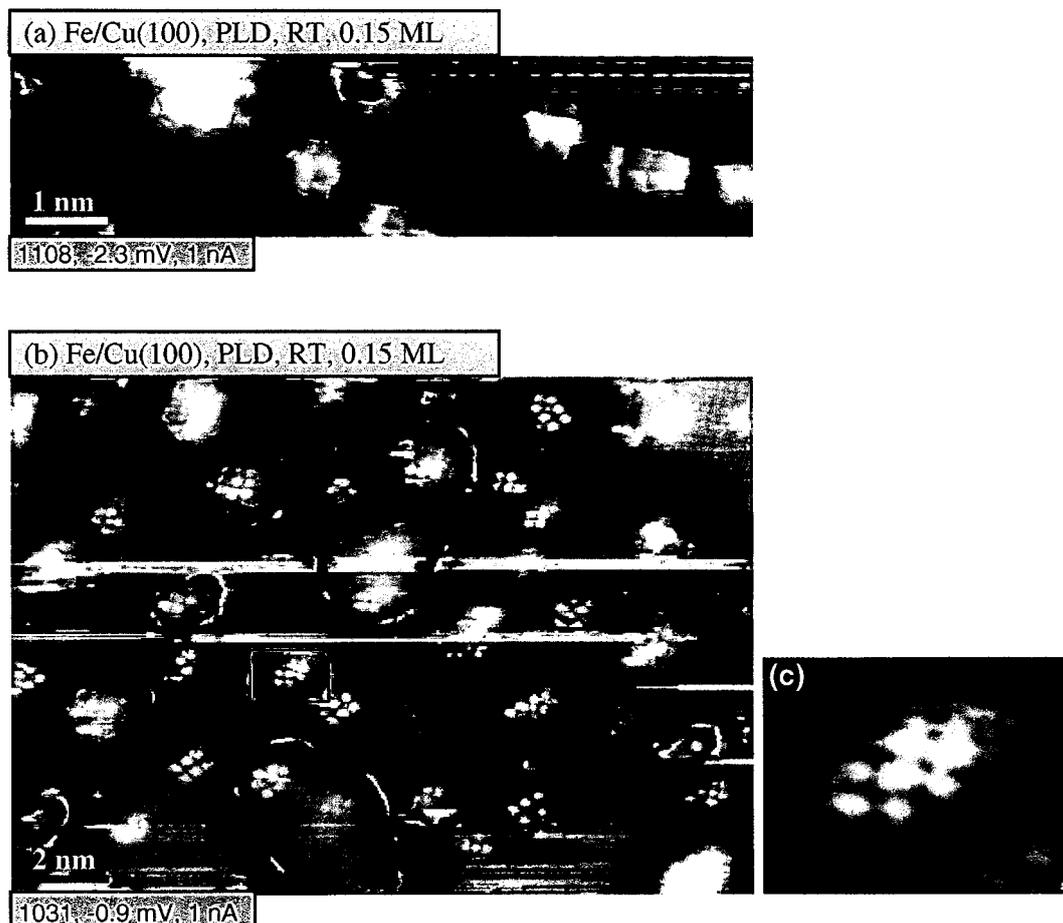


Abb. 4.2: STM Bilder von Filmen mit geringer Bedeckung (ca. 0.2 ML). Man sieht das atomar aufgelöste Substratgitter und die durch chemischen Kontrast heller erscheinenden eingebetteten Fe Atome, die in Gitterplätzen sitzen, (a) und (c). In (b) erkennt man auch die in den einlagigen Inseln (hauptsächlich Cu) eingebetteten hellen Fe Atome.

Durch die geringe Größe und die schlechtere Auflösung der Spektroskopieaufnahmen sind die Unterschiede in den I/U Spektren nicht so groß wie zwischen reinem Fe und reinem Cu. Die hellen Atome können aber als Fe Cluster die in das Substrat eingebettet sind identifiziert werden.

Die Inseln, auch sehr kleine mit nur etwa 1 nm Durchmesser, zeigen in der Spektroskopie Kurven, die sich nicht vom Cu Substrat unterscheiden. Zusätzlich sieht

man auch auf den Inseln eingebettete helle Atome. Das bedeutet, die Inseln bestehen zum Großteil aus Cu mit eingebetteten Fe Atomen.

Bei einer Bedeckung von ca. 1 Monolage wird das gegenüber der thermischen Deposition verbesserte Lagenwachstum deutlich. Abb. 4.3 zeigt bei einer Bedeckung von 0.8 ML weniger als 2% Gesamtflächenanteil von Inseln in der zweiten Lage. PLD Filme wachsen von Beginn an Lage für Lage auf. Dieses beinahe ideale Lagenwachstum setzt sich fort bis zu Bedeckungen von etwa 10 ML (siehe unten).

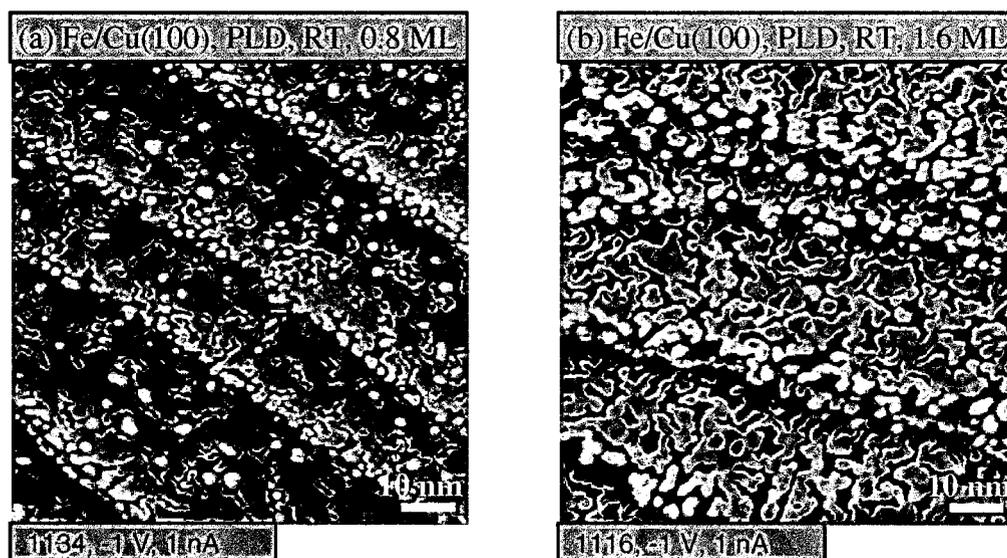


Abb. 4.3: STM Übersichtsbilder der 1 und 2 Lage. PLD Filme zeigen Lagenwachstum auch bei weniger als 2 ML Bedeckung. (a) 0.8 ML, Rate: 0.25 ML/min, Substrattemperatur: RT (b) 1.6 ML, Rate: 0.25 ML/min, RT.

In den atomar aufgelösten STM Bildern der ersten Lage (Abb. 4.4) erkennt man durch den chemischen Kontrast die helleren gleichmäßig verteilten Fe Bereiche, die meist aus 15 bis 50 Atomen bestehen.

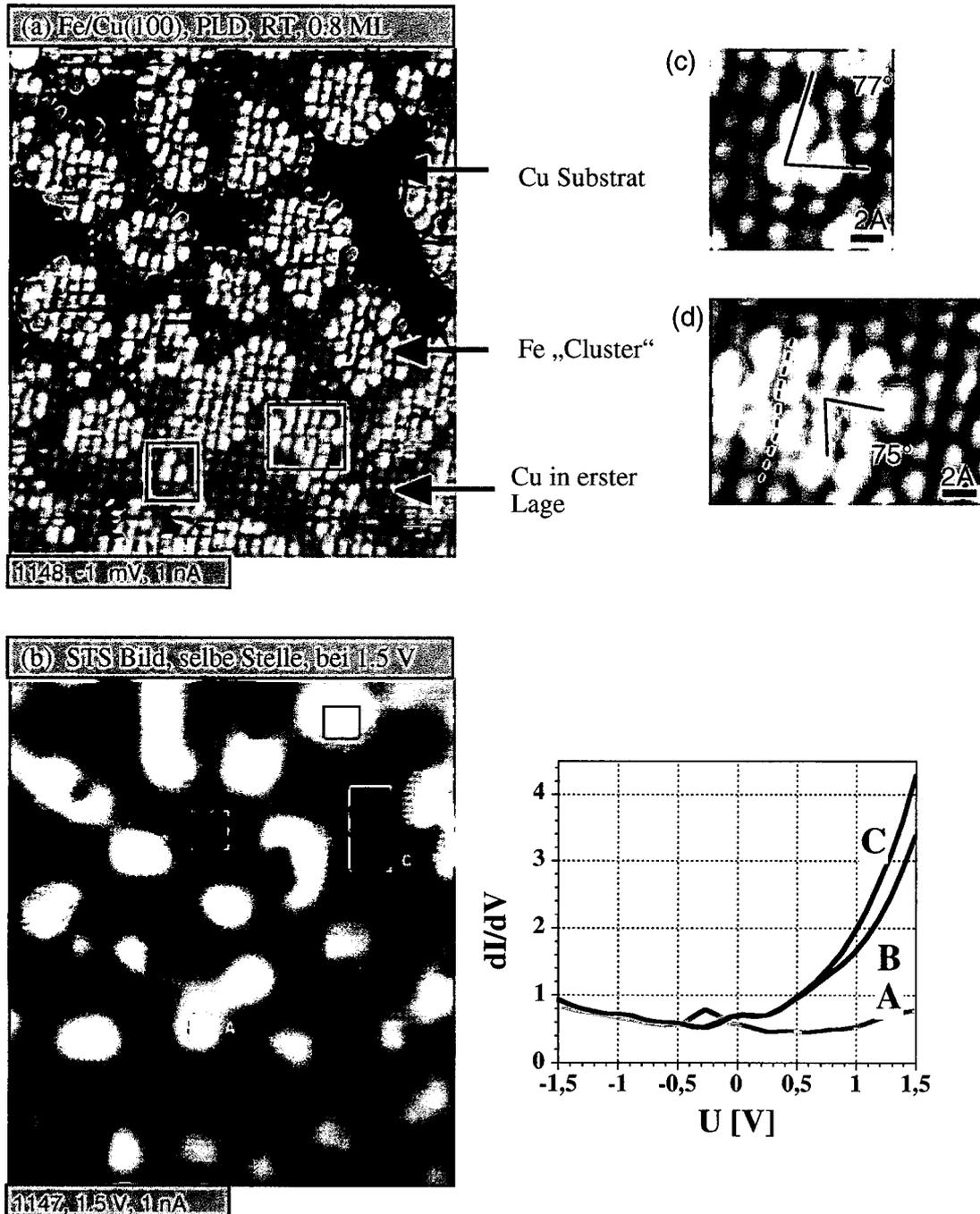


Abb. 4.4: (a) Atomar aufgelöstes STM Bild der ersten Lage. Man erkennt Gruppen von helleren Atomen die als Fe identifiziert werden können. Die dunkleren Atome, die 60% der ersten Lage ausmachen sind Cu Atome. Die dunklen Stellen sind Löcher in der Schicht, die den Blick auf das Cu Substrat ermöglichen. Zur Sichtbarmachung der Substratstruktur wurden diese Bildbereiche getrennt bearbeitet.

(b) STS Bild derselben Stelle. Die Grauwerte repräsentieren die unterschiedlichen Tunnelströme bei +1.5 V (bei diesem Wert unterscheiden sich die Spektren am stärksten). Die Regelschleife wurde bei -1.5 V Tunnelspannung eingestellt. Durch Vergleich der I/U (bzw. dI/dV) Kurven mit Kurven von reinem Cu und reinem Fe können die dunklen Bereiche als Cu und die hellen als Fe identifiziert werden. Sowohl in größeren Clustern als auch in Clustern von nur drei Fe-Atomen treten Winkel zwischen benachbarten Fe Atomen von etwa 75° auf, die einer verzerrten bcc-Struktur entsprechen (c), (d).

Es sind aber auch Gruppen von nur 3 oder 4 Fe Atomen vorhanden. Die dunkleren Bereiche um die Fe Bereiche herum sind Cu Atome, die den Rest der Schicht bilden. Durch Abzählen der Atome sowie durch Ausmessen der Flächenanteile von hellen Fe und dunkleren Cu Bereichen ergibt sich für die erste Lage eine Zusammensetzung von ca. 40% Fe und 60 % Cu (siehe Abb. 4.4 (a)). Die Identifizierung der helleren Bereiche als Fe und der umgebenden dunkleren zu Cu wird durch STS auf der selben Probenstelle bestätigt (Abb. 4.4 (b)). Die Kurven zeigen besonders bei einer Spannung von +1.5 V deutliche Unterschiede und stimmen mit STS Spektren von reinem Cu und reinem Fe überein. In der zweiten Lage nimmt der Cu Anteil ab und beträgt nur mehr etwa 20% (Abb. 4.5). Auch hier kann man in den Abbildungen mäandrierende dunkle Bereiche erkennen, die auch in der Spektroskopie die für Cu charakteristischen Spektren zeigen. Es wird deutlich, dass die Fe Bereiche erst bei einer Bedeckung von etwa 1.6 ML zusammenwachsen, bei geringeren Bedeckungen bestehen die Filme nur aus kleinen von Cu umgebenen Fe-Agglomerationen und bilden keinen geschlossenen Fe-Film.

