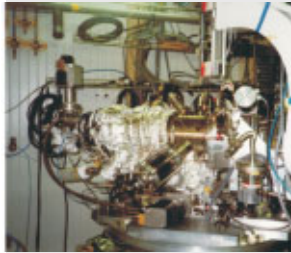
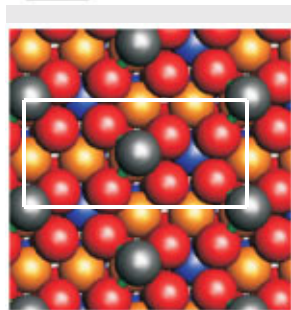
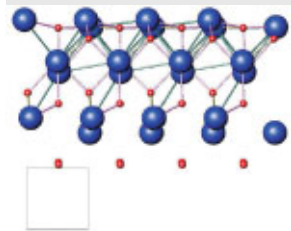
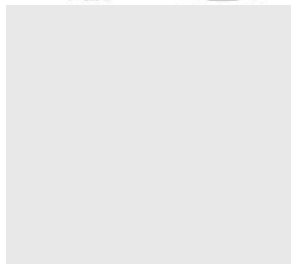
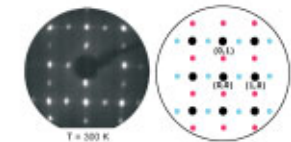
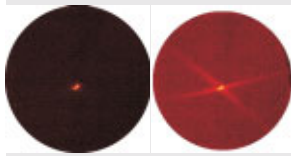


Oxidation von CoGa Oberflächen untersucht mit oberflächen- sensitiver Röntgenbeugung



Reinhard Streitel
Stuttgart, August 2003



Max-Planck-Institut
für Metallforschung
in Stuttgart

Institut für Theoretische
und Angewandte Physik
der Universität Stuttgart



Oxidation von CoGa Oberflächen untersucht mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von
Reinhard Streitel
aus Sontheim

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Dosch
Mitberichter: Prof. Dr. M. Dressel

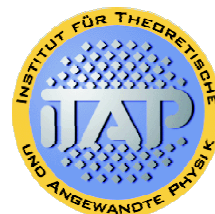
Eingereicht am: 13.08.2003
Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2003

Max-Planck-Institut für
Metallforschung in Stuttgart



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Institut für Theoretische und
Angewandte Physik der Universität
Stuttgart



Inhaltsverzeichnis

Summary	vii
0.1 Introduction	vii
0.2 Surface x-ray diffraction	viii
0.3 Experimental setup	ix
0.4 Surface structure of the clean CoGa{100} surface	x
0.5 Structure of an ultra-thin gallium oxide film	xii
0.6 In situ studies on oxidation	xiv
0.7 Temperature dependence of reconstruction	xv
0.8 Discussion of the results	xvii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Beschreibung der Oxidation	5
2.1 Adsorption von Sauerstoff an einer Oberfläche	5
2.2 Qualitative Beschreibung der Oxidation an Metallen	8
2.3 Theoretische Beschreibung des Oxidationsprozesses	10
2.3.1 Das parabolische Wachstumsgesetz	10
2.3.2 Oxidation in Abhängigkeit von der Kristallorientierung	11
2.4 Begrenztes Oxidwachstum	12
2.4.1 Ionenstrom begrenztes Oxidwachstum	12
2.4.2 Elektronenstrom begrenztes Oxidwachstum	15
2.4.3 Thermisch kontrollierter Elektronenstrom	17
2.5 Grenzen der Wachstumsmodelle	18
3 Die Materialsysteme CoGa und Galliumoxid	21
3.1 Die intermetallische Verbindung CoGa	21
3.2 Galliumoxid auf CoGa{100}	23
3.2.1 Gallium- und Kobaltoxide im Vergleich	23
3.2.2 Bindungstyp in Oxiden	24
3.2.3 Galliumoxid Volumenstruktur	24
4 Oberflächenröntgenbeugung	27
4.1 Qualität einer Röntgenstrahlungsquelle	28
4.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung	28
4.2.1 Streuung an einem Elektron	28
4.2.2 Streuung an einem Atom	30
4.2.3 Streuung an einem Kristall	31
4.2.4 Streuung an Oberflächen und ultradünnen Filmen	33

4.3	Strukturanalyse und Simulation	41
4.3.1	Struktursimulation und Strukturverfeinerung	44
4.3.2	Integrierte Intensitäten und Korrekturterme	45
5	Augerspektroskopie und LEED an CoGa{100}	49
5.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	49
5.1.1	Qualitative Messungen mit AES	53
5.1.2	Quantitative Messungen mit AES	55
5.2	Experimentelles zu LEED und AES	56
5.3	LEED (Low Energy Electron Diffraction)	57
5.3.1	Rekonstruktion und Domänen von Oberflächen	59
5.3.2	Temperaturabhängige LEED Untersuchungen einer rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche	61
5.3.3	LEED Untersuchung einer geordneten Galliumoxidschicht	63
6	Experimentelle Details der Röntgenbeugungsexperimente	65
6.1	Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung	65
6.2	Präparation einer sauberen Oberfläche	67
6.3	Durchführung der Oxidation	68
6.4	In situ Untersuchung der Oxidation mit einem 2D Detektor	70
7	Ergebnisse aus Oberflächenröntgenbeugung	75
7.1	Struktur der rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche	75
7.1.1	Reziproke Gitterstäbe der Oberfläche	75
7.1.2	Analyse der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe	86
7.2	Grenzflächenstruktur von CoGa{100} mit amorpher Oxidschicht	91
7.2.1	Untersuchungen von amorphem Galliumoxid mit LEED, EELS und STM	91
7.2.2	Messung von fundamentalen, reziproken Gitterstäben	93
7.3	Geordnete Galliumoxidschicht auf CoGa{100}	97
7.3.1	Experimentelle Ergebnisse von Messungen an Oberflächengitterstäben.	97
7.3.2	Experimentelle Ergebnisse von Messungen an fundamentalen Gitter- stäben	108
7.3.3	Vergleich mit Ergebnissen aus STM Messungen	110
8	Ergebnisse bei in situ Oxidation	111
8.1	Anisotropes Oxidinselnwachstum	111
8.1.1	$T = 600K$	115
8.1.2	$T = 740K$	117
8.1.3	Druckabhängiges Oxidwachstum	118
8.2	Wachstum von amorphem Oxid	120
8.2.1	Phasenübergang und Desorption von amorphem Oxid	122
8.2.2	Desorption von geordnetem Oxid	124

9 Diskussion der Ergebnisse	125
9.1 Strukturelle Analysen	125
9.1.1 Saubere, rekonstruierte CoGa{100} Oberfläche	125
9.1.2 Amorphe Oxidschicht auf CoGa{100} Oberfläche	126
9.1.3 Geordnete Galliumoxidschicht auf CoGa{100} Oberfläche	126
9.2 In situ Oxidation	126
9.3 Ausblick	127
A Oxidclustergröße von amorphem Galliumoxid	129
B Akronymliste	131
Literaturverzeichnis	142

Summary

0.1 Introduction

Oxidation and corrosion phenomena have been of basic interest in materials science for more than 100 years. Due to the destructive behavior of oxidation and corrosion, the development of stainless steel (first patent in 1912) was a breakthrough in materials science with a large impact in a variety of fields including engineering ¹, medicine, energy technology and the building industry.

Today oxidation is used to produce thin oxide films which are used as functional layers in memory chip technology, e.g. MRAM ² [27] [52] or in model catalyst research [32] as well as in display technology [50]. Amorphous oxides are used as sensing material in high temperature gas sensors, which are part of the exhaust gas measuring equipment in catalytic converters.

Despite the fact that there are numerous applications which make use of thin oxide films, concerning the process of oxidation on an atomic scale there are still fundamental questions.

- How does the oxidation process work on an atomic scale? Which ions are created and what is their diffusion behavior?
- How does the diffusion change with the oxide thickness?
- What is the structure of the growing oxide? Is the structure of an ultra-thin film comparable to bulk structure? What is the nature of the crystal oxide interface?
- What are the influences of temperature and oxygen pressure on the kinetics of the oxidation process?
- What is known about the thermal stability of thin oxide layers?

A key role of materials science technology is to provide a variety of tailored thin films with specific physical properties, including a detailed knowledge of the structure of those films.

¹especially mechanical- and automotive engineering

²Magneto-resistive **R**andom **A**ccess **M**emory

The main focus of this project was to determine the structure of an ultra-thin gallium oxide film. This ultra-thin oxide film was created by oxidation of a $\text{CoGa}\{100\}$ single crystal mounted in a UHV system (base pressure $p \sim 10^{-10}$ mbar). To perform oxidation experiments, temperature and oxygen partial pressure were controlled with high accuracy. To control the oxygen partial pressure a high precision remote control leak valve was used. Several advantages of x-ray investigations over electron microscopic methods are obvious. In contrast with electron diffraction, x-ray diffraction permits the use of kinematical scattering theory and multi scattering effects can be neglected. Electron methods are sometimes limited to conducting materials due to charging effects.

The following parts of this summary contain a short overview of the most important results obtained in this Ph.D. thesis and explain the methods which were used in our experiments. In the following parts we describe how x-rays were exploited to determine the structure of a clean, reconstructed surface of $\text{CoGa}\{100\}$ and an ultra-thin gallium oxide film, which was created by precisely controlled oxidation of the clean $\text{CoGa}\{100\}$ surface.

0.2 Surface x-ray diffraction

For structural investigations of clean crystal surfaces or thin ordered films, surface x-ray diffraction measurements are of considerable use.

Due to the difference in structural periodicity between crystal bulk structure and the oxidized thin film, fractional order rods appear in reciprocal space, fig. 1. In this work they were exploited to determine the structure of the ordered gallium oxide thin film created during oxidation of a clean $\text{CoGa}\{100\}$ surface. As fractional order rods depend only on

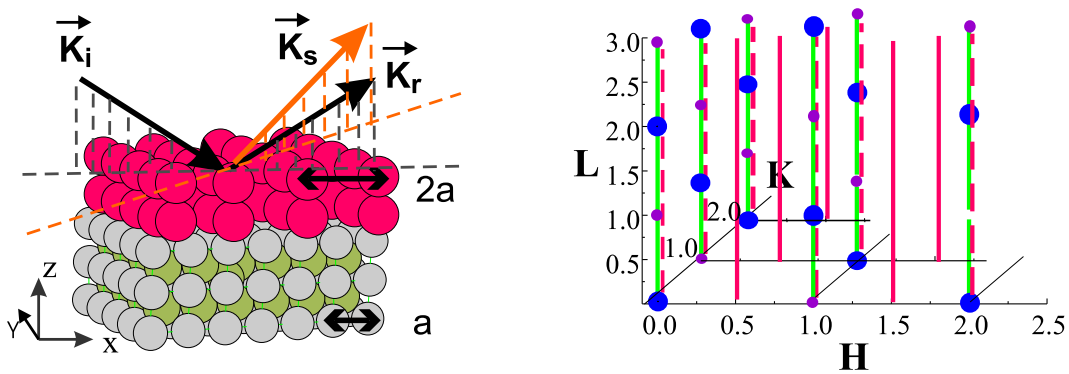


Figure 1: Real space (left) and reciprocal space (right): Crystal truncation rods and fractional order rods are used to determine the structure of surfaces, interfaces and thin films on atomic an scale.

the structure of the thin film, they are ideally suited for the structural analysis of the surface. Therefore they are also called surface rods. The same method allows us to study the

structure of a clean, reconstructed surface on an atomic scale if the reconstruction causes fractional order rods [59][5].

Besides the ex-situ analysis which were made for the surface and interface structure analysis, we also studied the oxidation process in situ. Tracing the intensity on a crystal truncation rod close to the anti-Bragg condition (between Bragg peaks) allows us to extract information about the kinetics of the oxide growth. Using a 2-D detector for these measurements permits a study of diffuse x-ray scattering arising from the nucleation and growth of oxide islands with anisotropic growth behavior.

The thermal stability of the ordered oxide film was deduced from desorption experiments at high temperatures.

0.3 Experimental setup

Synchrotron radiation with high brilliance was used to perform our experiments. All x-ray measurements presented in this work were done at ID 32, ESRF in Grenoble. Fig. 2 shows the schematic setup of the beamline. A high brilliance, well collimated, monochromatic beam

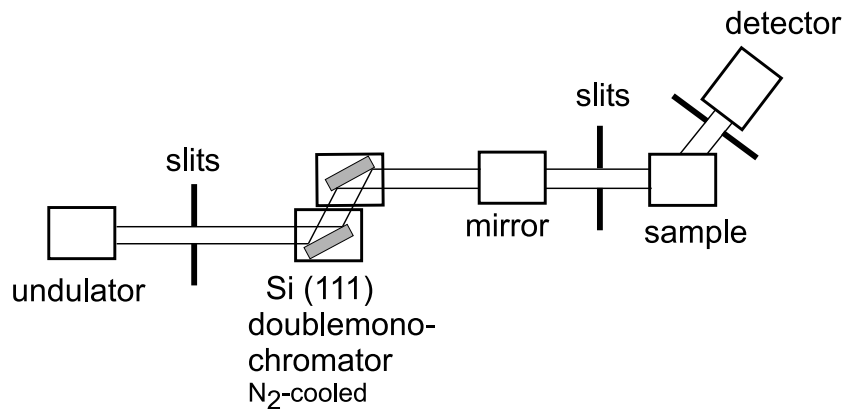


Figure 2: Schematic setup of ID 32 at ESRF, Grenoble. The sample is mounted inside a UHV chamber (figure 3).

of x-rays was used for the surface x-ray diffraction experiments. Diffracted x-rays were collected with a conventional scintillation detector.

Figure 3 shows the setup of the experiment - a UHV chamber mounted on a 2×2 diffractometer. Oxidation can be studied in a wide temperature range starting from room temperature up to 1200 K choosing oxygen pressures in a range of from 10^{-13} mbar (mass spectrometer detection limit) up to 10^{-5} mbar. The oxygen pressure is controlled by a remote control leak valve.

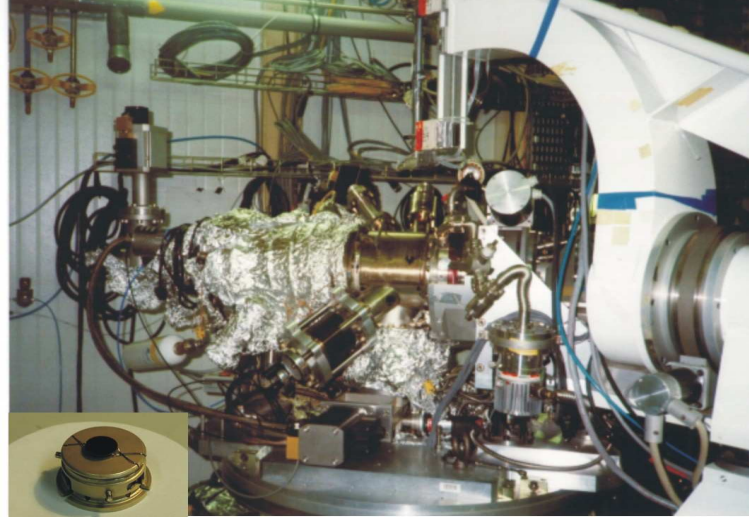


Figure 3: The UHV chamber mounted on a diffractometer in the experimental setup for surface x-ray diffraction at ID 32 (ESRF). On the lower left side is a picture of the $\text{CoGa}\{100\}$ crystal (\varnothing 1cm) mounted on a sample station used inside the UHV system.