Betrachtet man die atomare Struktur der Schichten unter 2 ML fällt auf, dass von Beginn an keine ideale pseudomorphe fcc-Struktur des Fe zu finden ist. Vielmehr bemerkt man sowohl in den größeren Fe-Atomgruppen in der ersten Lage, als auch bei Gruppen von nur drei Atomen Gitterverzerrungen, die zu Winkeländerungen von bis zu 15° , also Winkeln zwischen benachbarten Atomen von 75° führen (Abb. 4.4, 4.5). Diese Strukturen wurde in gleicher Form auch bei den thermisch deponierten Filmen beobachtet [95]. Dort wurden diese Gitterverzerrungen mit Winkeln, die eher einer verzerrten bcc-Struktur als einer fcc Struktur entsprechen, als ungeordnete Anfänge

einer geordneten bcc-artigen Struktur, die zwischen 2 und 5 ML Bedeckung auftritt, interpretiert.

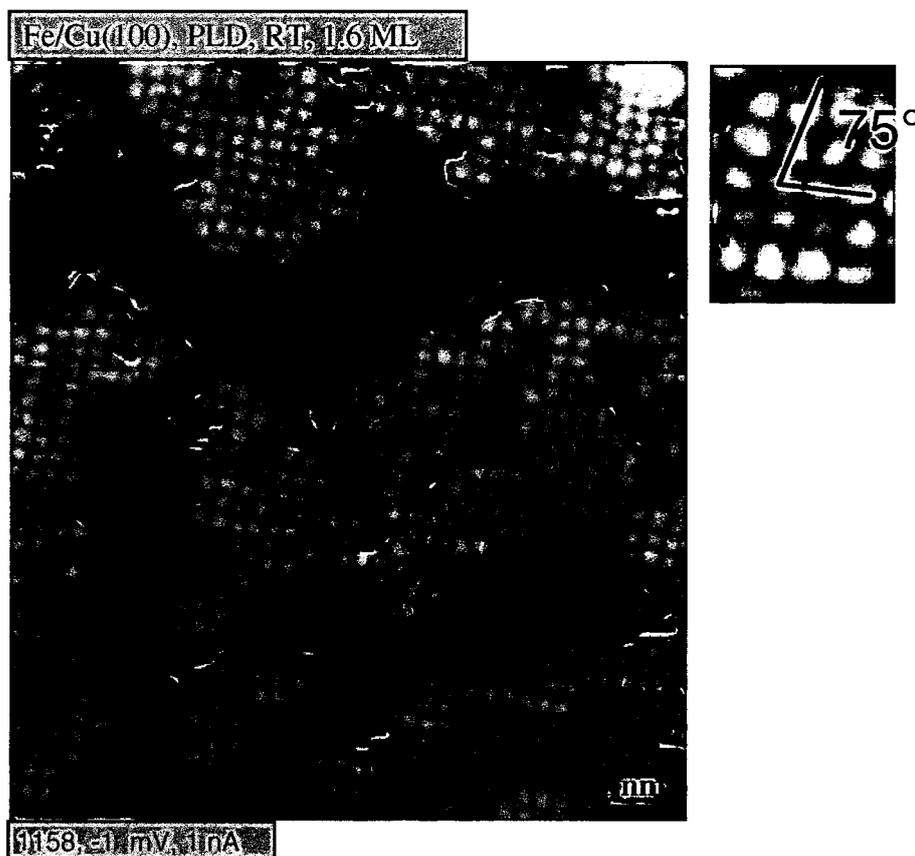


Abb. 4.5: Atomar aufgelöstes STM Bild der zweiten Lage. Bildverarbeitung: Die Helligkeit der ersten Lage wurde angehoben. Bedeckung: 1.6 ML. Die etwas dunkleren Bereiche sind Cu in der selben Lage. Die Struktur des Fe Films ist nicht eine pseudomorphe fcc Struktur, sondern die Atomreihen sind leicht Zick-Zack-förmig verzerrt mit bcc-artigen Winkeln.

4.1.2 PLD-Schichten mit zwei bis fünf Monolagen

Wie schon im vorigen Absatz erwähnt, zeigen die Schichten bei geringen Bedeckungen einen hohen Cu Anteil (bis zu 60% in der ersten Lage), der von Lage zu Lage abnimmt (Abb. 4.6). In der dritten Lage findet man nur mehr etwa 10% Cu Anteil in der fünften Lage ist der Cu Anteil nur mehr sehr gering. Durch die Verringerung und

Verkleinerung der Cu Bereiche ist auch ein Nachweis mit Hilfe der STS immer schwerer möglich, einzelne Cu Atome können nicht mehr aufgelöst werden.

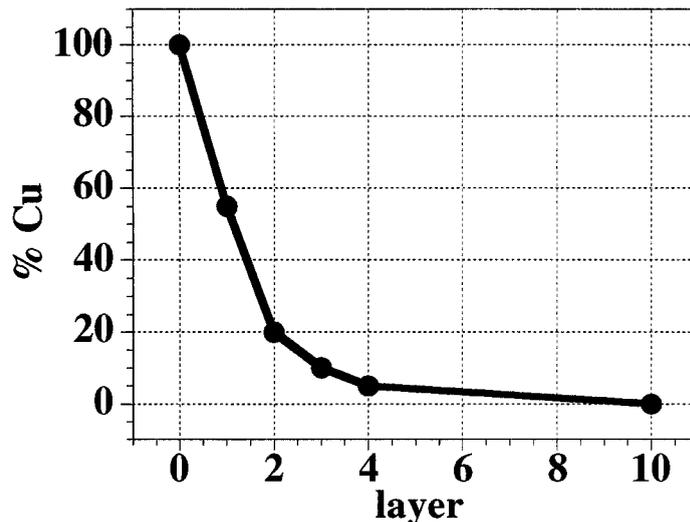


Abb. 4.6: Cu Anteil in der jeweiligen Lage. Der Cu-Anteil wurde aus atomar aufgelösten STM-Bildern mit chemischem Kontrast durch Auszählen der Atome bestimmt. Bei geringen Bedeckungen zeigen die PLD Filme einen hohen Anteil an Cu in der Schicht bei 1 ML sogar fast 60%.

Ein Charakteristikum sowohl der thermisch aufgedampften Filme als auch der PLD Filme zwischen 2 und 5 ML ist eine zumindest teilweise geordnete bcc-ähnliche Struktur. Diese Struktur zeichnet sich durch einen Scher-Winkel von $13-15^\circ$ aus, so dass der Winkel zwischen benachbarten Atomen bei etwa 75° liegt. In beiden Arten von Filmen beobachtet man Zick-Zack förmige Atomreihen, die Bereiche mit einer Breite von mehreren Reihen (4-6 in thermisch deponierten Filmen) bilden. Dieser Struktur wurde in Ref. [98, 95] der Name Nanomartensit gegeben.

Bei den 2 Monolagen dicken Filmen sind die lateralen Verzerrungen noch lokal d.h. es gibt keine geordneten, mehrere Atomreihen breiten Bereiche (siehe Abb. 4.5). Die maximale Verschiebung der Atome senkrecht zur Richtung der Atomreihen beträgt ca. 0.5 \AA . Im Mittel sind die Abweichungen deutlich geringer. Eine (1×4) Struktur wie in LEED Auswertungen für diese Bedeckung ermittelt [99] ist in den STM Bildern der Filme nicht (ev. sehr lokal) zu beobachten. Dazu müssen bei dieser Bedeckung auch die

noch hohe Cu Durchmischung und die dadurch flächenmäßig kleinen zusammenhängenden Fe Bereiche berücksichtigt werden. Die Filme wachsen also nicht pseudomorph in fcc Struktur, sondern bilden, oft in beiden Richtungen, Zick-Zack-förmige Reihen mit bcc-artigen Bindungswinkeln ohne langreichweitige Ordnung.

In der dritten Lage trifft man lokal auf eine (1x4) Struktur, die meisten Bereiche zeigen aber wieder kleinräumig ungeordnete bcc-artige Verzerrungen. Die Zick-Zack-förmigen Anordnungen weichen um einen Winkel von ca. 14° von der Richtung der Atomreihen ab. Eine weitreichende Ordnung wird durch Cu Einlagerungen unterbunden (siehe Abbildung 4.8).

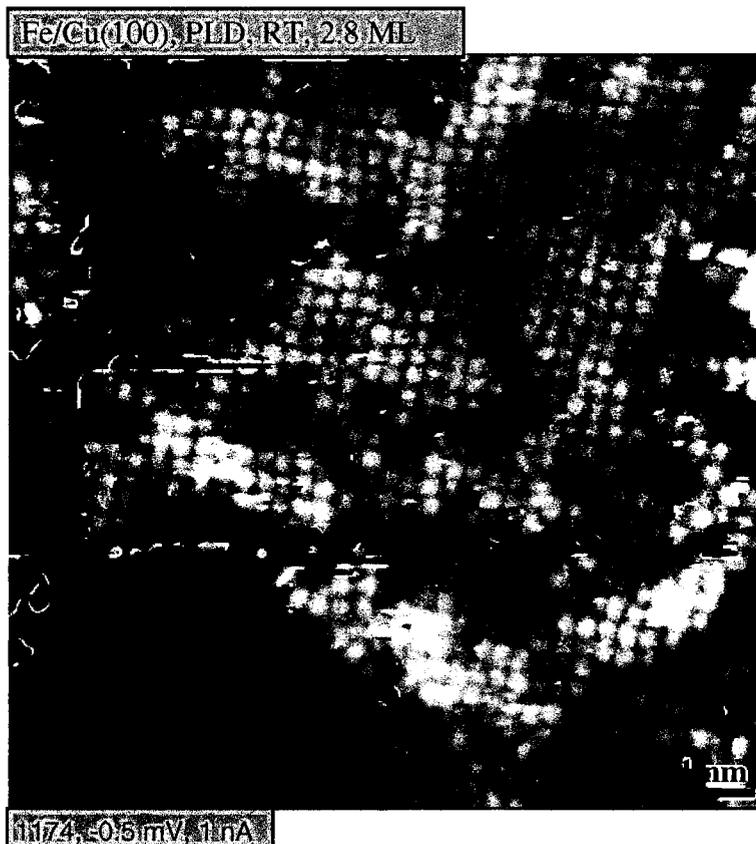


Abb. 4.7: STM Bild der 3. Lage (Bedeckung: 2.8 ML). Die Fe-Atome sind bcc-artig um Winkel von ca. 15° verzerrt und bilden Zick-Zack förmige Reihen. In einigen Bereichen ist eine (1x4) Struktur zu erkennen. Die dunkleren Bereiche in der Schicht sind Cu-Atome (10% Cu Anteil). Die untere (zweite) Lage wurde aufgehellt.

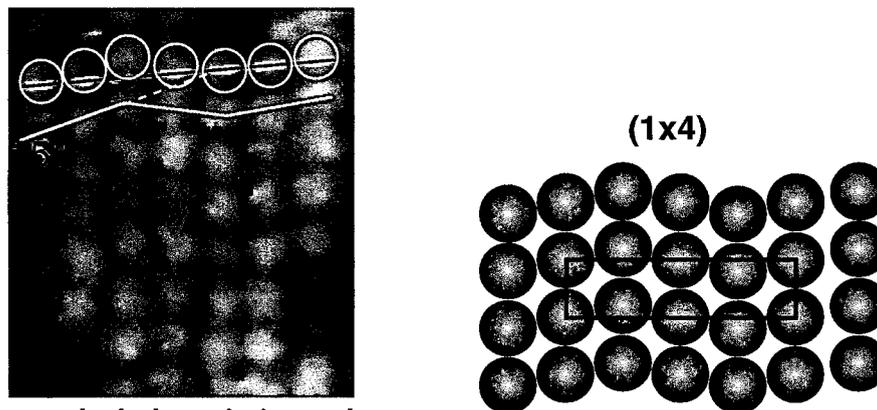


Abb. 4.8: Bereich der dritten Lage, in dem eine (1x4) Struktur zu sehen ist. STM Bild (Ausschnitt aus Abb. 4.7) und Modell.

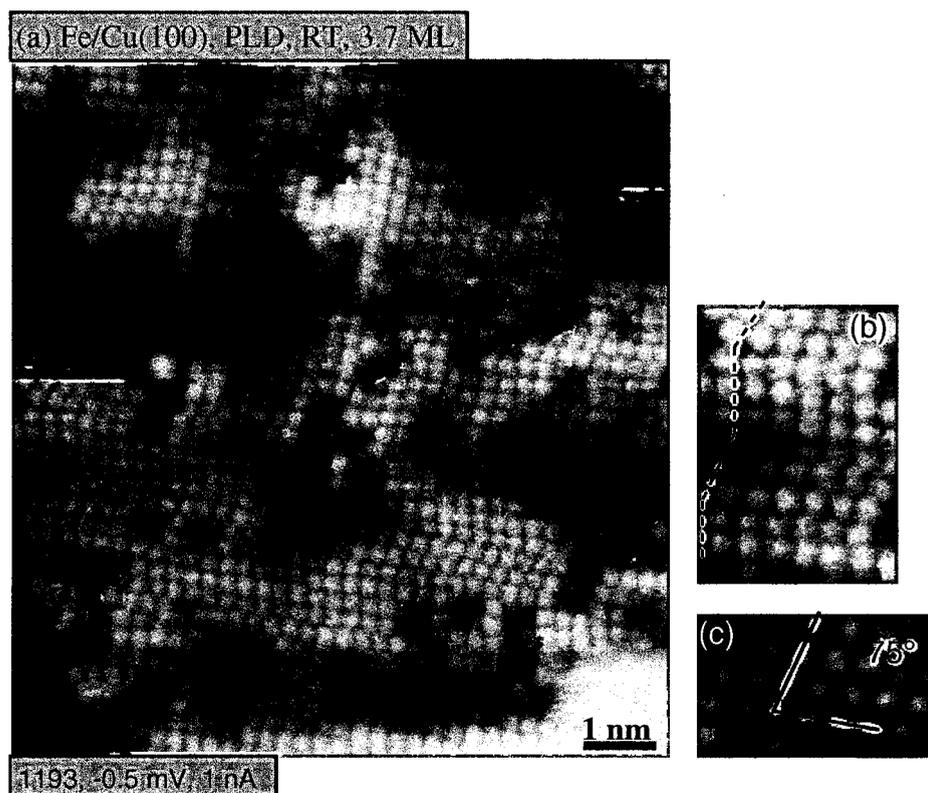


Abb. 4.9: STM Bild der 4. Lage (Bedeckung: 3.7 ML). Die nanomartensitische (bcc-artige) Struktur ist voll ausgeprägt. Es sind noch Cu-Bereiche (dunkler) in der Schicht vorhanden (a). In (b) ist die Zick-Zack Form der Atomreihen verdeutlicht und (c) zeigt die typischen Bindungswinkel von 75° .

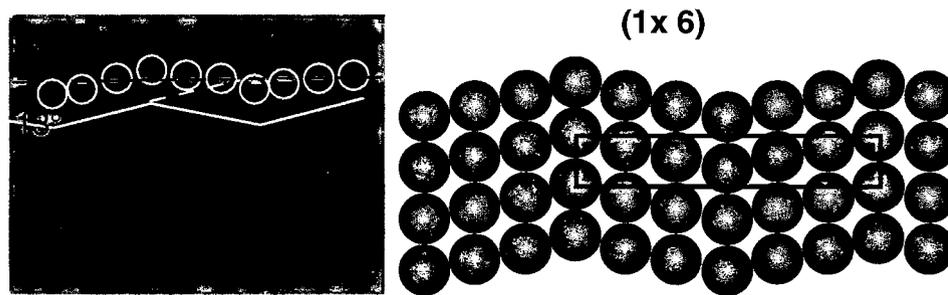


Abb. 4.10: Ausschnitt aus dem STM Bild Abb. 4.9. Man sieht die nanomartensitische Struktur, die in diesem Bereich eine (1x6) Periodizität zeigt.

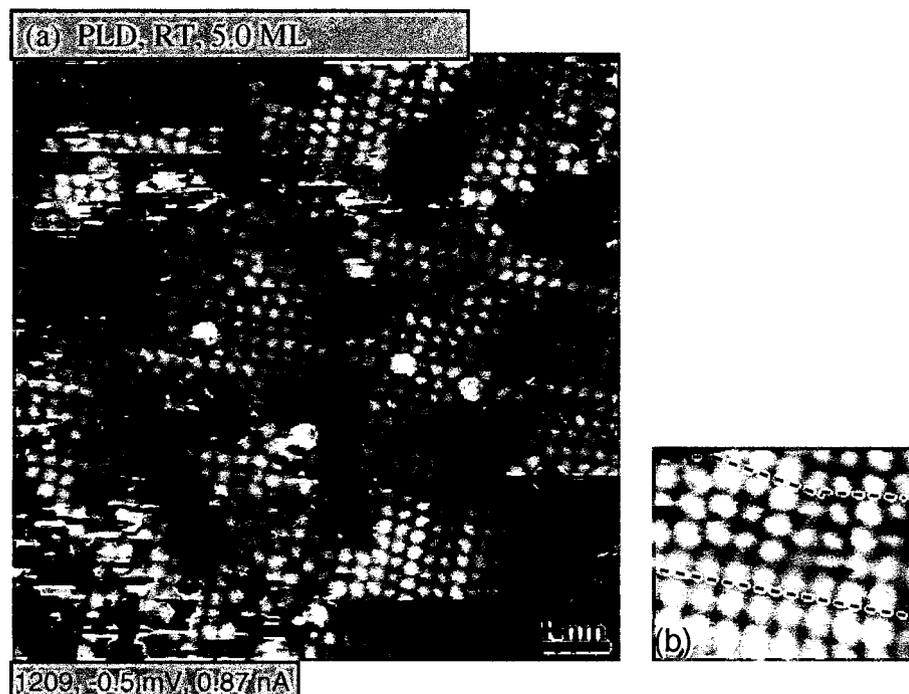


Abb. 4.11: STM Bild der 5. Lage. In diesem Bild ist vorwiegend die bcc-artige nanomartensitische Struktur zu beobachten. Kleine Bereiche zeigen auch die fcc-Struktur. In (b) ist eine Domänengrenze zwischen fcc- und bcc-artiger Struktur abgebildet. Beim Übergang vom fcc- zum bcc-artigen Bereich ist eine plötzliche Kontraständerung im STM-Bild zu erkennen.

Erst in der vierten Lage (Abb. 4.9) ist die Zick-Zack-Form der Atomreihen voll ausgeprägt und erstreckt sich über bis zu 10 Reihen, weniger oft unterbrochen von Cu-Einlagerungen. Es handelt sich hierbei um eine (1x6) Struktur (siehe Abb. 4.10), die auf größeren ungestörten Bereichen auftritt. Lokal treten auch Strukturen mit anderer Periodizität auf. Die maximale Größe der lateralen Abweichungen beträgt bis zu 1 Å.

In Abb. 4.11 (a) sieht man vorwiegend bcc-artige Bereiche in der fünften Lage während in Abb. 4.12 fcc Bereiche dominieren. Zusätzlich ist in Abb. 4.11(b) eine Domänengrenze zwischen fcc-Struktur und Nanomartensit abgebildet.

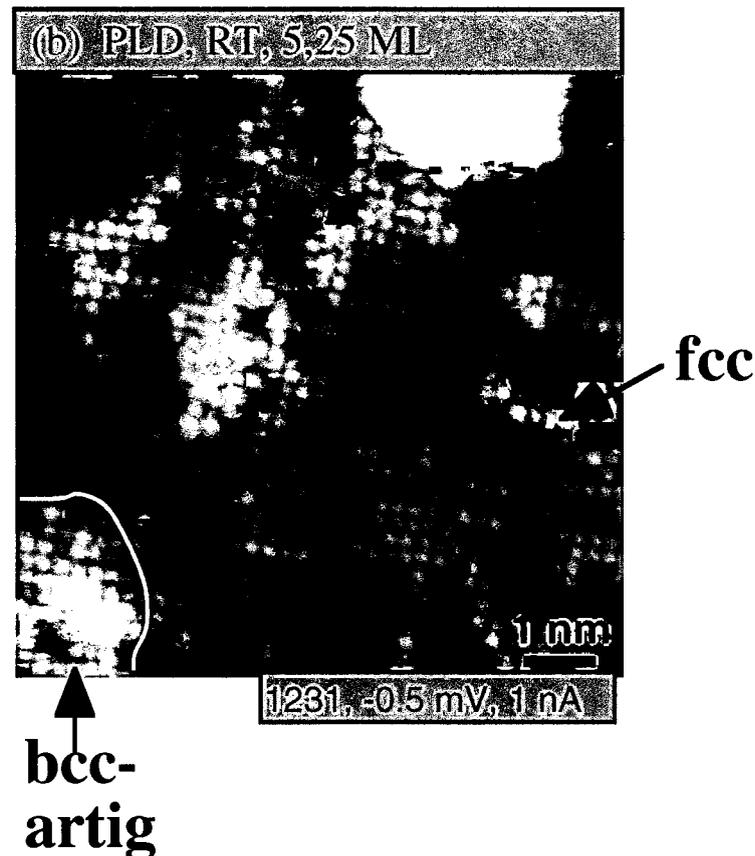


Abb. 4.12: STM Bild der 5. Lage. In diesem Oberflächenausschnitt ist hauptsächlich fcc-Struktur zu sehen. Die dunklen sternförmigen Stellen sind wahrscheinlich Adsorbate in Muldenplätzen.

Da die bcc-artige Struktur und die fcc-Struktur unterschiedliche Lagenabstände aufweisen, ist es möglich die Anteile der unterschiedlichen Phasen aus STM Bildern zu bestimmen in denen störender Untergrund sorgfältig abgezogen wurde. Die laterale Verschiebung der Atompositionen zusammen mit Erhöhung des Abstandes zwischen den Lagen von 5-6 %, aus LEED Messungen bestimmt [100, 101, 102, 103], führt zu einem Lagenabstand von 0.248 nm für die bcc-artige Struktur [95]. Da dieser Lagenabstand für alle Lagen gilt, sollte sich damit ein Höhenunterschied von ungefähr 30 pm

ergeben und die bcc-artige Struktur in den STM Aufnahmen höher (heller) erscheinen. Dies kann man auch an atomar aufgelösten Bildern demonstrieren (siehe Abb. 4.13).

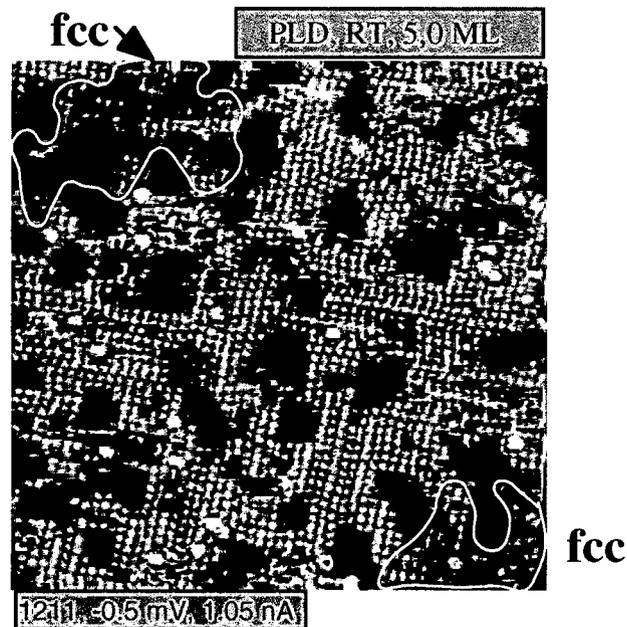


Abb. 4.13: Atomar aufgelöstes STM Bild der 5. Lage. Durch Erhöhen des Kontrastes kann der Höhenunterschied (ca. 30 pm) zwischen fcc- Bereichen (dunkler) und bcc-artigen Bereichen (heller) demonstriert werden.

Aus den STM Bildern in Abb. 4.14 wurde der Anteil der bcc-artigen Struktur zwischen 2 und 10 Lagen ermittelt. Es wurde dabei nicht das ganze Bild sondern nur die Anteile innerhalb einer Lage berücksichtigt. Für die zweite und dritte Lage gilt, dass die bcc-artige Struktur noch lokal und ungeordnet ist, aber keine größeren pseudomorphen fcc-Bereiche existieren. Es sind daher keine Höhenunterschiede (höchstens kleinräumig durch unterschiedliche Höhen der Atomreihen) zu erkennen und der Anteil der bcc-artigen Phase wird mit nahe 100% angenommen. Erst in der vierten Lage kann man deutlich hellere und dunklere Bereiche innerhalb der Ebene unterscheiden. Es können Werte von knapp unter 50% bcc Anteil für die vierte Lage und von etwa 30% für die fünfte Lage abgeschätzt werden (siehe Abb. 4.15).