0.4 Surface structure of the clean $\text{CoGa}\{100\}$ surface

Measuring and simulating a set of 23 fractional order rods we found a structural model that describes the clean, $c(4 \times 2)$ reconstructed surface on atomic scale. The reconstructed surface shows structural deviations from the bulk structure in the topmost four layers. Figure 4 shows two fractional order rods with different models of surface structures. The green

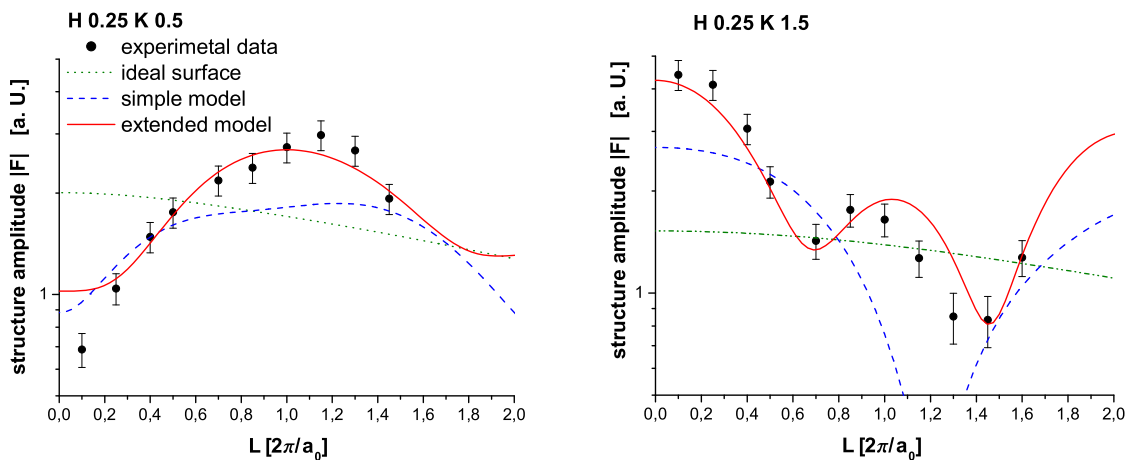


Figure 4: Experimental data of different fractional order rods in comparison to three different models of surface structures (L in reciprocal space units $2\pi/a_0$).

(dash-dotted) curve shows a perfect surface with atoms sitting on bulk-like positions. The top layer is a 0.25 ML of Co atoms, showing a $c(4 \times 2)$ reconstruction.

The blue (dashed) curve describes a rather simple model (again 0.25 ML Co terminated) that allows symmetric displacements in plane and relaxations perpendicular to the surface in the first three layers. Both models are not able to describe the fractional order rod data set.

Our final model includes a balanced surface stoichiometry which was not taken into account in the previous two models. The result shown in figure 5 shows a top view and a side view of the clean, $c(4 \times 2)$ reconstructed CoGa {100} surface. Introducing bulk-like stoichiometry

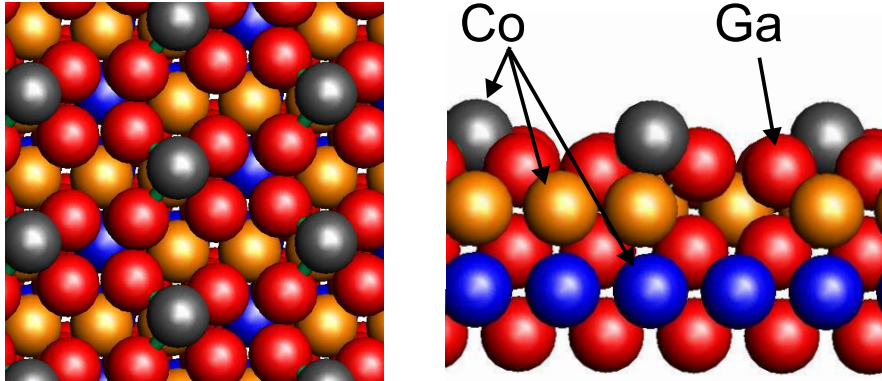


Figure 5: Surface structure of a clean, reconstructed $c(4 \times 2)$ CoGa{100} surface. Surface top view (left) and the first six layers in [010] direction (right). The third layer (orange) shows Co vacancies!

at the surface is done by assuming Co vacancies in the third layer (25 % of the atoms of a full layer are missing). Atoms from the first and third layer therefore add up to one full layer of Co atoms, which makes a balanced stoichiometry.

The reconstructed surface is only stable in UHV and depends crucially on the surface preparation [30][61].

Using the surface structure of figure 5 all 23 fractional order rods are described simultaneously. The quality of our analysis is expressed by calculating χ^2 [59][68]

$$\chi^2 = \frac{1}{N - P} \sum_{h,k,l} \left(\frac{|F_{h,k,l}^{calc}|^2 - |F_{h,k,l}^{exp}|^2}{\sigma_{h,k,l}} \right)^2,$$

where N is the number of reflections, P the number of parameters, $\sigma_{h,k,l}$ the error bar of the integrated intensity of a given reflex (h,k,l) .

The best fit for the clean, reconstructed surface shows a χ^2 of 1.49 for the whole set of 23 fractional order rods.

0.5 Structure of an ultra-thin gallium oxide film

The oxidation of a clean $\text{CoGa}\{100\}$ surface was performed as described in table 1. The process leads to the formation of a well-ordered, ultra-thin gallium oxide film on a clean

UHV preparation	O_2 pressure	temperature	time	exposure
	p [mbar]	T [K]	Δt [s]	L [Langmuir]
$\text{CoGa}\{100\}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	720	480	180

Table 1: parameters used for oxidation of a clean $\text{CoGa}\{100\}$ surface.

$\text{CoGa}\{100\}$ surface. The structure of this ultra-thin gallium oxide film was investigated by measuring 17 fractional order rods (figure 1). Two of them are shown in figure 6 together

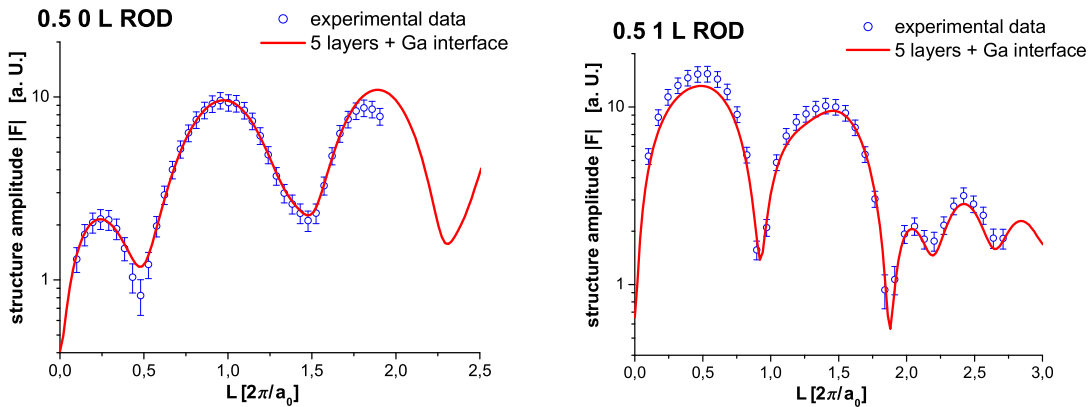


Figure 6: surface rods of the ordered gallium oxide layer

with calculated structure amplitudes of the oxide model. The structural oxide model describes all 17 measured surface rods with a χ^2 of 0.94! The thickness of the ultra-thin oxide film is 6.6 \AA which is about half of the height of a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bulk unit cell [4]. The model for the ultra-thin gallium oxide film was developed in several steps. First a perfect bulk-like unit cell of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [4] was used as a starting model [30][36] (figure 7 - left part), which was afterwards reduced in thickness. In the refinement of the oxide structure it is taken into account that an ultra-thin film shows deviations from the monoclinic bulk unit cell in-plane and out-of-plane. This is due to the misfit between the CoGa bulk unit cell and the gallium oxide bulk unit cell. Therefore the model of the oxide structure (figure 7 - right part) shows displaced atoms which cannot be seen in the bulk structure side view. The oxide structure shows strongly displaced oxygen ions towards the Ga atoms at the oxide/alloy interface. The minimum distance Ga-O is 1.72 \AA which is about 10 % smaller than in bulk $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. The first two layers in the oxide film are compressed. Missing connecting lines (figure 7)

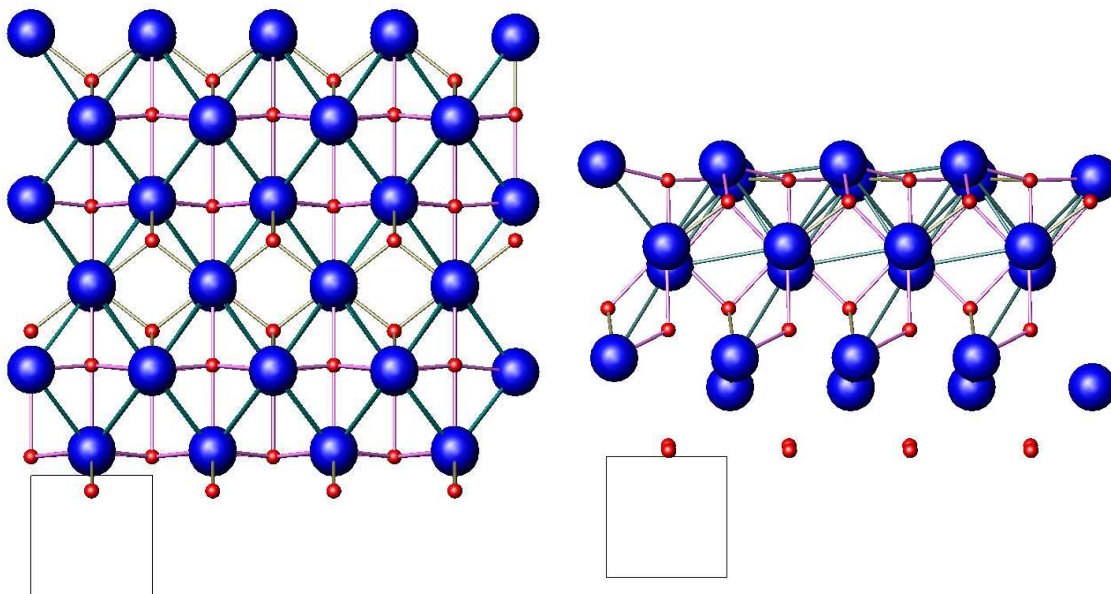


Figure 7: Left figure: Bulk unit cell (side view). Right figure: structure of the ultra-thin gallium oxide film (side view). Oxygen ions (large blue circles) and gallium ions (small red circles). The square is plotted to show the size of a CoGa bulk unit cell as a benchmark. Ga at the interface (right figure) is supposed to be not ionic - therefore the stoichiometry of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is conserved.

show that some distances are enlarged in comparison to the bulk structure.

Neglecting the layer of Ga atoms at the interface the stoichiometry of the ultra-thin film corresponds to the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bulk oxide structure. Therefore it seems to be favorable for Ga ions to be in a tetrahedral or octahedral environment of oxygen ions even if they are distorted.

At the oxide crystal interface the electronic bond type changes. The oxide usually has an ionic bond while in the CoGa single crystal there is a mixture between covalent and metallic binding. Ga atoms at the interface are supposed to have a non-ionic bond character.

Crystal truncation rods were investigated to get information about the interface structure as they contain information about surface and bulk as shown in figure 1. From the fit of the crystal truncation rods we conclude that our surface was not perfectly covered with ordered gallium oxide. Influence of steps and partially clean parts of surface areas contribute to the fundamental truncation rods and cannot be neglected. The results of these investigations are in good agreement with high resolution STM measurements [30][61][36], where a lateral oxide unit cell of about 5.8 by 2.9 Å was measured.

0.6 In situ studies on oxidation

In situ studies on oxidation were performed to investigate the growth of gallium oxide islands on $\text{CoGa}\{100\}$. Tracing the x-ray intensity on a crystal truncation rod close to the anti-Bragg condition allows us to study the change of intensity on the rod and to investigate the mean size of the growing oxide islands. The bright spot shows the intersection of the

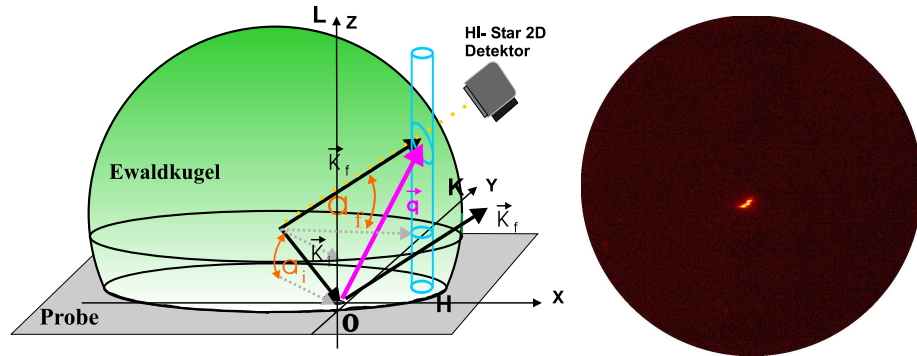


Figure 8: Left figure: In situ experiments with 2D detector schematic view in reciprocal space. Right figure: Intersection of CTR and Ewald sphere the (1 1) rod at $L \sim 1.2$ in reciprocal space.

Ewald sphere and the (1 1 L) crystal truncation rod of a clean $\text{CoGa}\{100\}$ surface at $L \sim 1.2$ - which is close to the anti-Bragg condition. Starting oxidation roughens the surface and the intensity on the rod therefore decreases. At the same time diffuse scattering streaks appear due to the formation of anisotropic oxide islands. The analysis of the mean island

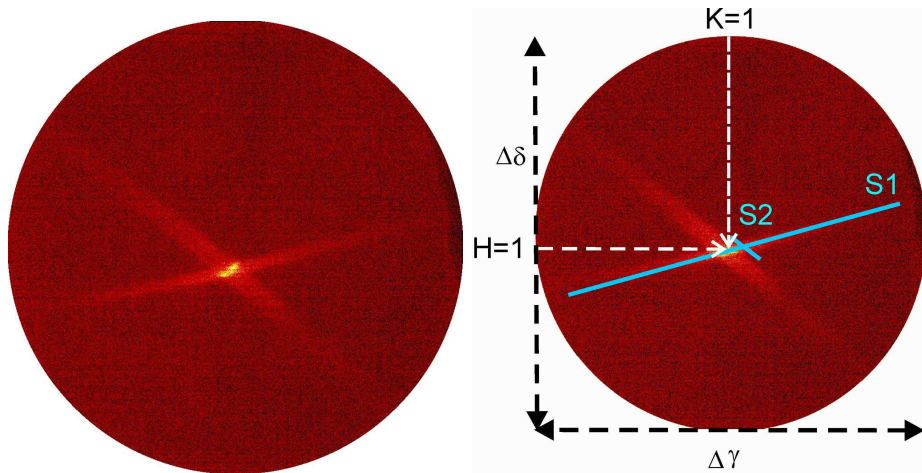


Figure 9: Left figure: In situ experiments with 2D detector schematic view in reciprocal space. Right figure: Intersection of CTR and Ewald sphere the (1 1) rod at $L \sim 1.2$ in reciprocal space (oxidation conditions $T = 640 \text{ K}$, $p(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$).

length and width is performed by analysing the diffuse scattering streaks along S1 and S2 which correspond to the (0 1) and the (1 0) direction of the surface. The full width at half maximum (FWHM) of a scan along S1 ($\langle s_b \rangle$) is directly related to the mean width of

the oxide islands. The FWHM of a scan along S2 ($\langle s_l \rangle$) provides the mean length of the oxide islands.

$$\langle s_l \rangle = \frac{2\pi}{FWHM_{S2-Scan}} \quad \langle s_b \rangle = \frac{2\pi}{FWHM_{S1-Scan}} \quad (1)$$

Measurements at different temperatures and pressures were performed to compare the kinetics of the growth process. Table 2 shows the mean width and size of the oxide islands after

Exposition [L]	FWHM (S2) [Å ⁻¹]	$\langle s_l \rangle$ [Å]	FWHM (S1) [Å ⁻¹]	$\langle s_b \rangle$ [Å]
22	$3.8 \cdot 10^{-3}$	1600	0.097	65
51	$3.5 \cdot 10^{-3}$	1800	0.027	225
79	$2.5 \cdot 10^{-3}$	2500		

Table 2: Mean length and mean width of the gallium oxide islands during growth on a $CoGa\{100\}$ clean surface at a temperature of $T = 600K$.

different oxygen exposures at $T = 600$ K and $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar. For lower temperatures and the same pressure ($p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar) the oxidation kinetics slows down. The mean island length becomes smaller and the mobility of the desorbed oxygen atoms decreases with lower temperatures. At higher temperatures ($T \geq 740K$) the oxygen mobility is increased and the oxide growth mode changes to step-flow growth.