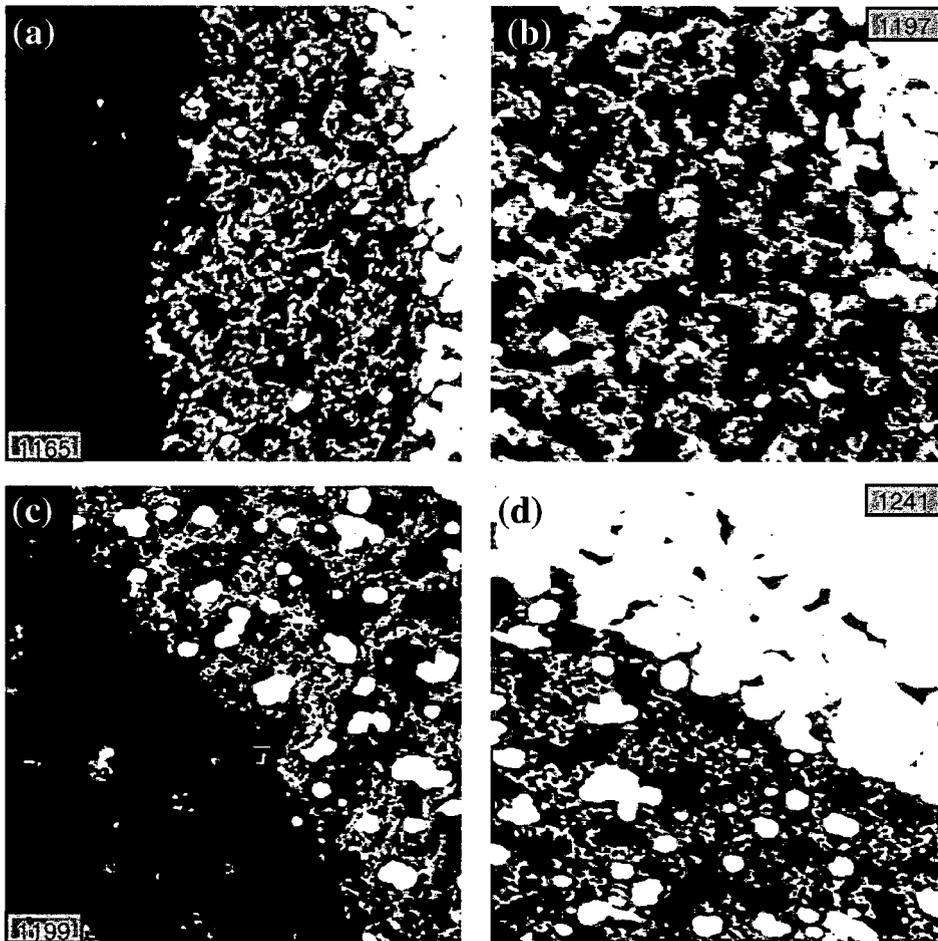


Abb. 4.14: STM-Bilder mit stark erhöhtem Kontrast, die den Anteil der fcc- und der bcc-artigen Struktur an der Oberfläche zeigen. Durch eine Volumsvergrößerung der bcc-artigen Struktur erscheint diese im STM Bild höher (heller). Alle Bilder zeigen einen Bereich von $100 \times 100 \text{ nm}^2$. (a) 3. Lage: Es sind keine Helligkeitsunterschiede feststellbar d.h. kein fcc-Anteil. (b) 4. Lage: Man sieht hellere und dunklere Regionen. Der fcc-Struktur Anteil beträgt etwa 50%. (c) 5. Lage: der fcc-Struktur Anteil beträgt ca. 30%. (d) 6. Lage: Es sind keine Helligkeitsunterschiede festzustellen. Kein Anteil an bcc-artiger Struktur.

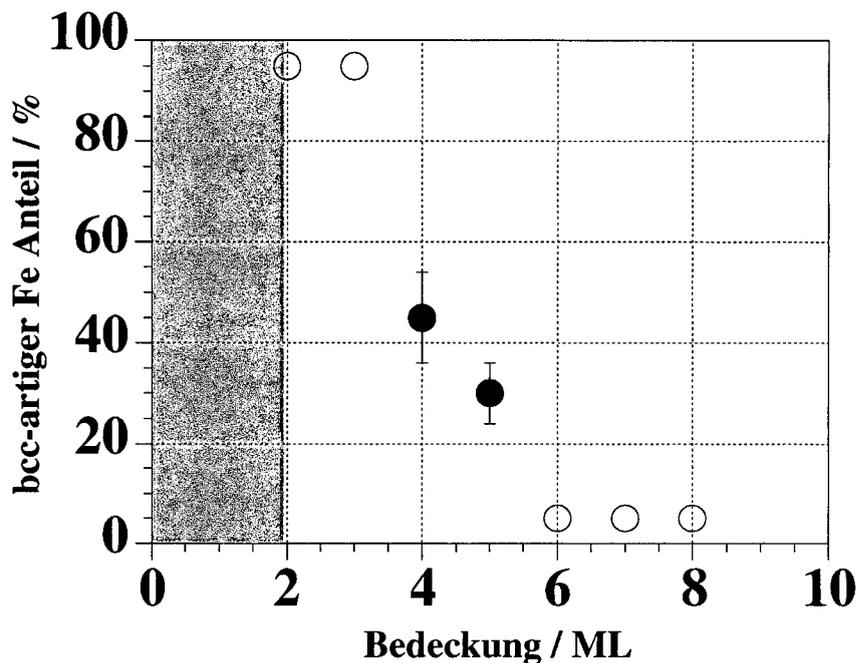


Abb. 4.15: Abhängigkeit des Anteils der bcc-artigen Struktur von der Bedeckung. Der bcc-Anteil im Film wurde nur in der jeweiligen Lage (nur ganzzahlige Werte) unabhängig von der exakten Bedeckung bestimmt. Man sieht die starke Abnahme zwischen der dritten Lage, die völlig rekonstruiert ist und der 6. Lage, die fast keine bcc-Anteil mehr aufweist. Geringe bcc-Anteile in der 7. und 8. Lage werden durch „bcc-Nadeln“ (siehe Text) verursacht.

4.1.3 PLD-Filme mit einer Bedeckung von 6-10 Monolagen

Bei 6 Monolagen dicken Filmen findet man Lagenwachstum (Abb. 4.16) und die sechste Lage weist auch bei RT eine $(2 \times 2) p4g$ Rekonstruktion auf Teilen der obersten Lage auf (Abb. 4.17, 4.18). Es existieren fast keine bcc-artigen Verzerrungen (Nanomartensit) mit (1×6) Struktur mehr. Auch die $(2 \times 2) p4g$ Struktur zeigt bcc-ähnliche Winkel von etwa 72° , aber im Gegensatz zur nanomartensitischen Struktur existiert keine langreichweitige bcc-Anordnung.

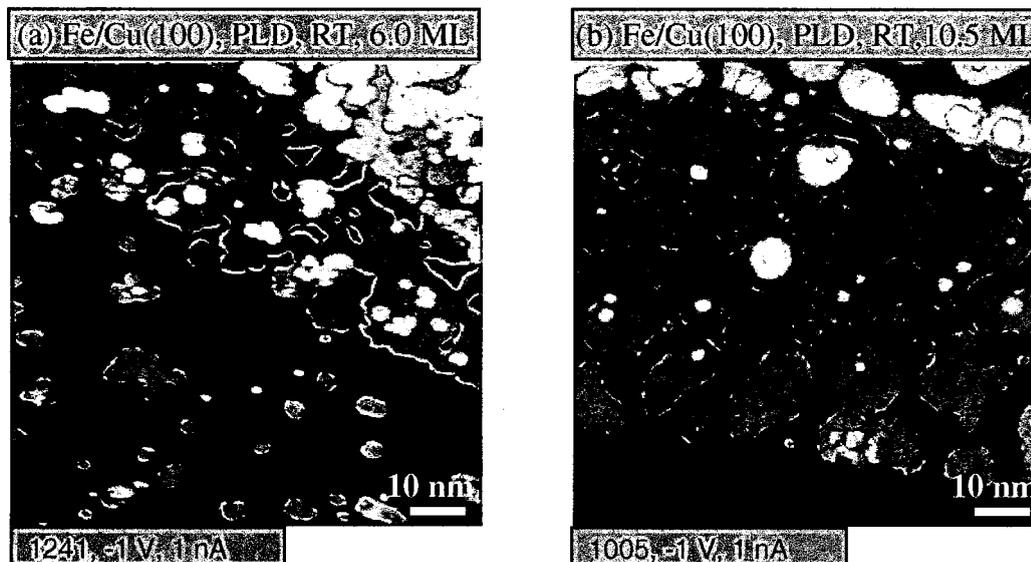


Abb. 4.16: STM-Bilder bei einer Bedeckung von 6 bzw. 10.5 ML. Die Bilder zeigen, dass die PLD-Filme (präpariert bei RT) bis zu einer Bedeckung von 10 ML nahezu ideal Lage für Lage aufwachsen.



Abb. 4.17: Atomar aufgelöstes STM-Bild der 6. Lage. Während es in den meisten Bereichen nur geringe Abweichungen von einer fcc-Struktur gibt, ist auf Teilen des Films eine $(2 \times 2) p4g$ Überstruktur feststellbar (siehe Abb. 4.18). Die Natur der dunklen Bereiche ist ungeklärt.

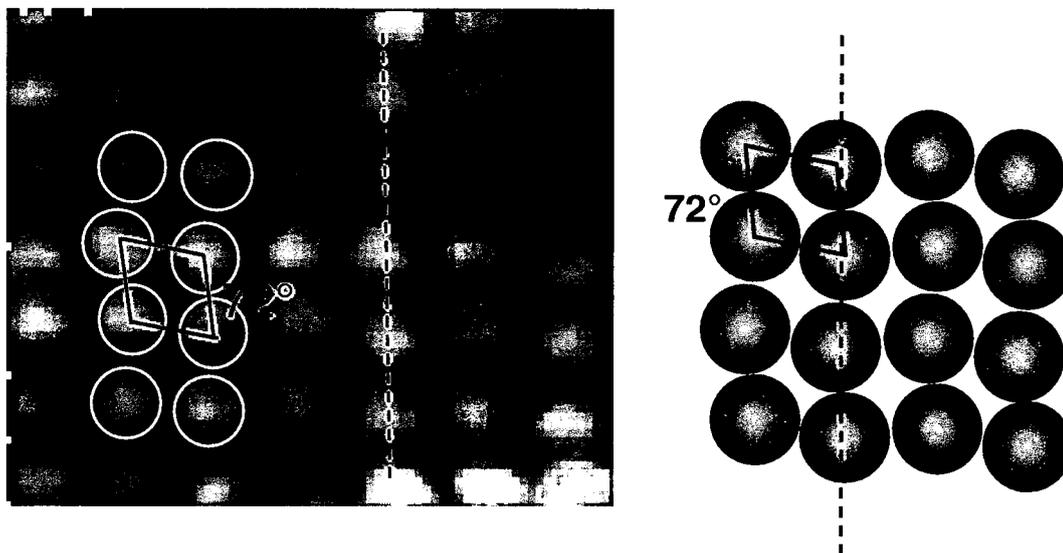


Abb. 4.18: Teilbereich der 6. Lage mit einer $(2 \times 2)p4g$ Rekonstruktion. Ausschnitt aus STM-Bild (Abb. 4.17) und Modell.

Die $(2 \times 2)p4g$ Struktur lässt sich leicht als Superposition von zwei $(1 \times 2)p2mg$ Domänen darstellen, wobei diese Struktur Ähnlichkeiten zu den nanomartensitischen (1×4) und (1×6) Strukturen aufweist, allerdings mit einer „Wellenlänge“ von nur zwei Atomabständen.

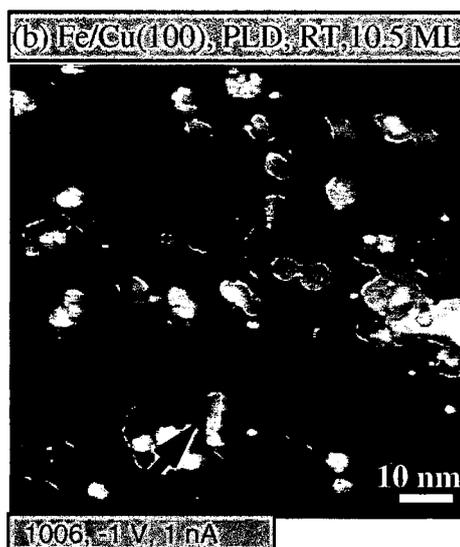


Abb. 4.19: 10 ML Film mit einem länglichen, schmalen bcc-Nanokristall (Pfeil), der im STM-Bild heller erscheint. Diese Struktur wurde auch bei TD-Filmen beobachtet und genauer untersucht [95].

In den STM Bildern eines Filmes mit etwa 10 Monolagen Bedeckung, ist immer noch annähernd Lagenwachstum zu sehen [Abb.4.16 (b)]. Deutlich sind auch die länglichen helleren Bereiche, die sich auch über Stufenkanten und Inseln erstrecken können, und in thermisch deponierten Filmen als verzerrte bcc-Bereiche identifiziert und „bcc-Nadeln“ benannt wurden [98].

4.1.4 Einfluss der Substrattemperatur auf das Filmwachstum

Um das Filmwachstum der Fe Filme auf Cu(100) und den Zusammenhang mit den Versuchsparametern besser zu verstehen, wurden auch Filme bei einer Temperatur des Cu-Substrats von ca. 200 K erzeugt. In Abb. 4.20 sind Filme zu sehen, die mit einem großen Spotdurchmesser von ca. 9.4 mm (Fläche: ca. 70 mm², Energiedichte: ca. 0.5 mJ/cm², Rate: 0.5 ML/min) also mit im Unterschied zu kleinen Laserspots geringerer Energiedichte produziert wurde.

In Abb. 4.20 (c) ist zu beobachten, dass die Inseln in Sub-Monolagenfilmen zuerst einlagig wachsen und nicht wie beim Doppellagen-Wachstum von Fe auf Cu(111) schon sehr kleine Inseln aus zwei Lagen bestehen.

Bei höheren Bedeckungen erkennt man aber, dass kein Lagenwachstum stattfindet, sondern der flächenmäßig größte Anteil des Films mit einer Bedeckung von 1.2 ML sind Inseln in der zweiten Lage und der Anteil des Cu-Substrats an der Gesamtfläche beträgt über 20%. In Abb. 4.20 (b) sieht man im Höhenprofil hauptsächlich zwei Lagen hohe Inseln. Obwohl diese Filme denen auf Cu(111), die Doppellagenwachstum zeigen, ähneln, ist die Entwicklung eine andere.