Thermal stability

The thermal stability of the oxide thin films was studied doing in situ desorption experiments. Fractional order rods arising from the oxide thin film are perfectly suited for this purpose. The spot of intersection between Ewald sphere and fractional order rods disappears during the experiment.

Desorbing an amorphous oxide layer (created at 300 K and $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar), the oxide first orders and the formation of long anisotropic oxide islands is observed. At 850 K the oxide desorbs. Desorption of the ordered ultra-thin film is observed at 850 K. Up to this temperature the ultra-thin gallium oxide film is stable.

0.7 Temperature dependence of reconstruction

As the growth mode of gallium oxide on $CoGa\{100\}$ changes from amorphous (temperatures below 520 K) to ordered (temperatures higher than 520 K) the reconstructed clean surface was studied with LEED as a function of temperature.

The starting conditions for the oxidation process of the clean $CoGa\{100\}$ surface and the oxidation itself depend crucially on the temperature. Figure 10 show the decrease of bulk

reflection intensities and disappearing fractional order spots with increasing temperature. At 570 K no fractional order spots can be observed. Diffuse scattering contributions are increased. The reconstruction disappears in the range of 470 K to 570 K. If the change of

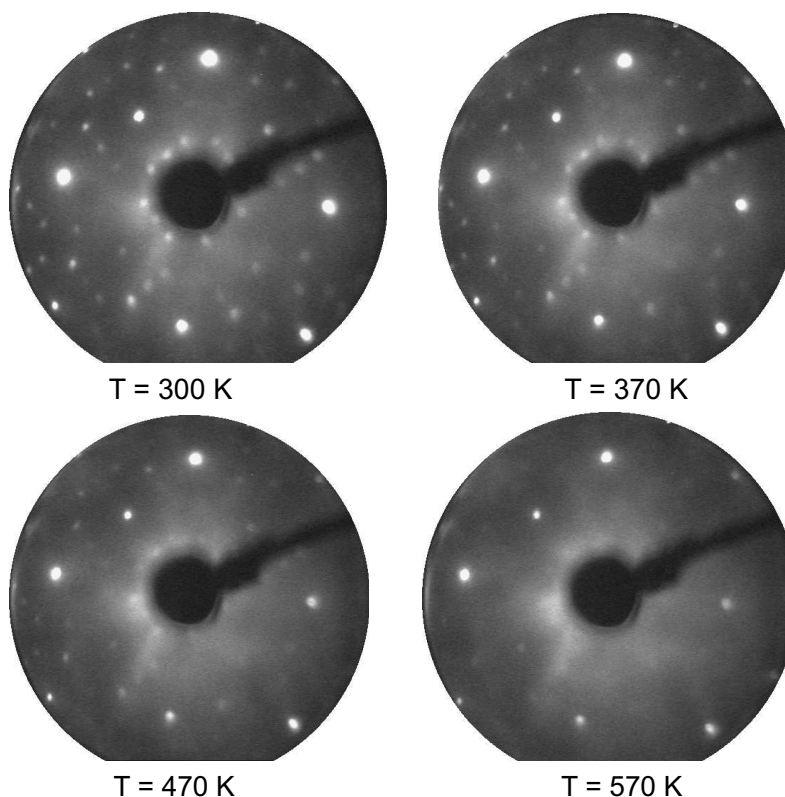


Figure 10: LEED pattern of the clean CoGa{100} surface from 300 K up to 570 K.

the spot intensities decreases exponentially, the decrease can be described with a Debye-Waller factor. If the decrease in intensity is greater then a reversible order-disorder phase transition takes place. Within this project no SPA-LEED³ measurements were performed and thus the decay in intensity is not quantitatively analysed. Therefore the reason why the reconstruction vanishes cannot be finally answered from the results of this work.

Cooling the sample makes the reconstruction reappear. Obviously the presence of a reconstruction indicates a low mobility of atoms on the surface. Therefore oxygen diffusion is suppressed and oxidation on the surface takes places locally. The LEED measurements clearly indicate that temperature has a very important influence on the mobility of the surface atoms of the clean surface and on the process of oxygen desorption. Therefore the temperature governs the oxidation growth mode.

³spot profile analysis - LEED

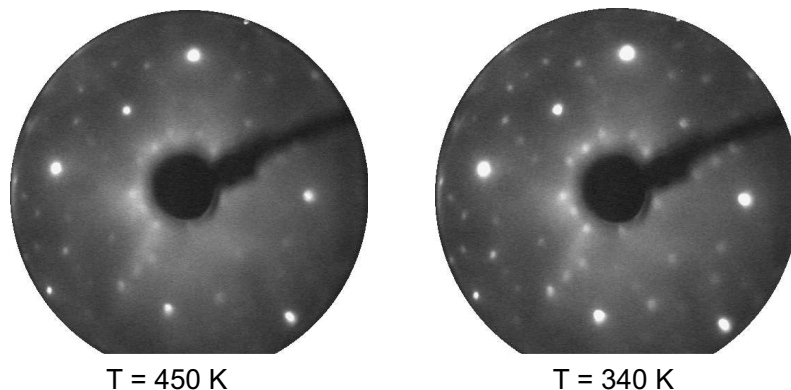


Figure 11: LEED pattern of the clean CoGa{100} surface from 450 K up to 340 K.

0.8 Discussion of the results

Structural analysis

The successful use of surface x-ray diffraction provides full structural information about ordered surfaces and thin films. In comparison to STM investigations this is an important advantage.

Superstructure rods were exploited to determine the structure of the clean, $c(4 \times 2)$ reconstructed CoGa{100} surface and the structure of an ultra-thin gallium oxide film. Moreover the buried interface of the CoGa{100} crystal covered with amorphous gallium oxide was studied. A statistical model to describe the interface (figure 7.16) was found.

The thickness of the gallium oxide thin film turns out to be self-limited as the growth of the oxide stops at a thickness of 6.6 \AA . The conditions to prepare an ordered thin oxide film used in this work ($T=720\text{K}$, $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-7}\text{mbar}$) are similar to those used in AES experiments finding a self limiting behavior of the oxidation process (figure 5.7) [36][30].

At temperatures below 520 K down to room temperatures the growth of amorphous gallium oxide is observed due to the reduced mobility of oxygen. Annealing leads to the formation of anisotropic oxide islands in (10) and (01) surface direction [61][30]. It should be noted that the change of the growth mode takes place in the same temperature range where the fractional order spots from the clean, reconstructed GoGa{100} surface disappear. This shows clearly the importance of the surface mobility.

In situ analysis of oxidation

The in-situ measurement of mean island sizes during the oxidation process provides information about the oxidation kinetics. The mean length of the oxide islands increases with

oxidation performed at higher temperature (at constant O_2 pressure). At a temperature of 740 K the growth mode changes from island growth to step-flow-growth.

The observations are in good agreement with ex-situ STM measurements. Concerning the mean oxide island width STM results are more reliable than the x-ray results. However, the mean length of the oxide islands investigated by STM is limited by the range of the scanned area (table 7.15).

Kapitel 1

Einleitung

Der Begriff Oxidation kommt aus der Chemie und bezeichnet ursprünglich Reaktionen, bei denen Sauerstoff sich mit anderen Substanzen verbindet und ihnen dabei Elektronen entzieht. Für den menschlichen Organismus ist Oxidation ein lebensnotwendiger Prozeß, da die Atmung darauf basiert.

Aus dem alltäglichen Leben kennt man Oxidation und Korrosion eigentlich nur als Phänomene, die es zu verhindern gilt. Oxidation und Korrosion verursachen, global betrachtet, jedes Jahr enorme volkswirtschaftliche Schäden, da die Bildung von Rost ¹ durch Oxidation und Korrosion zu Materialermüdung oder sogar Zerstörung führen kann. Aus diesem Grund war und ist die Oxidationsbeständigkeit von Werkstoffen in den Materialwissenschaften Zeit eine der wichtigsten Herausforderungen. In der Geschichte waren Materialien, wie z.B. 'rostfreie' Edelstähle, die erstmals im Jahr 1912 patentiert wurden, eine bedeutende Errungenschaft, die in vielen Bereichen des Lebens, vor allem im Fahrzeug- und Maschinenbau, in der Medizin und bei der Lebensmittelverarbeitung, aber auch in der Energietechnik und im Bauwesen, zu enormen Fortschritten geführt haben.

Neben dem unerwünschten Auftreten von Oxidation und Korrosion gibt es heute in unterschiedlichen, technologischen Bereichen Anwendungen, die auf gezielter (kontrollierter) Oxidation basieren und z.B. die Herstellung extrem dünner, funktioneller Oxidschichten ermöglichen. Im folgenden werden einige Beispiele aufgelistet, die auf gezielter Oxidation bzw. dünnen Oxidschichten basieren:

- Korrosionsbeständigkeit bei hoher Temperatur spielt z.B. beim Bau von Flugzeug- und Gasturbinen eine wichtige Rolle. Hierbei werden auf den Schaufeln von Turbinen Oxidschichten gezielt erzeugt, die dann als Schutzschicht dienen, um die weitere Oxidation und Korrosion und damit Materialermüdung zu verhindern oder zumindest deutlich zu verlangsamen.

¹Gängige Bezeichnung für die Korrosion von Eisen und Stahl.

- In der Displaytechnologie werden Oxidschichten bei der Herstellung von TFEL-Displays² verwendet [50].
- Bei der Entwicklung von MRAM³ Speicherbausteinen, siehe Abb. 1.1 dienen ultradünne Oxidschichten als Tunnelbarriere zwischen magnetischen Schichten [27]. Diese Speicherbausteine sind derzeit in der Entwicklung, aber noch nicht kommerziell verfügbar [52]. Sie sind im Gegensatz zu gängigen Speicherbausteinen nicht-flüchtig und somit leistungssparend, daher z.B. für den Einsatz in Mobilgeräten prädestiniert. Ein anderer Vorteil von MRAM-Zellen besteht in ihrer Unempfindlichkeit gegenüber ionisierender Strahlung, was speziell für Anwendungen in der Raumfahrt von großer Bedeutung ist.

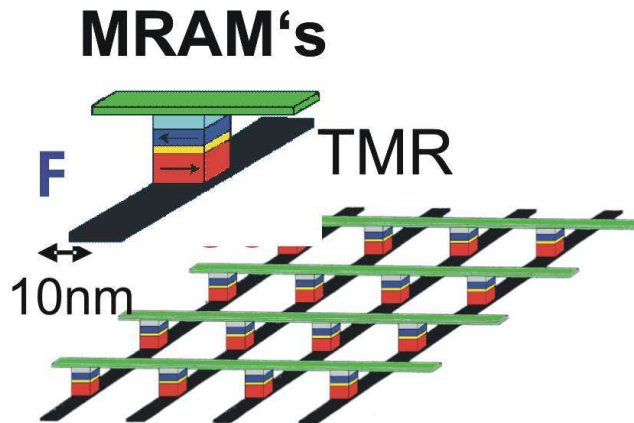


Abbildung 1.1: Prinzip eines MRAM-Speicherbausteins mit einer ultradünnen Oxidschicht als Tunnelbarriere zwischen magnetischen Schichten [27]. Beim TMR-Effekt (Tunneling Magnetoresistance Effect) ändert sich, abhängig von den Magnetisierungsrichtungen der ferromagnetischen Lagen, der Tunnelstrom durch den Isolator.

- Die Untersuchung von Modellkatalysatoren basiert auf ultradünnen Oxidschichten [32].
- Oxidschichten verwendet man auch als Gassensoren, z.B. zur Messung des Sauerstoffgehaltes in einem Gasgemisch bei hoher Temperatur (λ -Sonde) [28][29].

Obwohl es bereits zahlreiche Anwendungen von funktionellen Oxidschichten gibt, sind auf Nanometerskala noch viele Fragen offen. Der Ablauf des Oxidationsprozesses auf atomarer Skala oder die Abhängigkeit der Oxidationskinetik von Sauerstoff(partial)druck und Temperatur sind bei vielen Materialsystemen ungeklärt.

²Thin-Film Electro Luminescent

³Magnetoresistive Random Access Memory

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung der atomaren Struktur einer ultradünnen Galliumoxidschicht, welche durch Oxidation eines Kobaltgallium-Kristalls unter kontrollierten Bedingungen erzeugt wurde. Mit Hilfe von zeitaufgelösten in situ Röntgenbeugungsexperimenten wird zusätzlich die Kinetik des Oxidationsprozesses untersucht.

Untersuchungen mit Oberflächenröntgenbeugung werden oft in Konkurrenz mit direkten Methoden wie Rastertunnelmikroskopie (engl. STM) ⁴ oder AFM ⁵ betrachtet. Ohne Zweifel war die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie eine wissenschaftliche Sensation ⁶ mit großem Einfluß auf die Erforschung von Oberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wird deutlich, daß Oberflächenröntgenbeugung hinsichtlich der Strukturanalyse von Oberflächen und dünnen Schichten gegenüber „direkten Methoden“ in einigen Aspekten deutliche Vorteile aufweist. Insbesondere Informationen über die Struktur dünner Schichten und Grenzflächen auf atomarer Skala sind durch Röntgenbeugung zugänglich.

Die Arbeit gliedert sich in neun Kapitel. Nach der Einleitung folgt in Kapitel zwei eine theoretische Beschreibung der Oxidation. Kapitel drei gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit relevanten Materialsysteme. Kapitel vier stellt die Grundlagen der kinematischen Streuung an Oberflächen und dünnen Schichten vor. In Kapitel fünf werden oberflächensensitive Meßmethoden mit Elektronen vorgestellt und die damit erzielten Ergebnisse diskutiert. Kapitel sechs beschreibt experimentelle Details der Röntgenbeugungsexperimente. In Kapitel sieben werden die verschiedenen experimentellen Ergebnisse aus strukturellen (ex situ) Untersuchungen vorgestellt. Kapitel acht enthält die Ergebnisse aus in situ Röntgenbeugungsexperimenten während der Oxidation. Kapitel neun enthält eine Zusammenfassung und Diskussion der wichtigsten Ergebnisse aus dieser Arbeit und einen Ausblick.

⁴Scanning Tunneling Microscopy

⁵Atomic Force Microscopy

⁶Die Entdeckung von G. Binnig und H. Rohrer wurde 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Kapitel 2

Theoretische Beschreibung der Oxidation

Um Oxidationsprozesse besser verstehen und einordnen zu können sollen hier zunächst einige Aspekte der Wechselwirkungen von Gasen an Oberflächen betrachtet werden. Im zweiten Teil dieses Kapitels sollen verschiedene Modelle zur Beschreibung der Oxidation vergleichend vorgestellt werden. Dabei stehen folgende, grundlegende Fragen im Vordergrund:

- Wie läuft die Oxidbildung auf atomarer Skala ab? Welche Ionen entstehen und welche Ionen diffundieren?
- Welchen Einfluß haben Temperatur und Sauerstoffpartialdruck auf die Struktur des entstehenden Oxides? Wie verändert sich die Oxidationskinetik?
- Welche Morphologie haben Oxidoberfläche und Grenzfläche?
- Gibt es zwischen Oxid und Substrat eine epitaktische Beziehung?
- Welche thermische Stabilität haben ultradünne Oxidschichten?

Die Antworten hängen stark von dem zu untersuchenden System und den bei der Herstellung des Oxides verwendeten Parametern ab. Die theoretische Beschreibung der Oxidbildung beginnt mit der Untersuchung der Adsorption des Sauerstoff an der Oberfläche.

2.1 Adsorption von Sauerstoff an einer Oberfläche

Bringt man die Oberfläche eines Festkörpers in die Umgebung eines Gases, so gibt es abhängig von Materialsystem, Temperatur, Druck, Kristallorientierung und der Dauer der Exposition in der Gasumgebung hinsichtlich der Adsorption oder chemischen Reaktion sehr unterschiedliche Wechselwirkungsszenarien.

Bei sehr niedriger Temperatur (etwa 100-200 K) des Festkörpers beobachtet man häufig

molekulare Physisorption. Hierbei liegt das adsorbierte Sauerstoffmolekül (O_2) an der Oberfläche in ungeladener Form vor und bindet mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Van-der-Waals Wechselwirkung) an die Festkörperoberfläche. Es findet jedoch kein Ladungstransfer statt, die Bindungsenergie liegt unter 1 eV/Atom . Ist die thermische Energie der Sauerstoffmoleküle (kT) kleiner als die Dissoziationsenergie E_{diss} Abb. 2.1, so erfolgt aus der Gasphase in der Regel keine Chemisorption¹. Bei höheren Temperaturen (d.h. kinetischen Energien der Sauerstoffmoleküle) ist Ladungstransfer und die Ausbildung von chemischen Bindungen möglich, diese Art der Wechselwirkung bezeichnet man als Chemisorption. Abhängig von

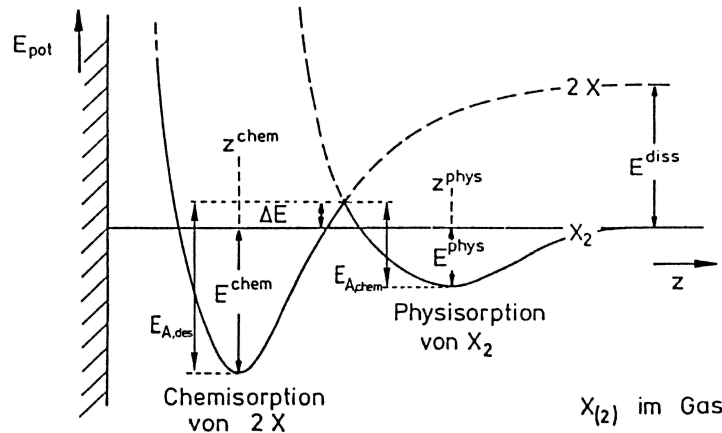


Abbildung 2.1: Molekül an einer Oberfläche: Die potentielle Energie (E_{pot}) als Funktion des Abstandes z [40].

den elektrischen Eigenschaften des Festkörpers (leitend, isolierend etc.), der Orientierung der Oberfläche und der lokalen Umgebung (frei Oberfläche, Stufenkante, Fehlstelle etc.) kann die Chemisorption von Sauerstoff in Form von geladenen Molekülen O_2^- , O_2^{2-} , dissoziierten Atomen O oder Ionen O^- bzw. O^{2-} erfolgen [43]. Abbildung 2.1 zeigt eine vereinfachte Darstellung, die nicht zwischen den verschiedenen chemisorbierten Zuständen unterscheidet. Die in Abb. 2.2 dargestellten chemisorbierten Zustände unterscheiden sich hinsichtlich des Ladungstransfers und damit im Bindungsabstand zu den Oberflächenatomen. Physisorption und Chemisorption lassen sich oft nicht scharf abgrenzen, es gibt vielmehr einen temperaturabhängigen Übergangsbereich [40]. Als Folge der Wechselwirkungen beobachtet man Änderungen in der Oberflächenstruktur, Relaxation und Aufhebung oder Erzeugung von Überstruktur. Die Bindungsenthalpien der verschiedenen chemisorbierten Zustände werden experimentell mittels thermischer Desorptionsspektroskopie bestimmt. Höhere chemisorbierte Energiezustände entsprechen schwächeren Bindungen, siehe Abb. 2.3 (state3) [35].

Ein anderer wichtiger Aspekt ist die Beweglichkeit der adsorbierten Sauerstoffmoleküle bzw.

¹Ausnahmen bilden physisorbierte Sauerstoffmoleküle, die durch Stoßwechselwirkung mit Molekülen aus der Gasphase zusätzliche Energie gewinnen und so in einen chemisorbierten Zustand gelangen.

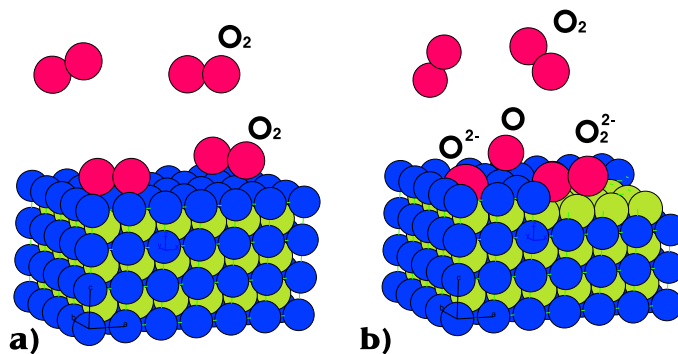


Abbildung 2.2: a) Physisorption von Sauerstoffmolekülen b) Chemisorption von Molekülen (O_2^- , O_2^{2-}) bzw. dissoziative Chemisorption von Atomen O und Ionen O^- bzw. O^{2-} ; abhängig von der Position auf der Oberfläche: Brückenplatz, Fehlstelle, Stufenkante etc.

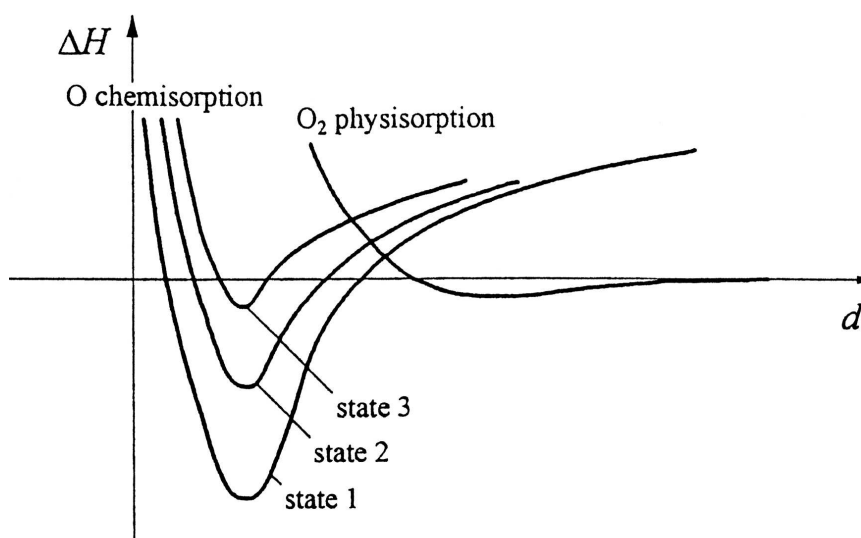


Abbildung 2.3: Chemisorption abhängig vom Platz an der Oberfläche führt zu verschiedenen Bindungsenthalpien [35].

der dissoziierten Atome auf der Oberfläche [76] [75]. In den letzten Jahren wurde u.a. das Konzept der 'Hot Adatoms' unterrichtet, bei der die dissoziierten Sauerstoffatome noch ca. 8 nm auf der Oberfläche diffundieren, bevor sie eine Bindung eingehen und ihre überschüssige Energie abgeben. Rastertunnelmikroskopie Untersuchungen der Adsorption von Sauerstoff auf Al(111) zeigten [15], daß der Abstand der dissoziierten Atome deutlich kleiner als 8 nm ist. Es treten vielmehr nur Abstände in der Größenordnung der Aluminiumatome (0.286 nm) sowie kleine ganzzahlige Vielfache davon auf.

Bei höheren Temperaturen erhöht sich auch die Mobilität. Die Diffusion über größere Bereiche wird dadurch möglich. Dies führt dazu, daß Oxidation bei höheren Temperaturen zuerst an Stufenkanten beobachtet wird [61]. Die Erklärung dafür liegt im Verlauf des Oberflächenpotentials an einer Stufe. Das diffundierende Teilchen muß die Potentialbarriere E_S über-

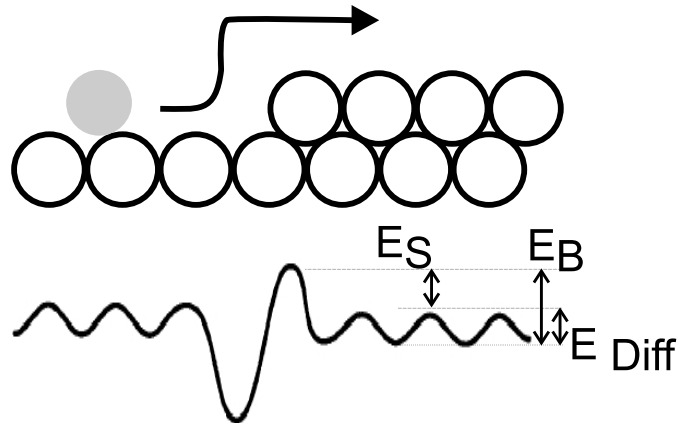


Abbildung 2.4: Ehrlich-Schwöbel Potentialbarriere - Modulation des Oberflächenpotentials an einer Stufenkante.

winden (Abbildung 2.4), daher werden diffundierende Atome bevorzugt an Stufenkanten eingefangen, dort gilt

$$E_S = E_B - E_{Diff} \quad .$$

Dabei ist E_B die Potentialbarriere an der Stufenkante und E_{Diff} die Diffusionsbarriere. Außerdem ist an Stufenkanten die höhere Koordination im Vergleich zu Terrassen zu berücksichtigen.

Der wichtigste Unterschied zur Oxidation besteht darin, daß es bei der Chemisorption nicht zur Verbindungsbildung mit Volumenatomen kommt. Bei der Beschreibung der Oxidation wird im Rahmen dieser Arbeit stets eine reine Sauerstoffumgebung angenommen.

2.2 Qualitative Beschreibung der Oxidation an Metallen

Kommt es, bei hinreichend großer Temperatur und Sauerstoffangebot, zur dissoziativen Adsorption des Sauerstoff und zum Ladungstransfer, so bildet sich Oxid, das mit zunehmender Zeit die Oberfläche bedeckt. Die Dicke der entstehenden Oxidschicht hängt dabei im wesentlichen von den Parametern Druck, Temperatur und der Dauer der Sauerstoffexposition ab. Bildet sich eine geschlossene Oxidschicht, die die Oberfläche bedeckt, so spielt der Ladungstransfer von Elektronen und die Diffusion von Ionen durch die wachsende Oxidschicht eine entscheidende Rolle, vgl. Abb. 2.5. Verhindert die Oxidschicht die dissoziative Adsorption von Sauerstoff, so kommt die Oxidation zum Erliegen. Die gebildete Oxidschicht wirkt dann als Schutzschicht, die weitere Oxidation verhindert. Während bei einer reinen Oberfläche Sauerstoffmoleküle und Metallatome direkt Ladungen austauschen können, ist der direk-

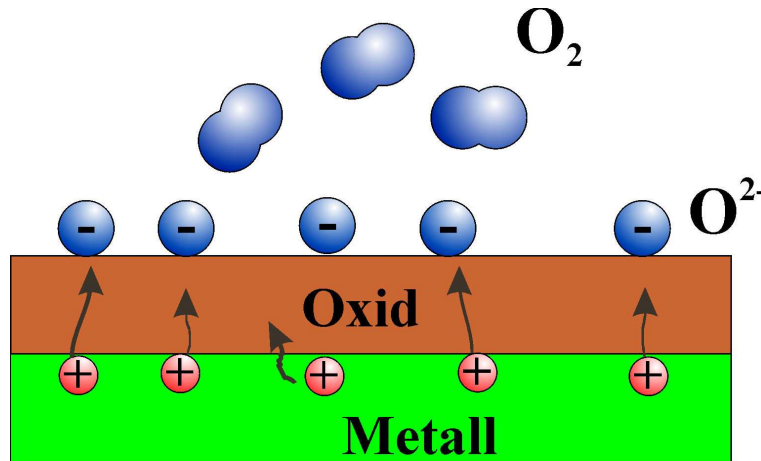


Abbildung 2.5: Oxidschicht an einer Oberfläche - der Fortgang der Oxidbildung ist abhängig von der Diffusion der Metall- oder Sauerstoffionen sowie dem Ladungstransfer der Elektronen.

te Ladungsaustausch bei einer geschlossenen Oxidschicht nicht mehr möglich. Dissoziative Adsorption muß dann auf der Oxidschicht stattfinden, damit der Oxidationsprozeß weiter gehen kann. Bei genauerer Betrachtung ist festzustellen, daß in der obigen Beschreibung die tatsächlichen Verhältnisse stark vereinfacht wurden.

Die Komplexität des Oxidationsprozesses hat ihre Ursache in den verschiedenen Transport- bzw. Diffusionsmechanismen von Elektronen und Ionen, die sehr stark von der Dicke der Oxidschicht und von der Temperatur abhängen. Bei Legierungen kommt hinzu, daß häufig selektive Oxidation beobachtet wird und dadurch die Beschreibung des Oxidationsprozesses noch komplexer wird. Insbesondere spielen Defekte eine große Rolle [65], da diese für die Diffusion sehr wichtig sind. Fehlstellen und Antisite-Defekte² beeinflussen den Ionentransport bei der Oxidation. Durch die oxidationsinduzierte Segregation einer Atomsorte an die Oberfläche entstehen Fehlstellen, die z.B. durch Antisite Atome besetzt werden. Im folgenden Kapitel werden theoretische Ansätze zur Beschreibung der Oxidation vorgestellt, die insbesondere die unterschiedlichen Diffusionsmechanismen berücksichtigen.

²Atome eines Legierungskristalls, die jeweils auf dem Untergitter der anderen Sorte sitzen werden als Anti-Strukturatome oder Antisite-Defekte bezeichnet.

2.3 Theoretische Beschreibung des Oxidationsprozesses

2.3.1 Das parabolische Wachstumsgesetz

Die ersten empirischen Analysen des Oxidwachstums bei Metallen zeigten, daß die Oxiddicke $L(t)$ als Funktion der Quadratwurzel mit der Zeit ansteigt:

$$L(t) \sim t^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (2.2)$$

Erste theoretische Überlegungen, die ein derartiges Verhalten begründen konnten, wurden von Tammann, Pilling und Bedworth [43] gemacht. Sie zeigten, daß die Diffusionsrate dL/dt

$$\frac{dL(t)}{dt} \sim \frac{1}{L(t)} \quad (2.3)$$

umgekehrt proportional zur Dicke der Oxidschicht ist. Diese Beziehung läßt sich aus dem 1. Fickschen Gesetz ableiten, das die Diffusion ungeladener Teilchen beschreibt. Das Resultat,

$$L(t)^2 - L(0)^2 = 2kt \quad (2.4)$$

wird als Parabolisches Wachstumsgesetz bezeichnet. Dabei ist $L(0)$ die anfängliche Oxiddicke (Null) und k eine Proportionalitätskonstante, die zum Diffusionskoeffizienten D proportional ist. In der Herleitung wird angenommen, daß zwischen der Metall-Oxid Grenzfläche und der Oxid-Sauerstoff Grenzfläche ein Gradient in der Konzentration der diffundierenden Teilchen besteht.

Die Annahme, daß bei der Oxidation ungeladene Teilchen diffundieren wurde von Wagner aufgegeben. Er verwendete zur Herleitung des Parabolischen Wachstumsgesetzes die lineare Diffusionsgleichung

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \mu EC \quad , \quad (2.5)$$

die auch zur Beschreibung der Ionendiffusion in Elektroyten verwendet wird, J ist dabei der Diffusionsstrom, dC/dx ist der räumliche Konzentrationsgradient, μ die Mobilität³ und E das als konstant betrachtete, elektrische Feld in der Oxidschicht.