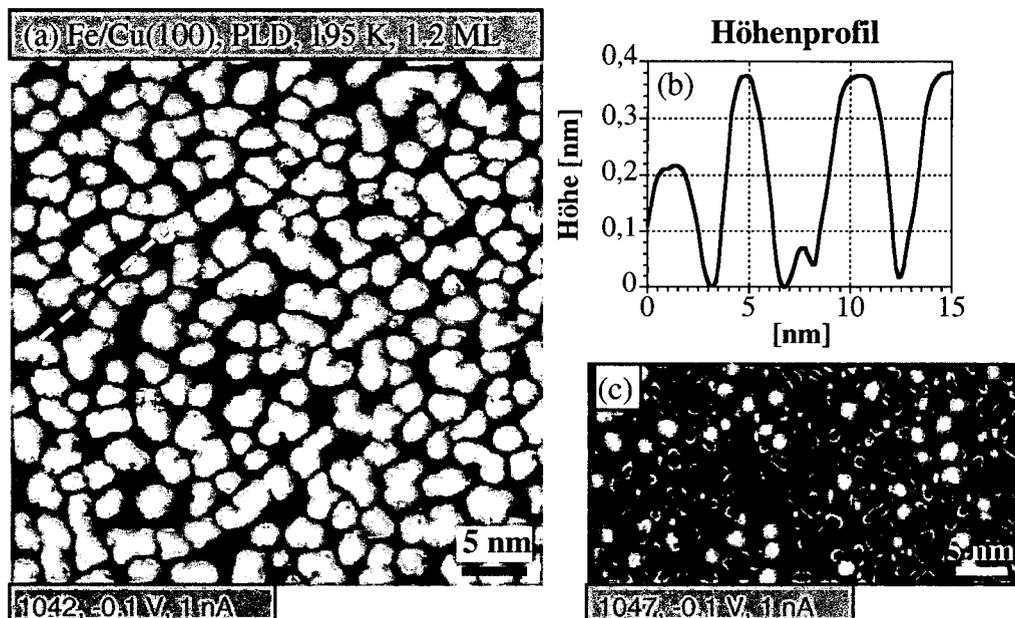


Abb. 4.20: Wachstum der PLD-Filme bei ca. 200 K mit geringer Teilchenenergie (großer Spot). (a) Bei einer Bedeckung von 1.2 ML wachsen die Inseln hauptsächlich als Doppellagen-Inseln. Nur ca. 20% Anteil an der Gesamtfläche ist unbedeckte erste Lage, ca. 20% freies Substrat. (Spotdurchmesser: 9.4 mm, Energiedichte: ca. 0.5 mJ/cm²) (b) Höhenprofil (c) Wachstum bei einer Bedeckung von 0.4 ML. (Substrattemperatur: 200-210 K, gleicher Laserspot wie in (a)). Die Inseln beginnen als Einlageninseln zu wachsen.

4.2 Filmwachstum bei höherer Laser-Energiedichte

Verkleinert man den Spotdurchmesser und erhöht damit die Energiedichte, bzw. die Energien der ablatierten Teilchen im Plasma, bei annähernd gleich bleibender Depositionsrate ändert sich auch das Schichtwachstum. Dies ist am deutlichsten bei Filmen, die bei Substrattemperaturen von 200 K deponiert wurden, zu erkennen. Bei einem Spotdurchmesser von ca. 3.7 mm (Fläche: 11 mm², Energiedichte: 0.52 J/cm², Rate: 0.18 ML/min) zeigen die Filme auch bei einer Substrattemperatur von 200 K Lagenwachstum (Abb. 4.21) und zeigen keine topographischen Unterschieden zu Filmen die bei RT gewachsen wurden.

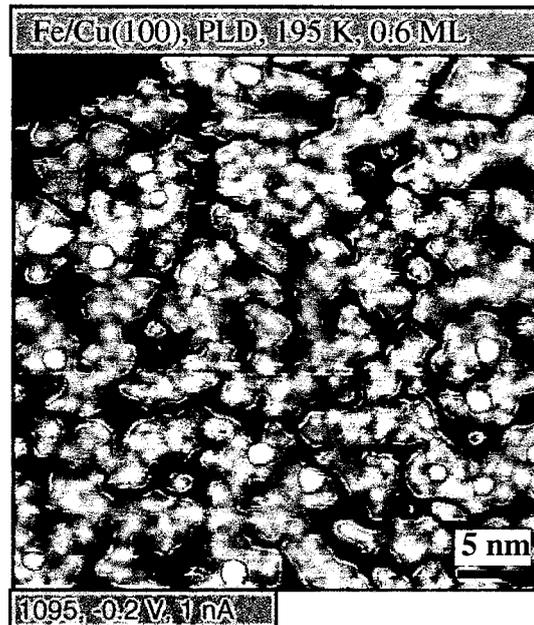


Abb. 4.21: Wachstum der PLD-Filme bei tiefer Temperatur (ca. 200K) mit hoher Teilchenenergie (kleiner Laserspot-Durchmesser). Höhere Teilchenenergie führt zu verbessertem Lagenwachstum. (T : 190-200K, Spot Durchmesser: ca. 3.6 mm, Energiedichte: ca. 0.52 mJ/cm^2)

Filme bei 200 K mit höherer Laserenergiedichte erzeugt weisen auch bei höheren Bedeckungen bis 3.5 ML Lagenwachstum auf (für noch höhere Bedeckungen gibt es keine Versuche). Auf der dritten Lage konnte wie bei den RT Filmen keine Höhendifferenzen, die auf einen fcc-Struktur Anteil hindeuten, gefunden werden und der Cu Anteil in der dritten Lage beträgt etwa 10-15%, entspricht damit den Werten für RT Filme mit geringerer Energiedichte.

Vergleicht man Filme mit einer Bedeckung von etwas unter 1 ML, bei denen unterschiedliche Spotgrößen für die Ablation verwendet wurden, die aber bei gleicher Substrattemperatur (RT) deponiert wurde, fällt eine lokalere Verteilung von Fe und Cu Bereichen in den Filmen mit höherer Energiedichte bei der Ablation auf (siehe Abb. 4.22). Die Fe-Bereiche in der ersten Lage sind kleiner und die Grenzen sind weniger deutlich in den STM Bildern erkennbar. In atomar aufgelösten STM Bildern wird diese Beobachtung bestätigt (Abb. 4.23). Im Gegensatz zum Schichtwachstum bei geringerer Energiedichte (vergleiche Abb. 4.4) sind hier keine größeren Fe Cluster mit 20 bis 50 Atomen zu sehen, es sind nur kleine Cluster (< 10 Atome) von heller erscheinenden

Atomen und hellere Einzelatome festzustellen. Für eine genaue Analyse ist die Anzahl und Qualität der STM Bilder nicht ausreichend aber qualitativ lässt sich aussagen, dass es mehr aber kleinere Fe-, „Cluster“ in der ersten Lage gibt und der Anteil an Cu scheint etwas höher zu sein als in den Filmen, die mit geringerer Spotgröße erzeugt wurden.

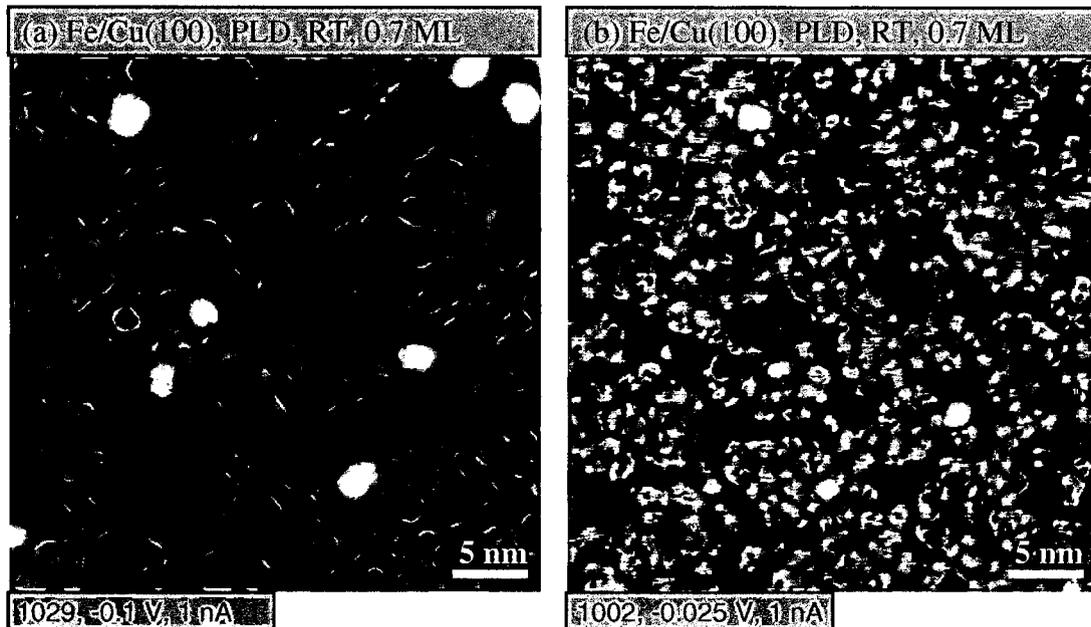


Abb. 4.22: Vergleich von PLD-Filmen (Bedeckung: ca. 0.7 ML), die bei RT mit unterschiedlichen Laserspotgrößen (Teilchenenergien) erzeugt wurden. (a) Spotdurchmesser: 9.4 mm, Energiedichte: 0.5 J/cm^2 , Rate: 0.4 ML/min. (b) Spotdurchmesser: 4 mm, Energiedichte: 0.4 J/cm^2 , Rate: 0.16 ML/min. In Bild (a) sind die Fe Cluster (hell) umgeben von Cu (dunkel) größer und regelmäßig verteilt. In (b) sind die zusammenhängenden Fe Bereiche kleiner, ungeordnet und weniger deutlich zu erkennen.

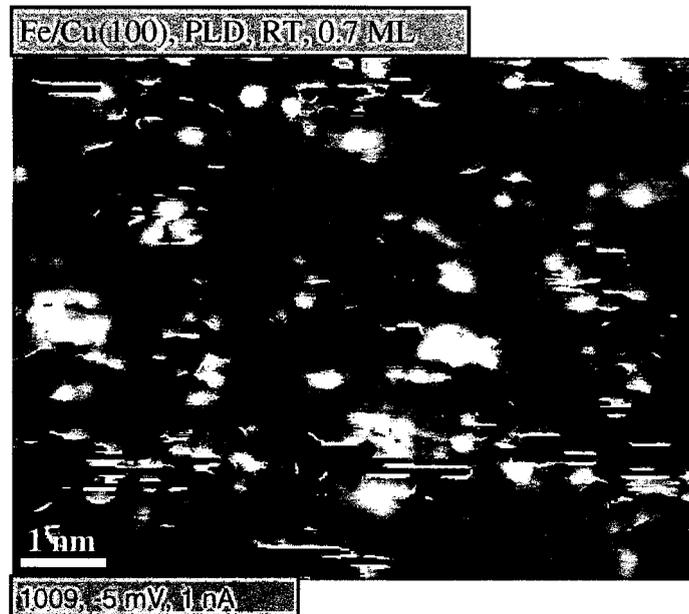


Abb. 4.23: Atomar aufgelöstes STM-Bild der ersten Lage. Die hellen Fe-Bereiche bestehen aus einzelnen oder nur wenigen zusammenhängenden (<10) Atomen. Die erste Lage setzt sich zu einem großen Teil aus Cu zusammen. Selber Film wie in Abb. 4.22 (b).

4.3 Diskussion

4.3.1 Wachstum

Bevor das Wachstum der PLD Filme auf Cu(100) diskutiert wird, soll ein kurzer Überblick über thermisch deponierte Filme von Fe auf Cu(100) gegeben werden. Dieses System hat wegen seiner vielfältigen und komplizierten strukturellen, und damit zusammenhängend, magnetischen Eigenschaften großes Interesse auf sich gezogen und ist dementsprechend gut untersucht. In diesem Abschnitt soll zunächst nur auf das Wachstum der TD Filme eingegangen werden.

Wachstum der TD Filme

Die TD Filme lassen sich sowohl ihre Struktur als auch das Wachstum betreffend in unterschiedliche Regime entsprechend den unterschiedlichen Bedeckungen einteilen.

Bis zu einer Bedeckung von zwei Monolagen wachsen die TD Filme nicht perfekt Lage für Lage auf. STM Messungen zeigen bei Bedeckungen von etwa einer ML auf einer nicht geschlossenen ersten Lage schon beträchtliche Anteile an Inseln in der zweiten Lage. So stimmen die etwa 20% Inseln in der zweiten Lage bei einem Gesamtflächenanteil der ersten Lage von ca. 70-80 % mit den Ergebnissen in Ref. [93] überein. Auch Brodde und Neddermeyer erhalten bei einer Bedeckung von 0.5 ML schon einen relativ hohe Anzahl an Inseln in der zweiten Lage [104]. Ein generelles Wachstum von Doppellagen-Inseln, auf das in [105] und [99, 106] geschlossen wurde, wurde hingegen in der Literatur bei STM Messungen niemals beobachtet. Bei Bedeckungen unter 0.3 ML wachsen die Inseln einlagig auf [95, 97], während bei Filmen, die echtes Doppellagenwachstum aufweisen [TD Filme von Fe auf Cu(111)], dieses schon bei geringen Bedeckungen und kleinen Inseln auftritt (siehe auch Kapitel 3). MEED (medium-energy electron diffraction) Messungen auf TD Filmen zeigen ein tiefes Intensitätsminimum bei Bedeckungen von 1 ML [107, 108, 109], passend zu den Ergebnissen eines sehr unvollkommenen Lagenwachstums. In diesen Artikeln wird daraus auf eine Fe-Agglomeration in der ersten Lage und auch in den weiteren Lagen bis zu einer Bedeckung von 5 ML geschlossen.