Mott und Cabrera erweiterten diesen Vorschlag indem sie forderten, daß auch das Ohmsche Gesetz für den Ladungstransport erfüllt sein muß. Ihr Resultat zeigt noch immer den 'parabolischen' Charakter des ursprünglichen Wachstumsgesetzes⁴ [43]:

$$L(t)^2 = -(2R\sigma_i V_0 / Z_i e) t \quad (2.6)$$

³ μ ist über die Einstein-Relation ($ZeD = \mu k_B T$) mit dem Diffusionskoeffizienten D verbunden

⁴Die Dicke der Oxidschicht ist natürlich positiv, da die Elementarladung e das Vorzeichen umkehrt.

Dabei ist R das Oxidvolumen, das beim Transport eines einzelnen Defekts an die Oxid-Sauerstoff Grenzfläche entsteht, σ_i die ionische Leitfähigkeit des Oxids, V_0 das elektrostatische Potential und $Z_i e$ die effektive Ladung des diffundierenden Teilchens.

Dieser Ansatz ist ein sog. „Single-Current Approach“ (d.h. es gibt nur eine Art diffundierender Ladungsträger), der keine Details über den elektronischen Transport enthält. Zur quantitativen Beschreibung der Oxidation nach Wagner und deren Weiterentwicklung von Fromhold, Mott und Cabrera sei auf die Literatur [3][9][34][43][8] verwiesen.

2.3.2 Oxidation in Abhängigkeit von der Kristallorientierung

Neben Temperatur und Druck spielt die Orientierung der Oberfläche eine wichtige Rolle. Dies wurde bereits 1956 bei der Oxidation von Kupferkristallen und 1963 bei der Oxidation von Magnesiumeinkristallen nachgewiesen. Auf Magnesium (0001)-Oberflächen bilden sich unter gleichen Oxidationsbedingungen (400° Celsius und 2.5 Torr) dickere Oxidschichten als auf (10 $\bar{1}$ 0)-Oberflächen, siehe Abb. 2.6. In beiden Fällen ist das Parabolische Wachstums-

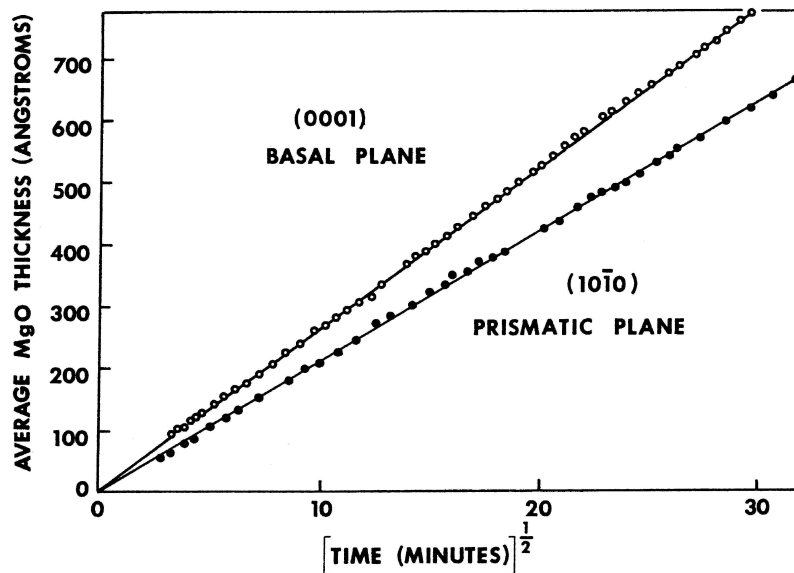


Abbildung 2.6: Oxidation von Magnesiumeinkristallen mit (0001)- und (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche im Vergleich [62].

gesetz gut erfüllt. Die Oxidation führt bei einem hinreichend großen Angebot an Sauerstoff zur Bedeckung der Oberfläche mit Oxid. Die Bedeckung Θ ist eine Funktion von Druck, Temperatur und abhängig vom Haftkoeffizienten [40]. Die Dicke der Oxidschichten wurde via QCM⁵ bestimmt [35].

Bei der Bildung von epitaktischen Oxidschichten spielt die Orientierung der Probenoberfläche und die Größe der Substrateinheit zelle eine erhebliche Rolle für die Struktur des entstehenden Oxides. In Kapitel 7.3.1 wird dies anhand der Gitterfehlpassung diskutiert.

⁵quartz crystal microbalance

2.4 Begrenztes Oxidwachstum

Der Oxidationsprozeß ist nicht direkt mit dem herkömmlichen Wachstum von Schichten vergleichbar, da a priori nicht klar ist, ob eine Oxidschicht in das Metall hinein wächst, auf der Oberfläche aufwächst oder sogar an beiden Grenzflächen (vgl. Abb. 2.7) gleichzeitig wächst. Verschiedene empirische Wachstumsgesetze wurden für die quantitative Beschreibung der Oxidation vorgeschlagen (Parabolisches Wachstumsgesetz, logarithmisches Wachstumsgesetz[43] ⁶). Für ein genaues Verständnis der Oxidation auf atomarer Skala reicht dies jedoch nicht aus. Insbesondere das Anfangsstadium der Oxidation wird in diesen Beschreibungen vollständig vernachlässigt.

Ein anderes Ziel ist, die Kinetik des Oxidationsprozesses besser zu verstehen. Die Dicke der Oxidschicht als Funktion von Zeit, Temperatur und Druck steht dabei im Mittelpunkt.

In der wissenschaftlichen Terminologie hat sich für die Oxidschichtdicke von dünnen Filmen folgende Klassifizierung etabliert [43]:

Schichtdicke L [nm]	Terminologie
< 0.5	ultradünn
0.5 - 5	sehr dünn
5 - 50	dünn
50 - 500	mittel
500 - 5000	dick
> 5000	sehr dick

Dünne bis sehr dünne Oxidschichten sind bereits heute in zahllosen technologischen Anwendungen vertreten, angefangen von einzelnen Transistoren über ICs hin zu Sensoren und Solarzellen. Ultradünne Oxidschichten wurden bisher erst in wenigen wissenschaftlichen Abhandlungen genauer untersucht [30][64].

2.4.1 Ionenstrom begrenztes Oxidwachstum

Nachdem eine Monolage Oxid die Oberfläche bedeckt, ist für die weitere Oxidation die Diffusion von Sauerstoff- und/oder Metallionen unerlässlich. Im einfachsten Fall werden homogene, geschlossene Oxidschichten betrachtet, die keine makroskopischen Defekte aufweisen. Durch die wachsende Oxidschicht gibt es elektrische Ströme von Elektronen und Ionen, dies ist durch Pfeile in Abb. 2.7 angedeutet. Voraussetzung für Oxidwachstum ist die dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf dem Oxid. Ziel ist Bestimmung der Oxiddicke in Abhängigkeit von der Zeit. Zunächst wird angenommen, daß es bei dünnen Oxidfilmen bis 50 nm keine Raumladungszonen gibt, daher sind Ladungen lokal im Gleichgewicht. Nukleation und die Bildung einer ersten Oxid(mono)lage, wie sie bei realer Oxidation auftritt wird

⁶ $L(t) \sim \ln(t)$

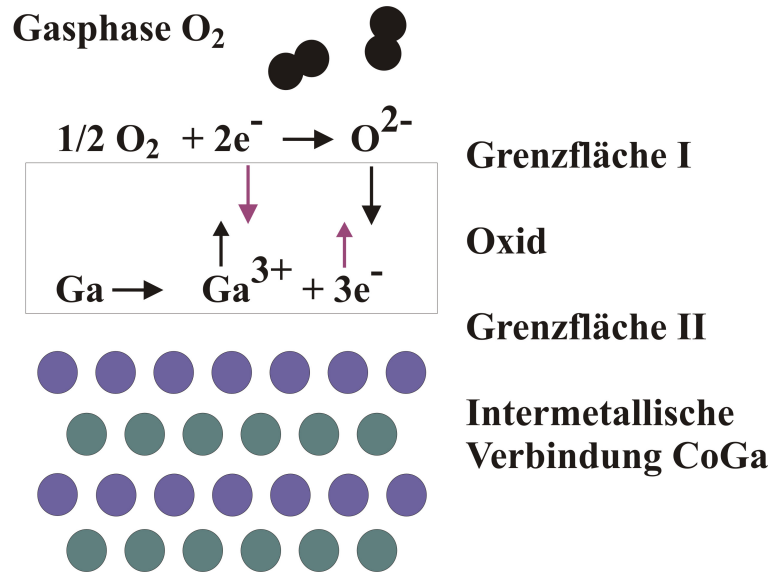


Abbildung 2.7: Oxidschicht an einer Oberfläche mit den zwei Grenzflächen (Gas/Oxid und Oxid/Metall bzw. Legierung) - die Pfeile stellen Ionen- und Elektronen- bzw. Löcherströme dar.

vernachlässigt. Es gilt:

$$q_i J_i + q_e J_e = 0 \quad . \quad (2.7)$$

q_i und q_e bezeichnen die Ladungen der Elektronen und Ionen. J_i und J_e sind die Ionenstrom- bzw. Elektronenstromdichte. Es liegen mindestens zwei Sorten diffundierender Ionen vor, Metallionen und Sauerstoffionen. Limitiert der Ionenstrom durch die Oxidschicht das Oxidwachstum, so spricht man von ionisch begrenztem Oxidwachstum. Die Oxiddicke wächst proportional zur Ionen- (J_i) oder Elektronenstromdichte (J_e) an. Es gilt folgende Ratengleichung

$$\frac{dL}{dt} = R \cdot J_{i,e} \quad , \quad (2.8)$$

dabei steht R für das pro Ion erzeugte Oxidvolumen. Die Integration von Gleichung 2.8 führt auf die Oxiddicke $L(t)$. Ohne Raumladungseffekte gilt nach [3][9][34][43] folgender Ausdruck für die Ionendiffusionsstromdichte ⁷:

$$J_i = 4av_i \exp(-W_i/k_bT) \sinh(Z_i e E_0 a / k_b T) \cdot \left[\frac{C_i(L) - C_i(0) \exp(Z_i e E_0 L(t) / k_b T)}{1 - \exp(Z_i e E_0 L(t) / k_b T)} \right] \quad (2.9)$$

Die Parameter $C_i(L)$ und $C_i(0)$ sind die Defektkonzentrationen der diffundierenden Ionen an der Metall-Oxid Grenzfläche ($x = 0$) und an der Oxid-Sauerstoff Grenzfläche ($x = L$). E_0 ist das homogene, elektrische Feld im Oxid,

$$E_0 = -V_0/L = \left\{ \frac{k_b T}{Z_i e L} \ln \left[\frac{C_i(L)}{C_i(0)} \right] \right\} \quad (2.10)$$

⁷Einheit der Ionendiffusionsstromdichte: Teilchen/($cm^2 \cdot Sekunde$)

e die Elementarladung und $Z_i e$ die effektive Ladung pro Ion. $2a$ ist der Abstand zwischen zwei Gitterplätzen, ν_i die Vibrationsfrequenz der Ionen und W_i die für Diffusion notwendige Aktivierungsenergie.

Einsetzen von Gleichung 2.9 in 2.8 und anschließende Integration führt auf eine transzendente Gleichung in L und t [43]:

$$1 + \beta t = \exp(\alpha L) - \alpha L \quad (2.11)$$

mit α und β

$$\alpha = \left| \frac{E_0 \mu}{D} \right| = \frac{Z_i e E_0}{k_B T} \quad (2.12)$$

$$\beta = |\alpha R \mu E_0 C_{max}(L)| = \left(\frac{Z_i e E_0}{k_B T} \right)^2 R D C_{max}(L) \quad (2.13)$$

Der Ausdruck $|\mu E_0|$ bestimmt die Richtung des oberflächennahen Feldes. Die Gleichung 2.11 gilt sowohl für positive als auch negative Gradienten, d.h. $C_{max} \equiv C_i(0)$ für $C_i(0) \geq C_i(L)$ und $C_{max} \equiv C_i(L)$ für $C_i(0) < C_i(L)$. Eine Näherungslösung für Gleichung 2.11 erhält man, falls $\alpha L > 1$ und somit $\exp(\alpha L) \gg \alpha L$ gilt. Dann ergibt sich

$$L(t) = \frac{1}{\alpha} = \ln(1 + \beta t) \quad (2.14)$$

Für große Zeiten entspricht Gleichung 2.14 einem logarithmischen Wachstumsgesetz.

2.4.2 Elektronenstrom begrenztes Oxidwachstum

Limitiert das Tunneln den Elektronentransport und damit das Oxidwachstum, so spricht man von elektronisch begrenztem Oxidwachstum. Bei niedrigen Temperaturen und ultradünnen Schichten spielt der Tunnelstrom eine entscheidene Rolle. Die in Abschnitt 2.4.3 untersuchte Thermoemission kann hier vernachlässigt werden. Im folgenden wird der effektive Tunnelstrom betrachtet, dabei wird das Tunneln in beide Richtungen ⁸ durch die Oxidschicht berücksichtigt. Die Differenz der Elektronenstromdichten ergibt dann die effektive Tunnelstromdichte [43].

$$J_e = J_e^f - J_e^r \quad (2.15)$$

$$J_e = \frac{1}{8\pi^2 \hbar L^2} \left[(2\chi_0 - eV_K) \exp \left\{ -2m^{1/2} \hbar^{-1} L (2\chi_0 - eV_K)^{1/2} \right\} - (2\chi_L + eV_K) \exp \left\{ -2m^{1/2} \hbar^{-1} L (2\chi_L + eV_K)^{1/2} \right\} \right] \quad (2.16)$$

Die Herleitung von 2.15 beruht auf dem Tunneln von Elektronen aus dem Metall durch die Oxidschicht in freie Zustände des adsorbierten Sauerstoffs und dem Tunneln in umgekehrter Richtung. $V_K = -E_0 L$ ist das kinetische Potential. Nimmt das kinetische Potential V_K den Wert V_M ⁹ an, so wird der Tunnelstrom J_e Null, was einem Gleichgewicht der Tunnelstromdichten entspricht. χ_0 ist der Abstand vom Fermi-Niveau zum Leitungsband, χ_L der Abstand vom Leitungsband zum chemisorbierten Zustand des Sauerstoff, vgl. Abb. 2.8. Die Oxiddicke als Funktion der Zeit erhält man durch Einsetzen von Gleichung 2.15

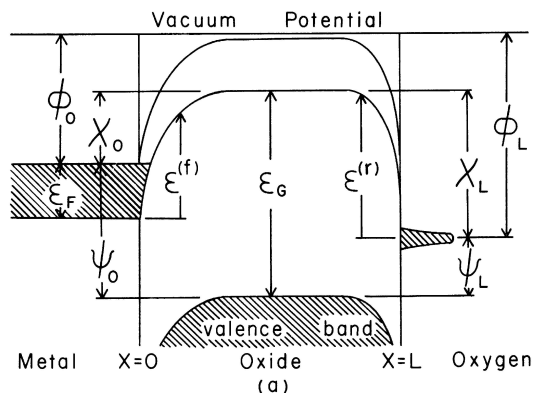


Abbildung 2.8: Das Bänderschema für ein Metall-Oxid-Sauerstoff System [43]. ϕ_0 ist die Austrittsarbeit und χ_0 der Abstand vom Fermi-Niveau E_F zum Leitungsband. χ_L beschreibt das Niveau der chemisorbierten Sauerstoffionen relativ zum Leitungsband.

und Gleichung 2.9 in Gleichung 2.7. Daraus läßt sich dann das elektrische Feld $E(L)$ be-

⁸siehe Gleichung 2.15: f: forward, r: reverse

⁹Mott-Potential $V_M \equiv \frac{\chi_0 - \chi_L}{e}$

stimmen. $E(L)$ wird dann in Gleichung 2.15 oder Gleichung 2.9 eingesetzt. Dann wird die Ratengleichung via numerischer Integration gelöst und man erhält die Oxiddicke $L(t)$. Abbildung 2.9 zeigt das durch den Elektronenstrom begrenzte Oxidwachstum für verschiedene Temperaturen. Unabhängig von der Temperatur zeigen alle Kurven $L(t)$ ein Oxidwachstum, mit zwei charakteristischen Bereichen. Am Anfang wächst das Oxid sehr schnell, allerdings ändert sich damit auch das kinetische Potential V_K sehr schnell und es kommt zu einer deutlichen Änderung des Wachstumsverhaltens. Der Tunnelstrom fällt bereits bei kon-

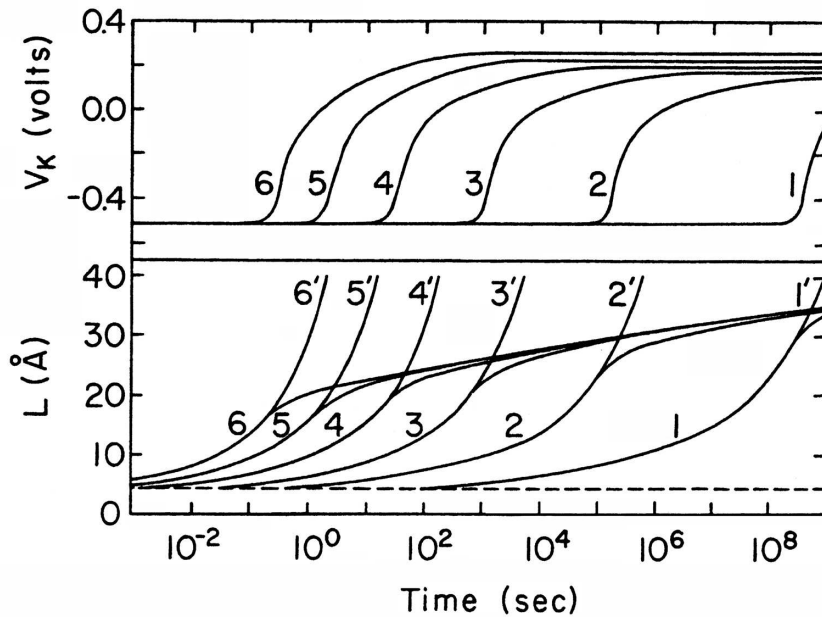


Abbildung 2.9: Berechnete Oxiddicken $L(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (Kurve 1: 200 K, Kurve 2: 250 K, Kurve 3: 300 K, Kurve 4: 350 K, Kurve 5: 400 K, Kurve 6: 450 K). Die Kurven mit gestrichelter Numerierung wurden mit einem rein ionischen, nichtlinearen Mott-Cabrera Modell berechnet [43].

stanter Oxiddicke exponentiell ab, d.h. bei wachsender Oxiddicke ist diese Abnahme noch größer. Zusammenfassend ist festzuhalten, daß beim Wachstum ultradünner Oxidschichten der Tunneleffekt eine wichtige Rolle spielt und bei der theoretischen Beschreibung der Oxiddicke nicht vernachlässigt werden kann. Insbesondere bei der Bildung von Al_2O_3 spielt der reduzierte Tunnelstrom eine wichtige Rolle beim Wachstum.

2.4.3 Thermisch kontrollierter Elektronenstrom

Für Oxiddicken größer als 30 \AA und Temperaturen größer als 300 K spielt die Thermoemission von Elektronen ins Leitungsband der dielektrischen Schicht eine wichtige Rolle. Thermoemission unter Einfluß eines elektrischen Feldes ($\sim 10^6 \text{ V/cm}$) wird als Schottky Emission bezeichnet [9].

Dieser Mechanismus ist von Bedeutung wenn die Ionenstromdichte immer deutlich größer ist, als die Elektronenstromdichte. Dann limitiert die Elektronenstromdichte die Oxidationsrate.

Die Energieverteilung der Elektronen im Leitungsband des Metalls läßt sich durch die Fermi-Dirac Verteilung beschreiben. Bei $T \geq 0 \text{ K}$ gelangen Elektronen mit einer Energie $E \geq E_V + E_G$ (Abbildung 2.8) ins Leitungsband des Oxides. Im Leitungsband sind die Elektronen nahezu frei beweglich und werden an den Atomrümpfen gestreut. Die Elektronendiffusion wird oxidationslimitierend, wenn die Oxiddicke $L(t)$ viel größer ist, als die mittlere Streulänge der gestreuten Elektronen im Leitungsband (oder der Löcher im Valenzband) [9].

Das elektrische Feld E_0 in der Oxidschicht wird durch eine Ionendefektkonzentrationsdichte zwischen den beiden Grenzflächen erzeugt, wie in Gleichung 2.10 beschrieben. Für die Elektronenstromdichte J_e aufgrund von Schottky Emission gilt [9][43][25]

$$J_e = AT^2 \exp(-\chi_0/k_B T) \exp \left[\left(\frac{-e^3 E_0}{K} \right)^{1/2} / k_B T \right] . \quad (2.17)$$

Dabei ist A die Richardson-Dushman Konstante¹⁰. K ist die dielektrische Konstante der Oxidschicht¹¹. Ein wesentlicher Punkt ist die Unabhängigkeit des Potentials V_0

$$V_0 = -\frac{E_0}{L} = \left\{ \frac{k_b T}{Z_i e} \ln \left[\frac{C_i(L)}{C_i(0)} \right] \right\} \quad (2.18)$$

von der Oxiddicke. E_0 ist negativ, da ansonsten die Wurzel in Gleichung 2.17 nicht definiert ist. Einsetzen von Gleichung 2.10 in 2.17 und umschreiben der Ratengleichung 2.8 ergibt folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dL(t)}{dt} = \gamma \exp \left(-\frac{\alpha}{L^{1/2}} \right) \quad \text{mit} \quad (2.19)$$

$$\alpha = \frac{(e^3 V_0 / K)^{1/2}}{k_b T} \quad (2.20)$$

$$\gamma = \frac{AR}{Z_i} T^2 \exp(-\chi_0/k_B T) . \quad (2.21)$$

¹⁰ $A = \frac{4\pi m k_B^2}{h^3} \approx 7.5 \cdot 10^{20} \text{ Elektronen/cm}^2 \text{ s Kelvin}^2$

¹¹ $K = 4\pi \epsilon_0 \epsilon_{Oxid}$

Die Lösung ist eine transzendente Gleichung, die die numerische Berechnung der Oxiddicke $L(t)$ erlaubt:

$$\gamma t = L \left(1 - \frac{\alpha}{L^{1/2}} \right) \exp \left(\frac{-\alpha}{L^{1/2}} \right) + \alpha^2 E_1 \frac{\alpha}{L^{1/2}} \quad . \quad (2.22)$$

Dabei ist

$$E_1(\eta) = \int_{\eta}^{\infty} \frac{\exp(-\xi)}{\xi} d\xi \quad (2.23)$$

ein tabelliertes Integral. Folgendes Beispiel zeigt temperaturabhängig die Oxiddicke $L(t)$ an geschmolzenem Aluminium (Schmelzpunkt 933K) [9]. Die theoretischen Vorhersagen stim-

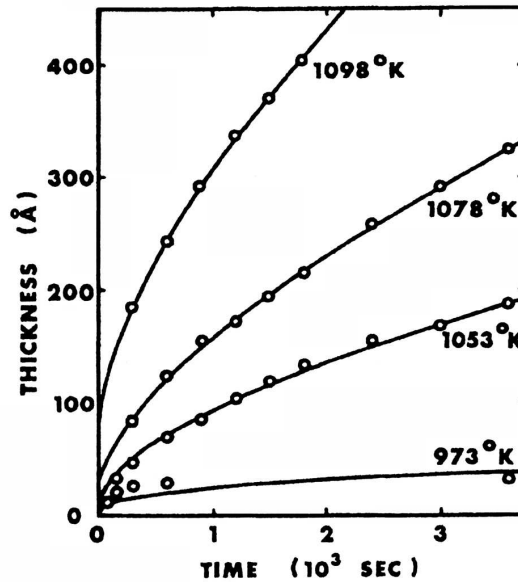


Abbildung 2.10: Oxidation von Aluminium bei verschiedene Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur [9]. Die Schmelztemperatur von Aluminium beträgt 933K .

men gut mit den gemessenen Schichtdicken überein und zeigen auch, daß bei sehr dünnen Schichten (unterste Kurve in Abb. 2.10) $L(t) \approx 0.5\text{nm}$ der Tunnelstrom die Kinetik beeinflußt.

2.5 Grenzen der Wachstumsmodelle

Der Vergleich der theoretischen Beschreibungen des Oxidwachstums aus den vorangegangenen Kapiteln zeigt, daß das anfängliche Oxidwachstum in allen Fällen unzureichend beschrieben wird, da immer eine vorhandene Oxidschicht bzw. ein elektrisches Feld angenommen wird,

das zunächst erst entsteht.

Alle Wachstumsmodelle aus den vorangegangenen Abschnitten zeigen, übereinstimmend, daß die Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Zeit abnimmt:

- Mit zunehmender Oxiddicke vergrößern sich die Diffusionszeiten.
- Falls Ladungsneutralität innerhalb der Oxidschicht angenommen wird, nimmt das elektrische Feld mit zunehmender Oxiddicke ab und schwächt damit die Ionen- bzw. Elektronendiffusion ab.

Welches Modell ein konkretes Oxidationsexperiment am besten beschreibt, muß von Fall zu Fall untersucht werden. Es zeigt sich außerdem, daß die Mechanismen für den Ladungsträgertransport abhängig von der Oxiddicke sind (z.B. Tunneleffekt) - d.h. die Beschreibung des Oxidwachstums erfolgt abhängig von der Dicke mit unterschiedlichen Modellen.

Die Beschreibung von anisotropem Oxidwachstum, wie es z.B. auf Legierungsoberflächen wie CoGa{100} in Kapitel 8 oder NiAl{100} [64] beobachtet wird entziehen sich der einfachen Beschreibung mit den obigen Modellen. Auch die Frage, ob eine epitaktische Relation zum Substrat auftreten wird und bei welcher Temperatur, läßt sich aus den hier betrachteten Oxidationsmodellen nicht ohne weiteres ableiten.

Wie beim Wachstum von dünnen, homo- und heteroepitaktischen Filmen gibt es beim Oxidwachstum unterschiedliche Wachstumsarten. Entscheidend für die Art des Wachstums ist die Relation zum Substrat (Kommensurabilität oder Inkommensurabilität) und die Wachstumsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Dauer der Sauerstoffexposition). Analog zum Wachstum von Schichten unterscheidet man im Allgemeinen jedoch mehr drei Arten.

- Das Frank van der Merwe Wachstum beschreibt ein Lage-für-Lage Wachstum.
- Volmer-Weber-Wachstum beschreibt Inselwachstum. Wachstum von Oxidinseln wurde (unter entsprechenden Präparationsbedingungen) auf zahlreichen Materialsystemen gefunden [30].
- Stranski-Krastanow-Wachstum beschreibt ein Lagenwachstum das von einem Inselwachstum gefolgt wird.
- Stufenfließen-Wachstum ¹² beschreibt ein Wachstum, das von den Stufen des Substrats ausgeht.

Im Rahmen dieser Arbeit zeigt sich, daß das Oxidwachstum bei höheren Temperaturen von einem vorgegebenen Druck abhängig sein kann, vgl. Kapitel 8 (z.B. $p = 3 \cdot 10^{-8}$ bzw. $p = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar und $T = 790$ K).

¹²engl. step-flow growth

Bei Temperaturen von 600 K bis 740 K beobachtet man bei der Oxidation von $\text{CoGa}\{100\}$ einen Übergang von Oxidinselnwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) zu einem Stufenfließenwachstum.

Beide Beobachtungen sind im Rahmen der hier vorgestellten, theoretischen Beschreibungen nicht zugänglich.

Kapitel 3

Die Materialsysteme CoGa und Galliumoxid

3.1 Die intermetallische Verbindung CoGa

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften von Kobaltgallium (CoGa) vorgestellt, die für die vorliegende Arbeit wesentlich sind. In unseren Experimenten wurden ausschließlich CoGa Kristalle mit je fünfzig Atomprozent Kobalt (Co) und Gallium (Ga) verwendet. CoGa ist eine intermetallische Verbindung bestehend aus dem Übergangsmetall Co und dem Gruppe III Element Ga Tabelle (3.1). Die Herstellung der Proben ist nicht trivial. Beim Abkühlen

	Kristallstruktur Raumgruppe	Gitterparameter [Å]	Schmelzpunkt Bildungsenthalpie
ϵ -Co	A3 - hexagonal $P6_3/mmc$	a = 2.507 c = 4.069	1495 C°
Ga	A11- orthorombisch Cmca	a = 4.519 b = 7.663 c = 4.526	29.7 C°
CoGa	B2 - kubisch $Pm\bar{3}m$	$a_0 = 2.878$	1207 C° $\Delta H_B = - 42$ kJ/mol [55]

Tabelle 3.1: Ausgewählte Eigenschaften Co, Ga und CoGa [11],[55]

einer Schmelze mit ausgeglichenem Verhältnis von Co und Ga Atomen entstehen bei etwa 1495 C° zuerst Co-Kristallite (vgl. Abbildung 3.3). Beim weiteren Abkühlen entstehen bei 1207 C° Keime von CoGa Kristallen, die jedoch sehr defektreich sind.

Die Schmelze mit den CoGa Kristalle muß im folgenden sehr langsam abgekühlt werden, um die Defekte auszuheilen und den anfänglich entstandenen Keimen ausreichend Zeit zu geben, sich in einen makroskopischen CoGa-Einkristall umzuwandeln. Dabei spielt die Diffusion eine wichtige Rolle [45]. CoGa besitzt B2 Struktur Abb. 3.1, d.h. eine kubisch raumzentrier-

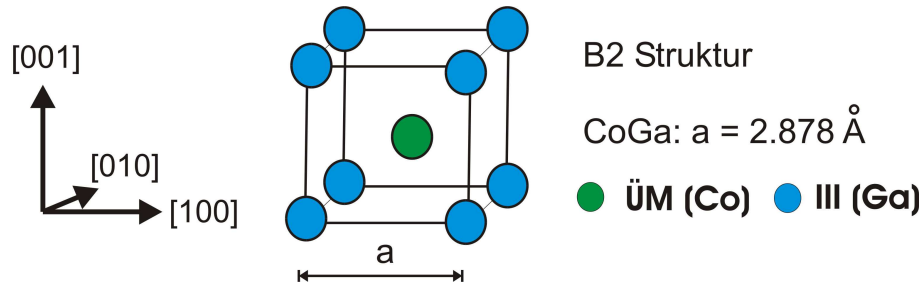


Abbildung 3.1: Die kubische B2 Struktur von Kobaltgallium (CoGa)

te Struktur mit zwei unterschiedlichen Elementen, die von je acht Atomen der anderen Sorte umgeben sind. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben haben einen Durchmesser von 1 cm und eine Dicke von 3-5 mm. Die $\{100\}$ Oberfläche¹ wurde durch Funkenerosion aus einem Volumenkristall² 'geschnitten' und anschließend mechanisch poliert. Die Fehl-orientierung (engl. miscut) beträgt weniger als 0.3 Grad. Abbildung 3.2 zeigt die CoGa $\{100\}$



Abbildung 3.2: CoGa $\{100\}$ Einkristall Probe auf einem Molybdän Probenhalter

Probe, nachdem die Probe mechanisch poliert wurde und mit Draht auf einem Probenhalter aus Molybdän befestigt wurde. Proben mit einem ausgeglichenem stöchiometrischen Verhältnis von Co und Ga Atomen ($Co_{50}Ga_{50}$) zeigen im gesamten Temperaturbereich keine Änderung der Struktur (Abb. 3.3). Das Phasendiagramm Abb. 3.3 zeigt, einen großen Unterschied in den Schmelztemperaturen von Kobalt und Gallium. Da Gallium bereits nahe Raumtemperatur flüssig ist, eignet es sich nicht zur Herstellung und Untersuchung von geordneten Oxidschichten; hierfür eignet sich jedoch ein CoGa-Kristall, da es in einer reinen Sauerstoffumgebung zur selektiven Oxidation des Gallium kommt. Selektive Oxidation wird bei Legierungen und intermetallischen Verbindungen häufig beobachtet (z.B. NiAl, TiAl, CoAl).