Beim Wachstum der TD Filme bei RT kommt es schon bei sehr geringen Bedeckungen zu einem Austauschprozess zwischen Fe-Atomen und Cu-Atomen aus

dem Substrat. Dieser Prozess führt zu Fe Einschlüssen im Cu Substrat, wie in STM Arbeiten gezeigt werden konnte [95, 97, 110] und auch schon aus ICISS (impact collision ion scattering spectroscopy) Ergebnissen geschlossen wurde [109]. Durch eine ständig vorhandene Anzahl von Cu-Leerstellen im Substrat, die sehr mobil sind [111, 112], wird dieser Austausch leicht möglich. Eine treibende Kraft für diesen Austauschprozess sind energetische Gründe, wie die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Fe und Cu. Durch die starke Fe-Fe Bindung und eine positive Mischenthalpie wird ein Austausch neben einem eingebetteten Fe Atom bevorzugt, was zu einer Aggregation von Fe Atomen zu Clustern führt [97]. Mit steigender Temperatur werden die Cluster größer, aber ihre Zahl sinkt, unter 100 K kommt der Austauschprozess zum Stillstand [97, 110]. Die durch den Austausch frei werdenden Cu-Atome diffundieren zu den Stufenkanten, die dann eine höhere Rauheit aufweisen, oder aggregieren zu Inseln, wahrscheinlich hauptsächlich indem sie sich an Fe-Keime anlagern, für die die eingebetteten Fe-Cluster Nukleationskeime (pinning center) darstellen. Aus STM-Bildern mit chemischem Kontrast und STS-Analysen folgt, dass die Inseln größtenteils aus Cu bestehen [96]; auch LEIS Resultate weisen darauf hin [113]. Aus STM-Messungen auf Fe-Filmen mit einer Bedeckung von 0.2 ML wurde aus der Beobachtung einer größeren Gesamtfläche der Inseln, als der aufgetragenen Fe Menge entspricht, gefolgert, dass ein deutlicher Anteil des Cu in den Inseln von Stufenkanten stammt [104]. Das Zusammenwachsen der Inseln und die Agglomeration von Fe- bzw. Cu-Atomen ergibt dann eine erste Lage mit mäandrischen Fe- und Cu-Bereichen und einem Cu-Anteil von ca. 50% bei einer Bedeckung von 1 ML [96]. Auch bei einer Bedeckung von 2 ML ergibt sich ein Cu-Anteil von etwa 20% [96]. Diese Einbettung von Fe-Atomen ins Substrat bzw. die daraus folgende Durchmischung in den ersten Lagen kann auch den Unterschied zum Wachstum der Fe TD-Filme auf Cu(111) erklären. Wie diese sollte auch Fe auf Cu(100), bedingt durch die unterschiedlichen Oberflächenenergien [82] (wenn die Unterschiede auch nicht so stark wie bei Fe auf Cu(111) sind) als dreidimensionale, bei höheren Temperaturen mit Cu bedeckte Inseln aufwachsen.

Ab ungefähr zwei ML Bedeckung nähern sich die TD Filme dem idealen Lagenwachstum [96], wobei MEED-Messungen perfektes Lagenwachstum erst ab einer Bedeckung von 4-5 ML nachweisen [107, 108, 109]. Ab einer Bedeckung von ungefähr

10 ML wachsen die TD Filme mehr und mehr dreidimensional auf. Diese Grenze entspricht auch dem Übergang von der fcc-Struktur der Fe Filme zu der bulk bcc-Struktur (siehe Abschnitt Struktur) und hängt empfindlich von Adsorbaten [114, 107] der Temperatur [102, 103] und den Spannungen im Film [115] ab.

Wachstum der PLD Filme

PLD Filme, bei RT beschichtet, zeigen ein stark verbessertes Lagenwachstum (zumindest) in der ersten Lage gegenüber TD Filmen. Unsere Messungen zeigen nahezu perfektes Lagenwachstum von Beginn an, mit einem Anteil von ca. 5% Inseln in der zweiten Lage bei einer Bedeckung von 1 ML, in guter Übereinstimmung mit STM Messungen von Jenniches et al. [93] und LEED Ergebnissen [99]. Während viele Autoren auch ein verbessertes Lagenwachstum bis zur 4. Lage beobachten, zeigen unsere Ergebnisse nur eine Verbesserung in den ersten zwei Lagen, da STM Untersuchungen von TD Filmen in unserer Gruppe ein fast perfektes Lagenwachstum ab der zweiten Lage, mit geringerer Inseldichte als sie PLD Filme aufweisen, zeigen [96]. Über die Gründe des verbesserten Lagenwachstums bis zu Bedeckungen von etwa 2-4 ML, wenigstens aber in der ersten Lage, soll hier kurz diskutiert werden. Prinzipiell gibt es zwischen der thermischen Deposition und der PLD, wie schon mehrfach ausgeführt, zwei grundsätzliche Unterschiede. Zum einen ist das die um Größenordnungen höhere momentane Depositionsrate von PLD, zum anderen die höhere Energie der deponierten Teilchen (insbesondere der Ionen mit Energien von bis zu einigen 10 eV) [19, 21].

Eine hohe momentane Depositionsrate kann zu einer hohen Keimbildungsrate und damit zu einer höheren Dichte von kleineren Inseln führen. Das wiederum kann zu verbessertem Lagenwachstum führen, weil auf eine kleine Insel auftreffende Teilchen eher zum Rand der Insel diffundieren und entweder durch Austausch oder durch Überwinden der Barriere in die erste Lage herunterdiffundieren, bevor sie mit einem zweiten Teilchen einen stabilen Keim bilden [52, 85]. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die hohe momentane Depositionsrate auch bei Fe Filmen auf Cu(111) nur eine untergeordnete Rolle spielt und nicht die Hauptursache für das dort festgestellte verbesserte Lagenwachstum darstellt (Kapitel 3). Die höhere Energie der Teilchen (Ionen und auch der neutralen Atome) bei PLD führte bei Fe Schichten auf Cu(111) zu einer Implantation von Fe Atomen in das Substrat (bei TD Filmen gibt es in diesem

System keine Fe-Einschlüsse im Cu-Substrat) und damit zu einer Änderung der Inseldichten und der lokalen energetischen Verhältnisse, was ein Lagenwachstum in diesem System fördert.

Beim System Fe auf Cu(100) unterscheiden sich dagegen die Anzahl und Größe der Inseln bzw. die Inseldichte zwischen TD und PLD Filmen nicht wesentlich (deutlich weniger als ein Faktor 2). Das wurde auch in anderen Arbeiten festgestellt [93]. Der Grund für die hohe Inseldichte bei TD (und auch bei PLD) Filmen, mit vielen sehr kleinen Inseln, ist die oben erwähnte Bildung von Fe-Einschlüssen im Substrat (in TD-Filmen!) die weitgehend unabhängig von der Depositionsrate ist [97]. Die Anzahl bzw. Dichte der Einschlüsse (ins Substrat eingebetteten Fe Cluster) der untersuchten PLD Filme (bei kleinem Laserfokus) mit einer Bedeckung von 0.1 ML liegt mit etwa 7-11 pro 100 nm², etwas über den Werten für TD Filme auf der gleichen Anlage (4 pro 100 nm² [96]). Chambliss et. al. stellte auf TD Filmen allerdings eine höhere Anzahl an Einschlüssen fest (ca. 15 Einschlüsse pro 100 nm² [97, 116]). Es ist allerdings möglich, dass einzelne implantierte Fe-Atome in den untersuchten STM-Bildern nicht zu erkennen sind, da sie auch bei der Cu(111) Oberfläche nur unter ganz bestimmten Bedingungen aufgelöst werden konnten.

Die leicht höhere Inseldichte und die größere Anzahl an sehr kleinen Inseln als bei den TD Filmen deutet auch in diesem System auf eine Implantation von Fe Atomen und damit eine geringfügig vermehrte Bildung von Nukleationszentren hin, obwohl ein Einfluss der hohen Depositionsrate an dieser Stelle noch nicht ausgeschlossen werden kann (siehe weiter unten). Möglicherweise genügt schon diese kleine Erhöhung der Anzahl von implantierten Fe-Clustern oder Einzelatomen um das Wachstum auch in den ersten Lagen in ein perfektes Lagenwachstum zu überführen. Bei RT wird nämlich schon bei großen Laserspot-Durchmessern, also relativ geringer Ionenenergie und weniger Ionenanteil, das Optimum des Lagenwachstums erreicht. Bei kleineren Spots und damit höher-energetischen (und mehr) Ionen ändert sich das globale Filmwachstum nicht. Der Unterschied besteht in einer Änderung der Fe/Cu Verteilung in der ersten Lage. Während bei niedrigen Teilchenenergien sich größere Fe Agglomerationen (bis zu 50 Atomen) mit runden Formen bilden, entstehen in den Filmen, die mit höherer Energiedichte erzeugt wurden, kleinere gleichmäßiger verteilte Fe Cluster in der ersten Lage. Das deutet auf eine größere Zahl von Nukleationszentren oder möglicherweise auch auf

eine Durchmischung durch Stöße hin. Die Filme, die mit höherer Teilchenenergie (höherer Laserenergiedichte) gewachsen wurden, zeigen auch einen etwas höheren Cu Anteil in den ersten drei Lagen.

Wenn man zu niedrigeren Substrattemperaturen während der Beschichtung übergeht, ändert sich das Wachstum der Filme in Richtung 3D-Wachstum, welches Ähnlichkeiten mit einem Doppellagenwachstum aufweist. Dies gilt für TD Filme [117] und für PLD Filme mit großem Laserfokus (geringer Teilchenenergie) (Abb. 4.20). Das bedeutet, dass die hohe momentane Depositionsrate allein (bei PLD-Filmen um Größenordnungen höher) nicht das Lagenwachstum bewirken kann.

Im Gegensatz zu einem echten Doppellagenwachstum wie bei TD Fe Filmen auf Cu(111) ist bei einer Bedeckung von 1.3 ML noch ein Anteil der ersten Lage zu sehen und bei geringeren Bedeckungen ist zu erkennen, dass die Inseln als Einlagen-Inseln aufzuwachsen beginnen und erst ab einer kritischen Größe Inseln in der zweiten Lage darauf nukleieren. Bei dem System Fe/Cu(111) wachsen hingegen schon sehr kleine Inseln zweilagig auf. Die Wachstumsänderung bei tieferen Temperaturen ist wahrscheinlich damit zu begründen, dass bei niedrigen Temperaturen, der Fe/Cu Austausch immer mehr behindert wird (es ist ein thermisch aktivierter Prozess) und bei ca. 100 K ganz aufhört [116]. Bei 200 K gibt es möglicherweise noch eine geringe Zahl an Fe-Einschlüssen (bei Cu(111) existieren in den TD-Filmen überhaupt keine) auf denen die Fe-Atome bevorzugt als einlagige Inseln nukleieren. Erst wenn die Fe-Atome zu wenig günstige Adsorptionsplätze finden setzt ein Doppellagenwachstum ein. Eine einfache Herabsetzung der Diffusion und damit des Massentransports von den oberen zu den tieferen Lagen würde zu Poisson-Wachstum führen, welches nicht beobachtet wird.

PLD mit hohen Teilchenenergien auf Fe/Cu(100) bewirkt dagegen Lagenwachstum von Beginn an, auch bei tiefen Temperaturen (200 K). Man kann daraus schließen, dass ähnlich wie bei dem unterschiedlichen Wachstum von TD und PLD Filmen bei Fe auf Cu(111) auch hier eine erhöhte Dichte an implantierten Teilchen (Übergang von geringer Laserenergiedichte und damit geringerer Ionenenergie zu höherer Energiedichte mit mehr Ionen und höherer Ionenenergie) zu einer Änderung der Anzahl der Nukleationszentren und damit zu einer höheren Anzahl an günstigen Adsorptionsplätzen in der ersten Lage führt und das Lagenwachstum dadurch verbessert wird.

Dass die Inseldichte allein für das Wachstum keine wesentliche Rolle spielt wird auch durch die Analyse der Filme bei 200 K mit großem Laserfokus (geringer Teilchenenergie) bestätigt, die trotz einer um einen Faktor 2 höheren Inseldichte (bei einer Bedeckung von 0.35 ML) als bei RT PLD-Filmen ein schlechteres Lagenwachstum bei höheren Bedeckungen (gleiche Beschichtungsbedingungen) aufweisen. Hier ist eine höhere Inseldichte bei niedriger Temperatur (geringere Mobilität der Teilchen) aber nicht mit einer höheren Dichte an Nukleationszentren gleichzusetzen. Der Fe/Cu Austauschprozess sollte wie weiter oben erwähnt bei niedrigeren Temperaturen erschwert sein und bei ca. 100 K ganz aufhören.

4.3.2 Struktur

Die ursprüngliche Motivation Fe Filme auf Cu Substraten zu untersuchen ist die Idee, dass die Filme aufgrund der sehr ähnlichen Gitterkonstanten von fcc-Fe (3.55 - 3.58 Å [103]) und Cu (3.61 Å) pseudomorph als fcc- oder γ -Fe aufwachsen sollten, welches sonst nur bei Temperaturen über 1186 K stabil ist. Tatsächlich wachsen die Filme aber nicht pseudomorph, sondern sind über den gesamten Bereich bis zu etwa 10 ML, wo der Übergang zu bcc-Fe stattfindet, rekonstruiert und zeigen, auch im Hinblick auf die Verknüpfung von Struktur und Magnetismus, eine interessante Strukturvielfalt [93]. Um die Untersuchungsergebnisse von PLD Filmen verstehen und vergleichen zu können, soll auch in diesem Abschnitt zuerst auf die gut untersuchten TD Filme eingegangen werden.