¹Die Nomenklatur richtet sich nach [46]. Eine kubische Struktur besitzt äquivalente (100), (010), (001) Flächen, diese werden speziell auch mit $\{100\}$ bezeichnet.

²hergestellt durch die Firma MaTeck: www.matex.de

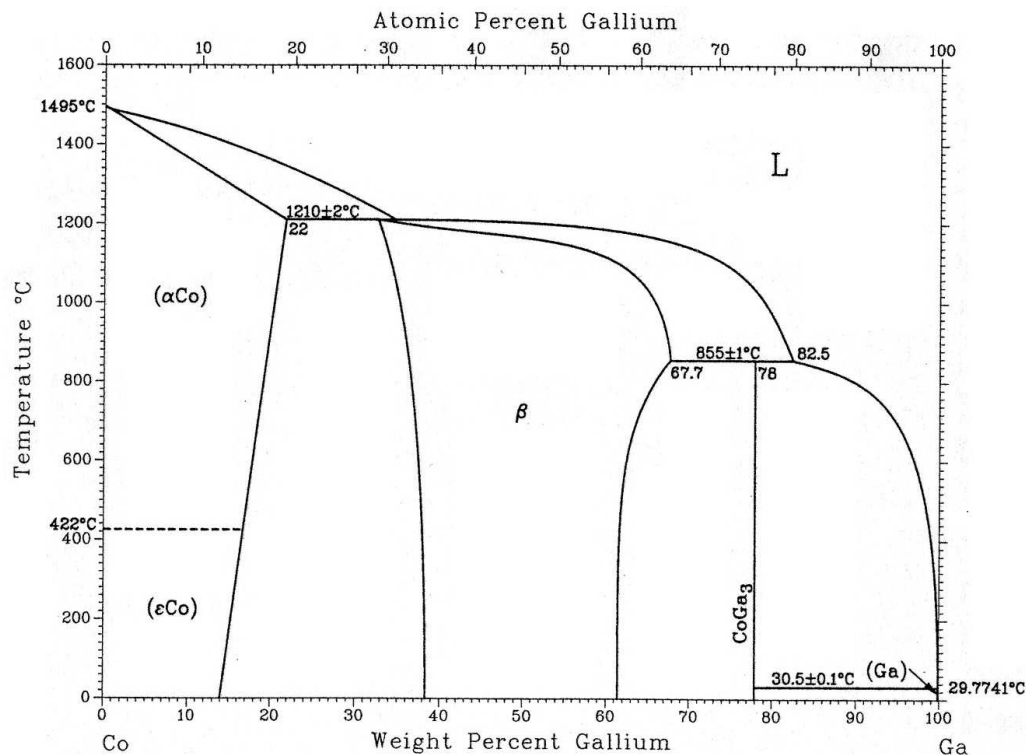


Abbildung 3.3: Phasendiagramm von CoGa [11]

3.2 Galliumoxid auf CoGa{100}

Da es sowohl verschiedene Formen von Galliumoxid als auch von Kobaltoxid gibt, ist es zunächst wichtig die chemische Zusammensetzung des Oxides, das bei der Oxidation von CoGa{100} entsteht, zu analysieren.

3.2.1 Gallium- und Kobaltoxide im Vergleich

Verschiedene experimentelle Messmethoden und thermodynamische Überlegungen zeigen übereinstimmend, daß bei der Oxidation von CoGa{100} Galliumoxid entsteht. Aus thermodynamischer Sicht liegt die Bildung von Galliumoxid nahe, da die Bildungsenthalpie (ΔH_B) von Galliumoxid größer ist als die von Kobaltoxid. In der folgenden Tabelle (3.2.1) sind Eigenschaften von Kobalt- und Galliumoxid vergleichend aufgelistet. Kobaltoxide existieren in Form von CoO und Co_3O_4 ³. Co_3O_4 entsteht nur bei hinreichend hohen Sauerstoffpartialdrücken oder an Luft. Auch mit Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)⁴ wurde die Bildung von amorphem Galliumoxid auf CoGa{100} bei Raumtemperatur bestätigt. Bei einer Bedeckung von 25 L zeigen sich im EELS-Spektrum Verlustmoden bei 400 cm^{-1} und 690 cm^{-1} , die mit den theoretisch berechneten Moden für Galliumoxid gut

³In [11] wird auch eine Form Co_2O_3 erwähnt, jedoch ohne Angabe der Kristallstruktur!

⁴Electron Energy Loss Spectroscopy

	Kristallstruktur Raumgruppe	Gitterparameter [Å],[°]	Schmelzpunkt Bildungsenthalpie
Co_3O_4	Spinell $Fd\bar{3}m$	$a = 8.0855$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$900\ C^\circ$ $\Delta H_B = - 845\ \text{kJ/mol}$ [36]
CoO	B1 (NaCl) $Fm\bar{3}m$	$a = 4.259$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$1830\ C^\circ$ $\Delta H_B = - 476\ \text{kJ/mol}$
$\beta - Ga_2O_3$	monoklin Cmca	$a = 12.2143$ $b = 3.03719$ $c = 5.7981$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 103.832^\circ$	$1725\ C^\circ$ $\Delta H_B = - 1080\ \text{kJ/mol}$

Tabelle 3.2: Einige Eigenschaften CoO, Co_3O_4 und $\beta - Ga_2O_3$ [73],[54]

übereinstimmen jedoch nicht mit den Werten von Co_3O_4 [36], [49]. Weiterhin zeigen, die EELS-Spektren von geordnetem Galliumoxid $\beta - Ga_2O_3$ und dem isomorphen $\Theta-Al_2O_3$ große Ähnlichkeit [36].

Die Analyse der Oxidschicht mittels Auger-Spektroskopie (Kapitel 5.1) zeigt ebenfalls, daß bei der Oxidation von CoGa Galliumoxid entsteht. Die Kristallstruktur von $\beta-Ga_2O_3$ wurde bereits 1960 erforscht [37] und trug dazu bei die zu $\beta-Ga_2O_3$ isomorphe Struktur von $\Theta-Al_2O_3$ zu klären.

3.2.2 Bindungstyp in Oxiden

Oxide zeigen meist ionischen Bindungscharakter. Ionenbindungen findet man in der Regel, wenn sich Elemente mit niedriger Ionisierungsenergie mit Elementen hoher Elektronenaffinität kombinieren (z.B. Natriumchlorid⁵).

An der Grenzfläche zwischen CoGa und Galliumoxid findet daher ein Übergang des Bindungstypes statt. Die Bindung im CoGa Kristall ist eine Mischung aus kovalenter und metallischer Bindung, wobei der kovalente Anteil überwiegt [7]. Daher werden in der Beschreibung des CoGa Kristalls auch kovalente Bindungsradien verwendet.

3.2.3 Galliumoxid Volumenstruktur

Die in Abbildung 3.4 dargestellte $\beta-Ga_2O_3$ Volumenstruktur [4][37] zeigt tetraedrisch (blau) und oktaedrisch (grün) koordinierte Galliumionen. Die unterschiedliche Sauerstoffumgebung führt auch zu unterschiedlichen Bindungsabständen von Sauerstoff- und Galliumionen. Tetraedrisch koordinierte Galliumionen haben einen Abstand von 1.83 bis 1.86 Å. Während oktaedrisch koordinierte Galliumionen einen Abstand von 1.93 bis 2.07 Å haben. Die Dicke und Struktur der ultradünnen Galliumoxidschichten auf CoGa{100} wird im Rahmen dieser

⁵Ionisierungsenergie Natrium 5.14 eV; Elektronenaffinität Chlor 3.71 eV

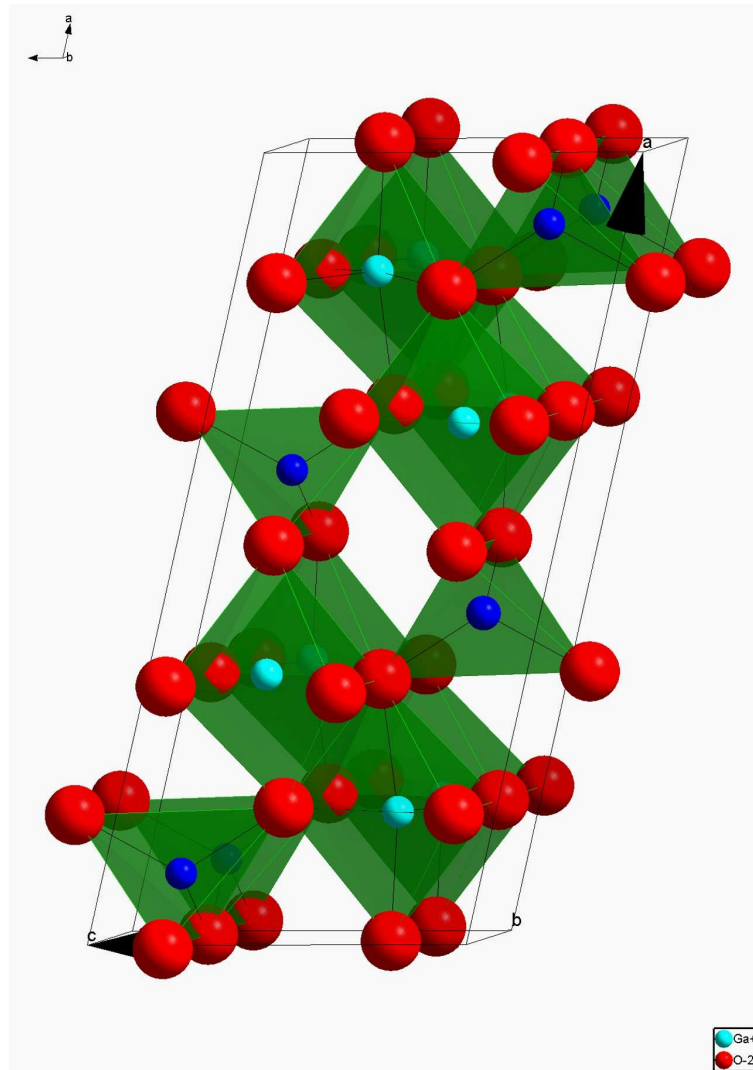


Abbildung 3.4: $\beta - Ga_2O_3$ Volumenstruktur [4]. Die Radien sind nicht maßstabsgetreu gezeichnet. Die Galliumionen (blau bzw. grün) sind tetraedrisch und oktaedrisch von Sauerstoffionen (rot) umgeben. (Es sind mehr Ionen dargestellt als in einer Einheitszelle vorhanden sind.)

Arbeit detailliert untersucht. Insbesondere wird auch die Frage nach der Terminierung des Oxides an der Oberfläche und an der Grenzfläche untersucht. Die Untersuchung der genauen atomaren Struktur von dünnen Schichten und Oberflächen hat in den letzten 20 Jahren bedeutende, experimentelle Impulse erhalten (Kapitel 6) und nicht nur bei Oxiden (z.B. TiO_2, Al_2O_3), sondern auch bei anderen Materialsystemen zu einem tieferen Verständnis von Oberflächen und dünnen Schichten geführt [64][30][12][57].

Kapitel 4

Experimentelle Methoden der Oberflächenröntgenbeugung

Seit der Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen durch Knipping, Friedrich und von Laue [33] ¹ ist Röntgenbeugung eine der wichtigsten Methoden bei der Analyse von Kristallstrukturen [5][38][46][71].

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Strukturanalyse von Oberflächen, ultradünnen Oxidschichten und Grenzflächen auf atomarer Längenskala durch Oberflächenröntgenbeugung ². Das Kernproblem bei derartigen Röntgenexperimenten ist die geringe Anzahl von Oberflächenatomen im Vergleich zu den Volumenatomen. Hinzu kommt der sehr kleine, totale Streuquerschnitt von Röntgenphotonen bei der Streuung am Elektron, vgl. Gleichung 4.5. Daher war die Entwicklung der Oberflächenröntgenbeugung von der Entwicklung von Röntgenstrahlungsquellen mit hoher Brillanz abhängig. Mit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung in den 80iger Jahren, wurden Strukturuntersuchungen an Oberflächen machbar [59]; die Methode der Oberflächenröntgenbeugung wird im folgenden genauer vorgestellt. Die Oberflächenempfindlichkeit bei Röntgenbeugungsexperimenten wird durch Messung unter streifendem Einfall ³ erhöht [5][22][41]. In den folgenden Abschnitten werden alle wesentlichen, theoretischen und experimentellen Aspekte vorgestellt werden, die für die Oberflächenbeugungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit relevant sind.

¹Physik Nobelpreis 1914 - Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen

²engl. surface x-ray diffraction

³engl. GID grazing incidence diffraction

4.1 Qualität einer Röntgenstrahlungsquelle

Für die Beschreibung der Qualität einer Strahlungsquelle werden in der Regel die Größen Fluß und Brillanz verwendet. Der Fluß (F)

$$\text{Fluß} = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{s \cdot 0.1\% \text{ Bandbreite } 1\text{A}} \quad , \quad (4.1)$$

beschreibt die Anzahl der Photonen, die pro Sekunde in einem Energieintervall von 0.1% um die verwendete Photonenenergie normiert auf einen Strahlstrom von 1 A emittiert werden. Diese Beschreibung ist für Experimente mit hoher Ortsauflösung jedoch nicht ausreichend. Da hier auch die transversale Ausdehnung und die Divergenz des Strahls möglichst klein (punktförmig) sein sollen. Die Definition der Brillanz

$$\text{Brillanz} = \frac{F}{4\pi^2 \epsilon_x \epsilon_z} = \frac{\text{Anzahl der Photonen}}{s (\text{mm mrad})^2 \cdot 0.1\% \text{ Bandbreite } 1\text{A}} \quad , \quad (4.2)$$

berücksichtigt sowohl die Winkeldivergenz als auch die Strahldimensionen. Dabei sind ϵ_x und ϵ_z die Emittanzen ⁴, die für eine hohe Brillanz möglichst klein sein müssen.

Der Unterschied in der Brillanz von Strahlungsquellen, sowie deren historische Entwicklung ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die vierte Generation von Röntgenquellen, sog. Freielektronen-Röntgenlaser (XFEL) werden die besten, derzeit verfügbaren Quellen um einige Größenordnungen an Brillanz übertreffen.

4.2 Kinematische Theorie der Röntgenbeugung

Im folgenden soll die Streuung an einem Elektron, Atom und Kristall kurz zusammengefaßt werden. Eine detaillierte Beschreibung der kinematischen und dynamischen Streutheorie findet sich in zahlreichen Lehrbüchern [5][22][38][41][71].