Struktur der TD Filme

Wie schon erwähnt, werden die TD Filme in der Literatur meist in 3 Bereiche nach den unterschiedlichen Strukturen unterteilt: bis zu 2 ML, von 2-5 ML und 6-10 ML. Im Bereich unter 2 ML Bedeckung, der sich durch ein unvollkommenes Lagenwachstum und eine starke Durchmischung von Fe und Cu innerhalb der Lagen auszeichnet, wachsen die Fe Bereiche nicht pseudomorph auf, sondern zeigen kleine laterale Versetzungen [95, 103]. Bei einer Bedeckung von 2 ML ergibt sich in LEED Messungen eine (4x1) Überstruktur [107, 103], die durch die laterale Verschiebung der Atome in den Reihen und die Bildung Zick-Zack-förmiger Reihen verursacht wird [103, 95, 102]. Durch die laterale Verschiebung der Atome ändert sich der Winkel zwischen benachbarten Atomen um etwa 13-15°, sodass sich Winkel von etwa 75° ergeben, die dem

Winkel in der bcc-Einheitszelle (70.5°) ähnlicher sind als den 90° der fcc-Struktur. Darum wird die Struktur auch als bcc-artig bezeichnet [95]. Die Struktur besteht aus einer regelmäßigen Anordnung von verzerrten bcc-artigen Zwillingsstrukturen und wird darum in Anlehnung an die makroskopische Fe Martensit-Struktur auch „Nanomartensit“ genannt [95]. Diese bcc-artigen Strukturen können mit unterschiedlicher Periodizität als (1x4), (1x5) oder auch (1x6)-Struktur auftreten. In früheren Arbeiten wurde diese Oberflächenrekonstruktion als verzerrte fcc-Struktur [103, 102] oder auch als tetragonal verzerrte fcc-Struktur (fct) [118, 93] beschrieben.

Bcc-artige Verzerrungen können schon bei geringen Bedeckungen in den von Cu umgebenen Fe-Clustern in der ersten Lage, sogar bei Clustern, die nur aus drei Atomen bestehen, beobachtet werden [95].

Weiters folgt aus LEED-Messungen auch eine leicht unterschiedliche Höhe der Reihen und ein erhöhter Lagenabstand zwischen zweiter und erster Lage bzw. zwischen erster Lage und Substrat [103, 102, 119].

Im Schichtdickenbereich zwischen 3 und 5 ML beobachtet man langreichweitigere Zick-Zack-förmige Verzerrungen der Atomreihen, die sich über eine Breite von 5-6 Reihen erstrecken [95]. Die Zick-Zack-förmigen Atomreihen bilden (auf der vierten Lage) (5x1)-Überstrukturen die auch in LEED Bildern sichtbar ist [103, 102] und (6x1)-Überstrukturen [96]. Auch bei 4 ML Bedeckung weisen die obersten Lagen größere Lagenabstände und unterschiedliche Höhen der Atomreihen auf. In STM Bildern ist in der 4. und 5. Lage ein Nebeneinander von Bereichen mit verzerrter bcc-artiger Struktur und Bereichen mit pseudomorpher fcc-Struktur zu bemerken (nicht auf der 2. bzw. 3. Lage!) [95]. Die unterschiedlichen Lagenabstände bewirken eine Höhendifferenz von etwa 30 pm und ermöglichen eine prozentuelle Auswertung der Anteile der beiden Strukturen. So wurde zwischen der 4. und 5. Lage ein bcc-Struktur-Anteil von 20-50% bei RT-Filmen (gemessen bei 80 K) ermittelt [95]. Die Temperaturabhängigkeit dieser Strukturanteile wird als gering angenommen [95].

Filme von 6 bis ca. 10 ML zeigen pseudomorphe fcc-Struktur, wobei die Lagenabstände dem Gleichgewichtszustand im Volumen entsprechen, nur die oberste Lage hat einen größeren Zwischenlagenabstand und ist rekonstruiert. Es wurden eine (2x2)_{p4g} und eine (2x1)_{p2mg} Überstruktur beobachtet [95, 103]. Mit steigender Bedeckung wurde eine Abnahme der langreichweitigen Ordnung der Überstruktur festgestellt

[103]. Ein weiteres Charakteristikum der 6-10 ML Filme sind die länglichen, bei RT meist 8-10 Atomreihen breiten in den fcc Film eingebetteten „Kristall-Nadeln“ [95, 65]. Diese weisen bcc-Struktur auf und sind Ausgangspunkte der fcc/bcc Umwandlung des gesamten Films. Ihre Häufigkeit steigt mit der Bedeckung und mit sinkender Temperatur.

Struktur der PLD Filme

Die mit geringerer Energiedichte (größerer Laserspot) gewachsenen Filme zeigen trotz der fundamental unterschiedlichen Beschichtungsparameter (um Größenordnungen höhere Beschichtungsrate und wesentlich höhere Teilchenenergien) gegenüber TD-Filmen eine große strukturelle Ähnlichkeit. Auch in den PLD Filmen beobachtet man die bei den TD Filmen beschriebenen bcc-artigen Verzerrungen. Sie zeigen dieselben charakteristischen Winkel zwischen benachbarten Atomen, dieselbe Entwicklung mit der Bedeckung und auch, im Rahmen der Genauigkeit, dieselben Anteile der bcc-artigen nanomartensitischen Struktur in der jeweiligen Lage. Auch hier ist in der dritten Lage der gesamte Film bcc-artig rekonstruiert, in der sechsten Lage ist (fast) keine bcc-Struktur mehr feststellbar. Auch die Durchmischung von Fe und Cu weicht in den PLD Filmen nur unwesentlich von den Werten bei TD Filmen ab. Die PLD Filme zeigen tendenziell einen leicht höheren Cu Anteil in den Lagen, der durch die von energiereichen Fe Ionen herausgeschlagenen Cu Atome (zusätzlich zum Fe/Cu Austauschprozess auf der (100) Oberfläche) zu erklären ist.

Filme mit höherer Laserenergiedichte (bei RT) zeigen einen etwas höheren Cu Anteil in der ersten Lage. Das bestätigt die Annahme, dass bei höheren Energiedichten mehr Fe Atome implantiert werden und zusätzliche Cu Atome freisetzen.

Die Struktur in der dritten Lage ist auch bei diesen Filmen unverändert. Man sieht keine fcc-Struktur Anteile (wie bei TD Filmen und Filmen mit geringer Energiedichte). Ob die strukturelle Ähnlichkeit der Filme auch bei anderen Bedeckungen, insbesondere im interessanten Bereich zwischen 4 und 7 ML, weiter besteht, muss durch zusätzliche Experimente überprüft werden.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Versuchsaufbau für die Deposition mittels gepulster Laserstrahlen (pulsed laser deposition, PLD) in einer Vakuumkammer geplant und durchgeführt. Mit PLD erreicht man eine um Größenordnungen höhere momentane Depositionsrate als bei der thermischen Deposition, sowie einen hohen Anteil an Ionen und neutralen Atomen mit Energien bis zu einigen 10 eV. Die Energieverteilung der Teilchen lässt sich innerhalb bestimmter Grenzen durch die Variation der Laserfokussgröße am Target (Variation der Energiedichte) verändern.

Es wurden ultradünne (kleiner 10 Monolagen) Schichten von Eisen auf Cu(100)- und Cu(111)-Einkristallen mit dieser Methode aufgebracht und das Wachstum sowie die atomare Struktur der Schichten untersucht. Zur Analyse standen folgende oberflächenempfindlichen Methoden zur Verfügung: Rastertunnelmikroskopie (STM), Rastertunnelspektroskopie (STS), Beugung niederenergetischer Ionen (LEIS), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES).

Fe/Cu(111)

Bei niedriger Energiedichte und damit niedriger Energie der Teilchen im Laser-induzierten Plasma wachsen die Schichten ähnlich den thermisch deponierten Schichten als Doppellageninseln auf, obwohl die momentane Depositionsrate um einen Faktor 10^3 - 10^4 größer ist. Durch eine Erhöhung der Energiedichte des Laserstrahls kann das Wachstum deutlich in Richtung Lagenwachstum geändert werden. STM und LEIS Ergebnisse zeigen, dass die Schichten in den ersten Lagen durchmischt sind, obwohl Fe und Cu im Volumen unmischbar sind. Aus hochaufgelösten STM-Aufnahmen kann man auf die Existenz von ins Substrat implantierten Fe-Atome schließen. Diese implantierten Fe-Atome stellen Nukleationszentren und bevorzugte Adsorptionsplätze dar und können bei ausreichender Anzahl die energetische Situation zu Gunsten des Lagenwachstums verändern. Der Grund für das verbesserte Lagenwachstum von PLD Schichten des Systems Fe/Cu ist also nicht die höhere momentane Depositionsrate, sondern die hohe Energie der ablatierten Teilchen.

Atomar aufgelöste STM-Messungen zeigen das die einlagigen Schichten nicht pseudomorph als fcc-Fe aufwachsen, sondern laterale Verzerrungen mit bcc-artigen Bindungswinkeln aufweisen.

Fe auf Cu(100)

PLD Schichten von Fe auf Cu(100) wachsen von Beginn an Lage für Lage auf. Die Unterschiede im Wachstumsmodus zu thermisch deponierten Schichten bei RT sind bei diesem System nicht ausgeprägt, da auch TD-Schichten ab der zweiten Lage (bis zu 10 ML) lagenförmig weiterwachsen. Der Grund hierfür ist eine Einbettung von Fe-Atomen und -Clustern ins Substrat, die durch einen Austauschprozess mit Substratatomenelementen zustande kommt und damit auch eine starke Durchmischung der ersten Lagen bewirkt. Die Erhöhung der Anzahl von implantierten Teilchen durch die PLD ändert das Wachstum daher nur im Anfangsstadium bzw. bei tieferen Substrattemperaturen, wo der Austauschprozess thermisch limitiert ist.

Die Struktur der Schichten sind, in dem von uns angewandten Bereich der Laserenergiedichte, ähnlich den bei thermisch deponierte Filmen beobachteten Strukturen. Auch bei PLD-Schichten treten mehrere Atomreihen breite verzerrte Bereiche mit bcc-artigen Bindungswinkeln und Periodizitäten zwischen (1x4) und (1x6) auf. Es konnten weder pseudomorphe fcc-Strukturen bei niedrigen Bedeckungen noch eine lagenabhängige Änderung der bcc-artigen Bereiche beobachtet werden.

Anhang

Umrechnung der angezeigten Laserenergie auf Energie am Target

Um die „wahre“ Laserenergie pro Puls aus den Werten, die am Laser-Leistungsmesser gemessen werden, zurückrechnen zu können, muss die Reflexion des Laserstrahles am Strahlteiler (Keilsubstrat) genau bekannt sein. Die reflektierten bzw. transmittierten Amplituden erhält man aus den Fresnelschen Gleichungen. Mit dem Brechungsgesetz von Snellius:

$$n_1 \sin \Theta_1 = n_2 \sin \Theta_2 \quad (1)$$

erhält man für die Reflexionskoeffizienten bei Polarisation der Feldstärke senkrecht zur Einfallsebene r_s und parallel zu Einfallsebene r_p :

$$r_s = -\frac{\sin(\Theta_i - \Theta_t)}{\sin(\Theta_i + \Theta_t)} \quad (2)$$

$$r_p = \frac{\tan(\Theta_i - \Theta_t)}{\tan(\Theta_i + \Theta_t)} \quad (3)$$

bzw. für die Transmissionskoeffizienten:

$$t_s = \frac{2 \sin \Theta_t \cos \Theta_i}{\sin(\Theta_i + \Theta_t)} \quad (4)$$

$$t_p = \frac{2 \sin \Theta_t \cos \Theta_i}{\sin(\Theta_i + \Theta_t) \cos(\Theta_i - \Theta_t)} \quad (5)$$

n_1 ...Brechungsindex von Medium 1 (in unserem Fall: Luft)

n_2 ...Brechungsindex von Medium 2 (hier: UV grade fused silica)

Θ_i : Einfallswinkel zur Oberflächennormalen

Θ_t : Winkel des gebrochenen Strahls zur Normalen

Für die Intensität des reflektierten Strahles gilt damit:

$$R_s = |r_s|^2 = \frac{\sin^2(\Theta_i - \Theta_t)}{\sin^2(\Theta_i + \Theta_t)} \quad (6)$$

Mit einem Einfallswinkel zur Oberflächennormalen von $\Theta_i = 39^\circ$ und einem Brechungsindex für Quarzglas von $n = 1.46071$ ergibt sich eine reflektierte Intensität senkrecht zur Einfallsebene (der Laserstrahl ist senkrecht polarisiert, die Ebene aus einfallendem und reflektiertem Strahl liegt senkrecht dazu) von $R_s = 6.66\%$.

Berücksichtigt man die Reflexion an der nachfolgenden Zerstreuungslinse mit $2 \cdot 4\%$, ergibt sich ein Wert von 0.0613, also ein Faktor von 16.3, mit dem der am Leistungsmesser angezeigte Wert multipliziert werden muss, um die tatsächliche Energie (bzw. Leistung) des Lasers zu erhalten. Wenn man die Reflexion an allen Linsenoberflächen im Strahlengang (Keils substrat, 3 Linsen, Fenster) mit jeweils 4% ansetzt (für Reflexion der Spiegel wird 100% angenommen) ergibt sich ein Abschwächungsfaktor von $0.96^{10} = 0.6648$ und damit ein Gesamtfaktor von 10.8 (gerundet: 11) für die Berechnung der tatsächlich am Target ankommenden Leistung aus den am Leistungsmessgerät angezeigten Werten.

Literatur

- [1] H.M. Smith, A.F. Turner, *Appl. Opt.* 4 (1965) 147.
- [2] T.J. Jackson, S.B. Palmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) 1581.
- [3] K.L. Saenger, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D.B. Chrisey, G.K. Hubler (John Wiley & Sons, New York, 1994) S.582.
- [4] W. Hoheisel, K. Jungmann, M. Vollmer, R. Weidenauer, F. Träger, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1649.
- [5] T. Götz, M. Bergt, W. Hoheisel, F. Träger, M. Stuke, *Appl. Surf. Sci.* 96-98 (1996) 280.
- [6] J.P. Cowin, D.J. Auerbach, C. Becker, L. Wharton, *Surf. Sci.* 78 (1978) 545.
- [7] M. Dürr, A. Biedermann, Z. Hu, U. Höfer, T.F. Heinz, *Science* 296 (2002) 1838.
- [8] T.J. Chuang, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3 (1985) 1408.
- [9] T. Götz, M. Stuke, *Appl. Phys. A* 64 (1997) 539.
- [10] J.C.S. Cools, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D.B. Chrisey, G.K. Hubler (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [11] P.R. Willmott, J.R. Huber, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 315.
- [12] H.U. Krebs, S. Fähler, O. Bremert, *Appl. Surf. Sci.* 86 (1995) 86.
- [13] S. Fähler, H.U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* 96 (1996) 61.
- [14] R. Kelly, A. Miotello, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D.B. Chrisey, G.K. Hubler (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [15] P.R. Willmott, R. Timm, J.R. Huber, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2082.
- [16] R. Jordan, D. Cole, J.G. Lunney, D. Givord, K. Mackay, *Appl. Surf. Sci.* 86 (1995) 24.
- [17] B. Braren, K.G. Casey, R. Kelly, *Nuclear Instruments & Meth. in Physics Research B* 58 (1991) 463.
- [18] A.J. Peurrung, J.P. Cowin, G. Teeter, S.E. Barlow, T.M. Orlando, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 481.
- [19] R. Jordan, J.G. Lunney, *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 968.

-
- [20] P. Ohresser, J. Shen, J. Barthel, M. Zheng, Ch.V. Mohan, M. Klaua, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 3696.
- [21] S. Amoroso, V. Berardi, R. Bruzzese, N. Spinelli, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 953.
- [22] R.J. von Gutfeld, R.W. Dreyfus, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 1212.
- [23] P.E. Dyer, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1630.
- [24] H. Helvajian, R. Welle, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 2616.
- [25] N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, O.F. Bobrenok, *Phys. Rev. E* 62 (2000) 5624.
- [26] K.L. Saenger in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D.B. Chrisey, G.K. Hubler (John Wiley & Sons, New York, 1994) S.199.
- [27] Jeffrey T. Cheung in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D.B. Chrisey, G.K. Hubler (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [28] R. Kelly, J.E. Rothenberg, *Nucl. Instrum. Meth. B* 7/8 (1985) 755.
- [29] Li Chyng Chen, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edited by D.B. Chrisey, G.K. Hubler (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [30] L.C. Chen, E.L. Hall, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 285, p519.
- [31] S. Fähler, M. Störmer, H.U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* 109/110 (1997) 433.
- [32] R.E. Leuchtner, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5477.
- [33] P.E. Dyer, S.D. Jenkins, J. Sidhu, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 453.
- [34] A. Usoskin, H.C. Freyhardt, H.U. Krebs, *Appl. Phys. A* 69 (1999) 823.
- [35] M. Ozegowski, K. Meteva, S. Metev, G. Sepold, *Appl. Surf. Sci.* 138-139 (1999) 68.
- [36] S. Amoroso, M. Armenante, V. Berardi, R. Bruzzese, R. Velotta, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 1017.
- [37] H.T. Busher, R.G. Tomlinson, E.K. Damon, *Phys. Rev. Lett.* 15 (1965) 847.
- [38] E. Bauer, *Zeitschrift für Kristallographie* 110 (1958) 372.
- [39] H. Brune, *Surf. Sci. Reports* 31 (1998) 121-229.
- [40] K. Reichelt, *Vacuum* 38 (1988) 1083.
- [41] J.A. Strocio, D.T. Pierce, R.A. Dragoset, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3615.
- [42] J.G. Amar, F. Family, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2066.

-
- [43] G. Ehrlich, F.G. Hudda, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1039.
- [44] R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 3682.
- [45] R. Kunkel, B. Poelsma, L.K. Verheij, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 733.
- [46] J. Jacobson, K.W. Jacobson, P. Stoltze, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2295.
- [47] E. Lundgren, B. Stanka, G. Leonardelli, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5068.
- [48] W.F. Egelhoff, Jr. and I. Jacob, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 921.
- [49] D.E. Sanders, A.E. DePristo, *Surf. Sci.* 254 (1991) 341.
- [50] J.W. Evans, D.E. Sanders, P.A. Thiel, A.E. DePristo, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5410.
- [51] J.G. Amar, *F. Family*, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14742.
- [52] G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsma, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 895.
- [53] G. Rosenfeld, N.N. Lipkin, W. Wulfhekel, J. Kliewer, K. Morgenstern, B. Poelsma, G. Comsa, *Appl. Phys. A* 61 (1993) 754.
- [54] H. Brune, K. Bromann, H. Röder, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, J. Nørskov, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14380.
- [55] M. Kalff, G. Comsa, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1255.
- [56] P.J. Cumpson, M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 430.
- [57] Ch. Fritscher, Diplomarbeit, TU Wien, 2003.
- [58] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998.
- [59] T.E. Feuchtwang, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky, *Phys. Lett.* 99A (1983) 176.
- [60] V. A. Ukraintsev, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11176.
- [61] J.E. Griffith, G.P. Kochansky, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 20 (1990) 219.
- [62] W. Rupp, Diplomarbeit, TU Wien, 2003.
- [63] D. Tian, F. Jona, P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 11216.
- [64] A. Brodde, K. Dreps, J. Binder, Ch. Lunau, H. Neddermeyer, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 6609.
- [65] A. Biedermann, W. Rupp, M. Schmid, P. Varga, submitted

-
- [66] M.T. Kief, W.F. Egelhoff, Phys. Rev. B 47 (1993) 10785.
- [67] A. Theobald, O. Schaff, C.J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, M. Polcik, A.M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Phys. Rev. B 59 (1999) 2313.
- [68] E. Bauer, J. H. van der Merve, Phys. Rev. B 33 (1986) 3657.
- [69] Y. Darici, J. Marcano, H. Hin, Surf. Sci. 195 (1988) 566.
- [70] J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, Ch.V. Mohan, J. Kirschner, Phys. Rev. B 56 (1997) 11134.
- [71] J. Shen, P. Ohresser, Ch.V. Mohan, M. Klaua, J. Barthel, J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1980.
- [72] M. Störmer, K. Sturm, S. Fähler, M. Weisheit, J. Winkler, S. Kahl, Ph. Kesten, A. Pundt, M. Seibt, S. Senz and H.U. Krebs, Appl. Phys. A 69 (1999) 455.
- [73] S. Fähler, S. Kahl, M. Weisheit, K. Sturm, H.U. Krebs, Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) 419.
- [74] K. Sturm, H.U. Krebs, J. Appl. Phys. 90 (2001) 1061.
- [75] P. Jung, R.L. Chaplin, H.J. Fenzl, K. Reichelt, and P. Wombacher, Phys. Rev. B 8, (1973) 553.
- [76] Hui-fang Deng, David J. Bacon, Phys. Rev. B 48 (1993) 10022.
- [77] J.P. Barnes, A.K. Petford-Long, A. Suarez-Garcia, R. Serna, J. Appl. Phys. 93 (2003) 6396.
- [78] S. Fähler, M. Weisheit, S. Kahl, K. Sturm, H.U. Krebs, Appl. Phys. A 69 (1999) 459.
- [79] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara in „Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids“, IPPJ-AM-32, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1983.
- [80] S. Fähler, K. Sturm, H.U. Krebs, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3766.
- [81] B. Degroote, A. Vantomme, H. Pattyn, K. Vanormelingen, Phys. Rev. B 65 (2002) 195401.
- [82] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard, Phys. Rev. B 46 (1992) 7157.

-
- [83] D. Sander, H. Ibach in Landolt Börnstein, Vol 42 A2, edited by H.P. Bonzel, Springer Berlin (2002) p. 303.
- [84] M. Schmid, E. Lundgren, G. Leonardelli, A. Hammerschmid, B. Stanka, P. Varga, Appl. Phys. A 72 (2001) 405.
- [85] J. Tersoff, A.W. Denier van der Gon, R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 266.
- [86] Landolt Börnstein Vol. 19, B3, edited by P. Franke, D. Neuschütz, Springer Berlin (2005)
- [87] P.B. Lloyd, M. Swaminathan, J.W. Kress, B.J. Tatarchuk, Appl. Surf. Sci. 119 (1997) 267.
- [88] G. Anger, A. Winkler, K.D. Rendulic, Surf. Sci. 220 (1989) 1-17.
- [89] H.F. Berger, K.D. Rendulic, Surf. Sci. 251-252 (1991) 882.
- [90] T.U. Nahm, R. Gomer, Surf. Sci. 380 (1997) 434.
- [91] H.U. Krebs, M. Störmer, S. Fähler, O. Bremert, M. Hamp, A. Pundt, H. Teichler, W. Blum, T.H. Metzger, Appl. Surf. Sci. 109/110 (1997) 563.
- [92] S. Rusponi, T. Cren, N. Weiss, M. Epple, P. Bulushek, L. Claude and H. Brune, Nature materials, 2, 2003.
- [93] H. Jenniches, J. Shen, Ch.V. Mohan, S. Sundar Manoharan, J. Barthel, P. Ohresser, M. Klaua, J. Kirschner, Phys. Rev. B 59 (1999) 1196.
- [94] J. Shen, H. Jenniches, Ch.V. Mohan, J. Barthel, M. Klaua, P. Ohresser, J. Kirschner, Europhys. Lett. 43 (1998) 349.
- [95] A. Biedermann, R. Tscheliessnig, M. Schmid, P. Varga, Appl. Phys. A 78 (2004) 807.
- [96] R. Tscheliessnig, Dissertation, TU Wien, 2003.
- [97] D.D. Chambliss, K.E. Johnson, Phys. Rev. B 50 (1994) 5012.
- [98] A. Biedermann, M. Schmid, P. Varga, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 464.
- [99] M. Weinelt, S. Schwarz, H. Baier, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, Th. Fauster, Phys. Rev. B 63 (2001) 205413.
- [100] A. Clarke, P.J. Rous, M. Arnott, G. Jennings, R.F. Willis, Surf. Sci. 192 (1987) L843.

-
- [101] S. Müller, P. Bayer, A. Kinne, P. Schmailzl, K. Heinz, Surf. Sci. 322 (1995) 21.
- [102] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen, M. Wuttig
Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 765.
- [103] K. Heinz, S. Müller, P. Bayer, Surf. Sci. 352-354 (1996) 942.
- [104] A. Brodde, H. Neddermeyer, Surf. Sci. 287/288 (1993) 988.
- [105] H. Glatzel, T. Fauster, B.M.U. Scherzer, V. Dose, Surf. Sci. 254 (1991) 58.
- [106] S.A. Chambers, T.J. Wagener, J.H. Weaver, Phys. Rev. B 36 (1987) 8992.
- [107] J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig, H. Ibach, Phys. Rev. Lett. 69
(1992) 3831.
- [108] J. Thomassen, B. Feldmann, M. Wuttig, Surf. Sci. 264 (1992) 406.
- [109] Th. Detzel, Progress in Surface Science, 48 (1995) 275.
- [110] K.E. Johnson, D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, Surf. Sci. 313 (1994)
L811.
- [111] R. van Gastel, E. Somfai, S.B. van Albada, W. van Saarloos, J.W.M. Frenken,
Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1562.
- [112] J.B. Hannon, C. Klünker, M. Giesen, H. Ibach, N.C. Bartelt, J.C. Hamilton,
Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 2506.
- [113] T. Detzel, N. Memmel, T. Fauster, Surf. Sci. 293 (1993) 227.
- [114] A. Kirilyuk, J. Giergiel, J. Shen, M. Straub, J. Kirschner, Phys. Rev. B 54 (1996)
1050.
- [115] J. Shen, C. Schmidhals, J. Woltersdorf, J. Kirschner, Surf. Sci. 407 (1998) 90.
- [116] K.E. Johnson, D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, Surf. Sci. 313 (1994)
L811.
- [117] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, J. Kirschner, Phys. Rev. B 52,
(1995) 8528.
- [118] H. Magnan, D. Chandesris, B. Villette, O. Heckmann, J. Lecante, Phys. Rev.
Lett. 67 (1991) 859.
- [119] M. Wuttig, J. Thomassen, Surf. Sci. 282 (1993) 237.