4.2.1 Streuung an einem Elektron

Für die Herleitung der Streueigenschaften eines Elektrons wird eine ebene, elektrische Welle verwendet. Das Elektron führt im elektrischen Feld eine erzwungene Schwingung aus und strahlt eine sphärische Welle (siehe Abb. 4.2) der gleichen Frequenz ab. Die am Elektron gestreute Intensität I_{sc} ist

$$I_{sc} = I_0 \Delta\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad , \quad (4.3)$$

⁴Einheit [mm mrad]

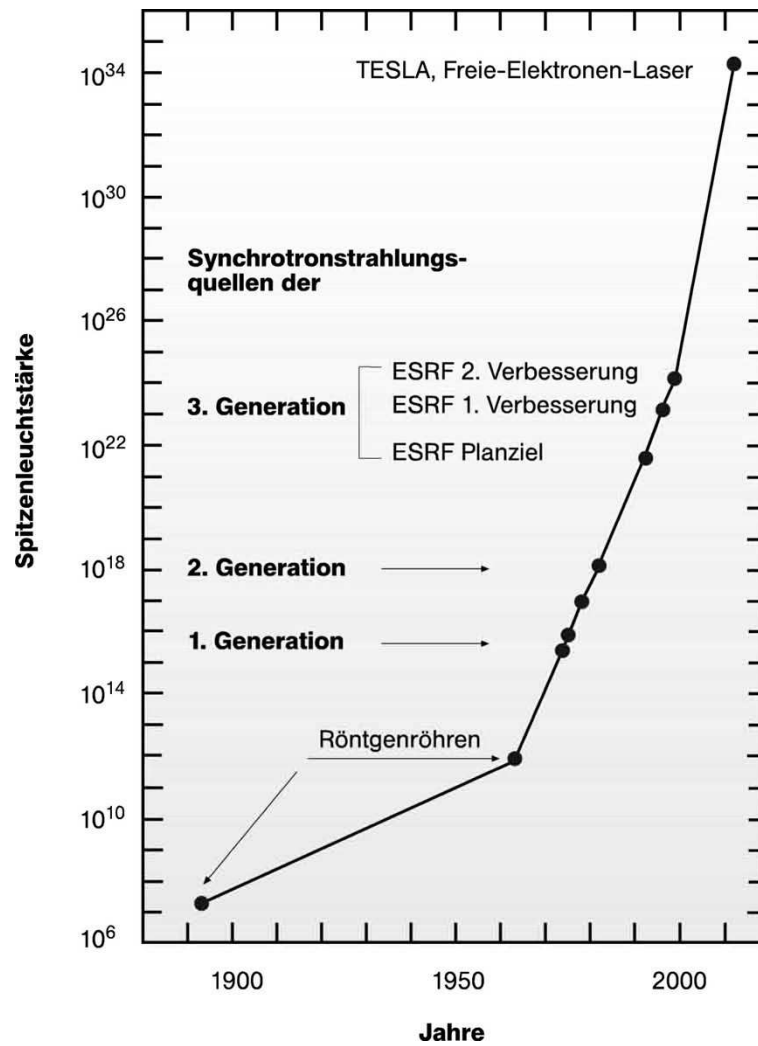


Abbildung 4.1: Zunahme der Leuchtstärke mit der Entwicklung neuer Röntgenstrahlungsquellen. Vorhandene Röntgenquellen (z.B. ESRF) und zukünftige Quelle TESLA-XFEL. (Quelle: www.desy.de)

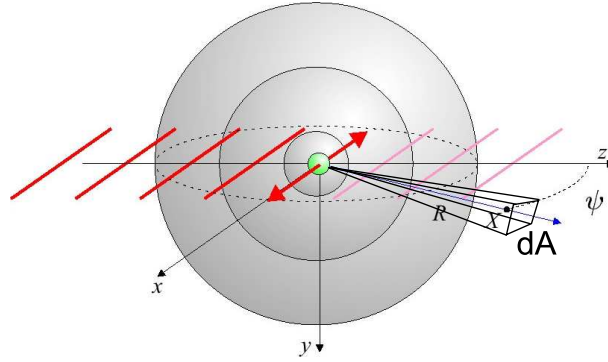


Abbildung 4.2: Klassische Beschreibung der Streuung von Röntgenstrahlung an einem Elektron [5].

dabei ist I_0 der Fluß des einfallenden Strahls, $\Delta\Omega = dA/R^2$ die Raumwinkelakzeptanz des Detektors und $d\sigma/d\Omega$ der differentielle Streuquerschnitt. Der Streuquerschnitt ist definiert als [5]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{\text{Anzahl der gestreuten Photonen pro Sekunde in } \Delta\Omega}{I_0\Delta\Omega} \quad . \quad (4.4)$$

Der totale Streuquerschnitt

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3}r_0^2 = 0.665 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 = 0.665 \text{ barn} \quad , \quad (4.5)$$

ergibt sich aus der Integration des differentiellen Streuquerschnittes über den gesamten Raumwinkel 4π . Im folgenden wird die Streuung in den Raumwinkel $\Delta\Omega$ betrachtet.

4.2.2 Streuung an einem Atom

Die Streuung eines monochromatischen Röntgenstrahls an einem Atom (Abbildung 4.3) wird durch den komplexen Atomformfaktor $f(\vec{q}, E)$ beschrieben, der durch die Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ gegeben ist. Bei der Streuung an zwei unterschiedlichen Volumenelementen der Elektronenverteilung zeigen die gestreuten Wellen einen Phasenunterschied von [5]

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad . \quad (4.6)$$

Dabei ist \vec{q} der Impulsübertrag mit $|\vec{q}| = 2|\vec{k}|\sin\left(\frac{2\Theta}{2}\right) = (4\pi/\lambda)\sin\left(\frac{2\Theta}{2}\right)$, wobei 2Θ der Winkel zwischen \vec{k} und \vec{k}' ist. Die Integration über die Elektronendichte in Abhängigkeit von der Phasendifferenz ergibt den Atomformfaktor

$$f_0(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r})e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad . \quad (4.7)$$

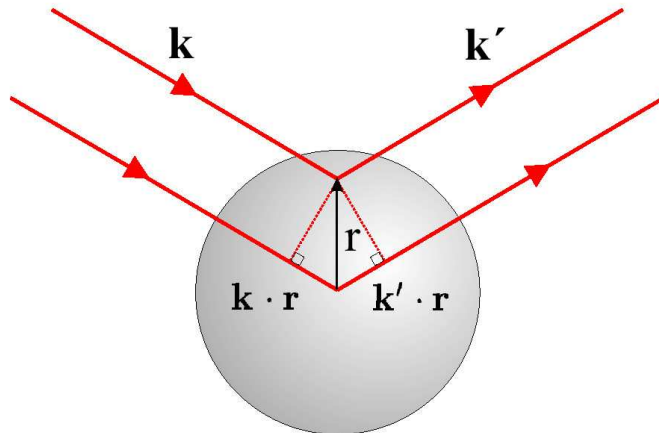


Abbildung 4.3: Streuung an einem Atom. \vec{k} einfallender Wellenvektor, \vec{k}' gestreuter Wellenvektor [5].

Die Streuamplitude eines Atoms lautet

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{r_0}{R} f_0(\vec{q}) \quad (4.8)$$

wobei r_0 der klassische Elektronenradius, R der Abstand zum Beobachter und A_0 die Amplitude der einfallenden Welle ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Messungen bei Energien E durchgeführt, die es erlauben Dispersions- und Absorptionskorrekturen, für den Atomformfaktor [72]

$$f(\vec{q}, E) = f_0(\vec{q}) + f'(E) + i f''(E) \quad (4.9)$$

zu vernachlässigen.

4.2.3 Streuung an einem Kristall

Betrachtet man einen dreidimensionalen Kristall mit den Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ parallel zu den Achsen x, y, z des Koordinatensystems, so kann die Position eines jeden Atoms durch den Vektor \vec{R}_n dargestellt werden

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad . \quad (4.10)$$

Die Streuamplitude A des Kristalls mit N_i Atomen ($i=1,2,3$) in Richtung x, y, z setzt sich zusammen

$$A(\vec{q}) = A_0 \underbrace{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 mc^2}}_{r_0} \frac{1}{R} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{q}(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)} \quad (4.11)$$

dabei ist R der Abstand zum Detektor, A_0 die Amplitude der einfallenden Welle, r_0 der klassische Elektronenradius und

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N_C} f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (4.12)$$

die Strukturamplitude der Einheitszelle, dargestellt mit den Atomformfaktoren f_j . N_C ist die Anzahl der Atome in der Einheitszelle. Die gestreute Intensität

$$I(\vec{q}) = \left(\frac{r_0}{R} A_0\right)^2 F(\vec{q}) F(\vec{q})^* \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_1 \vec{q} \vec{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \vec{a}_1\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_2 \vec{q} \vec{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \vec{a}_2\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_3 \vec{q} \vec{a}_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \vec{q} \vec{a}_3\right)} \quad (4.13)$$

ergibt sich durch Auswerten der endlichen geometrischen Reihen in Gleichung 4.11 und Multiplikation mit der komplex konjugierten Streuamplitude des Kristalls. Wenn die Laue Bedingungen

$$\begin{aligned} \vec{q} \vec{a}_1 &= 2\pi h \\ \vec{q} \vec{a}_2 &= 2\pi k \\ \vec{q} \vec{a}_3 &= 2\pi l \end{aligned} \quad (4.14)$$

erfüllt sind ($h, k, l \in \mathbb{Z}$) und $F(\vec{q}) \neq 0$ zeigt $I(\vec{q})$ Maxima mit $I_{max}(\vec{q}) \sim N_1^2 N_2^2 N_3^2$. Dabei gilt für \vec{q}

$$\vec{q} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 \quad (4.15)$$

in Einheiten der reziproken Gittervektoren \vec{b}_i . Die Intensität der Maxima kann dann in Abhängigkeit der Miller Indizes geschrieben werden [59]

$$I(\vec{q})|_{\vec{q}=(hkl)} \equiv I_{hkl} = \left| \frac{r_0}{R} A_0 F(h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3) N_1 N_2 N_3 \right|^2 \quad (4.16)$$

Die Intensitäten zwischen den Bragg-Reflexen sind für große N_i praktisch gleich Null.

4.2.4 Streuung an Oberflächen und ultradünnen Filmen

Streuung an einer Monolage

Betrachtet man die Streuung an einer Monolage ($N_3 = 1$), so erhält man für die gestreute Intensität an einem zweidimensionalen Gitter

$$I_{2D}(\vec{q}) = \left| \frac{r_0}{R} A_0 F(\vec{q}) N_1 N_2 \right|^2 \quad . \quad (4.17)$$

Dabei ist die gestreute Intensität unabhängig von L (L zeigt in Richtung der Oberflächennormalen), daher werden diese „Stäbe“ auch als reziproke Gitterstäbe bezeichnet. Abbildung 4.4 zeigt die Streuung einer Monolage im Realraum (links) mit dem einfallenden, reflektierten und gestreuten Wellenvektor \vec{k} und die Intensitätsverteilung im reziproken Raum (rechts).

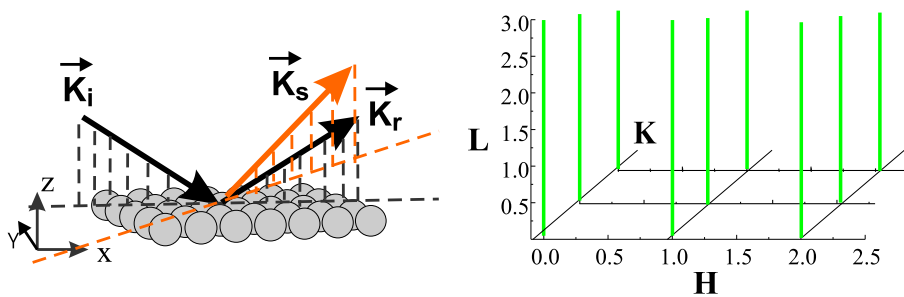


Abbildung 4.4: Reziproke Gitterstäbe durch Streuung an einer Monolage [59][5].

Streuung an einem halbumendlichen Kristall mit Oberfläche

Betrachtet man die Streuung an einem Kristall mit Oberfläche, so erhält man für die Strukturamplitude eines reziproken Gitterstabes F_{CTR}

$$F_{CTR} = A(\vec{q}) \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{i q_z n_3 a_3} = \frac{A(\vec{q})}{1 - e^{i q_z a_3}} = \frac{A(\vec{q})}{1 - e^{i 2\pi l}} \quad , \quad (4.18)$$

wobei $A(\vec{q})$ die Streuamplitude einer Monolage ist und der Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche $q_z = 2\pi l/a_3$. Die Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes ist dann

$$I_{CTR}(\vec{q}) = F_{CTR} \cdot F_{CTR}^* = \frac{|A(\vec{q})|^2}{(1 - e^{i 2\pi l})(1 - e^{-i 2\pi l})} = \frac{|A(\vec{q})|^2}{4 \sin^2(\pi l)} \quad (4.19)$$

beziehungsweise

$$I_{CTR}(\vec{q}) = \left| \frac{r_0}{R} A_0 F(\vec{q}) N_1 N_2 \right|^2 \frac{1}{4 \sin^2(\pi l)} \quad \text{mit } l \notin \mathbb{Z} \quad . \quad (4.20)$$

Abbildung 4.5 zeigt schematisch die Streubeiträge in Form von Bragg-Reflexen und reziproken Gitterstäben. Obwohl die Intensität in L -Richtung nicht mehr konstant ist, spricht man auch hier von reziproken Gitterstäben (engl. crystal truncation rod, kurz CTR). Für

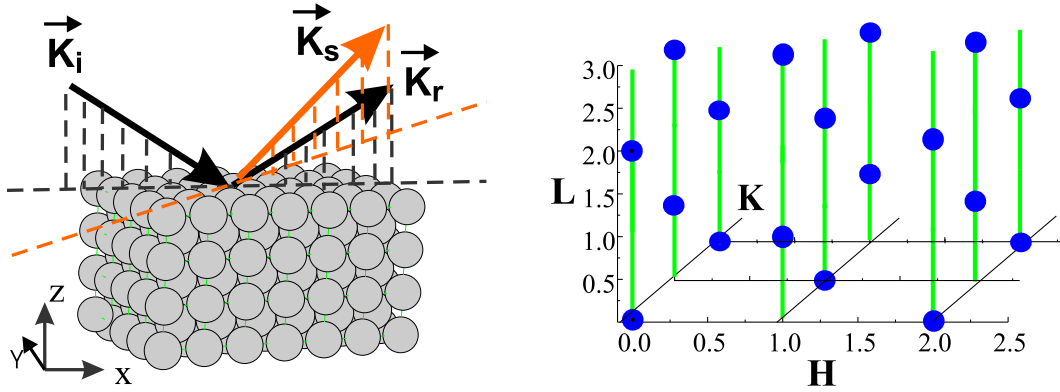


Abbildung 4.5: Streuung an einem Kristall mit Oberfläche: Bragg-Reflexe (blau) und Intensität zwischen den Reflexen (grün) in Richtung L.

kleine Abweichungen Δq_z von q_z kann der Sinus in Gleichung 4.20 entwickelt werden und es zeigt sich die $1/q_z$ Abhängigkeit der Strukturamplitude bzw. die $1/q_z^2$ Abhängigkeit der Intensität [5]. Abbildung 4.6 zeigt die Strukturamplitude von zwei reziproken Gitterstäben

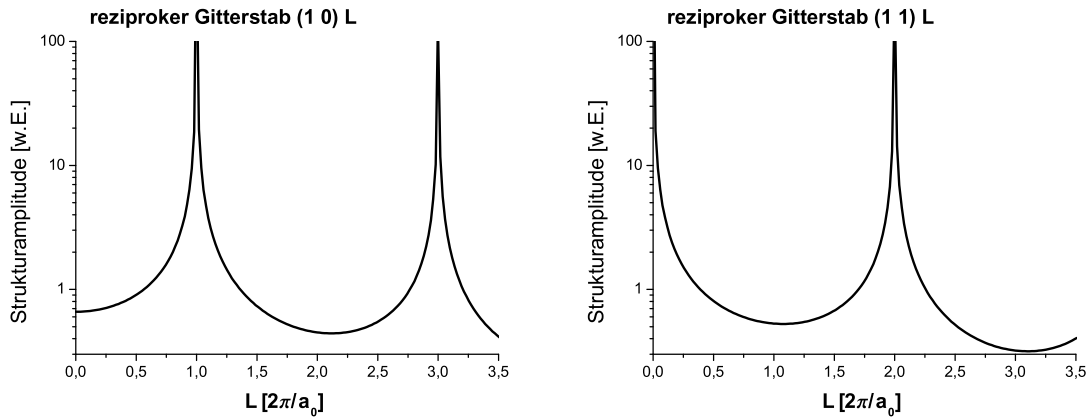


Abbildung 4.6: Zwei reziproke Gitterstäbe einer idealen, kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur.

einer kubisch-raumzentrierten Struktur (Abbildung 4.5). Die Strukturamplitude F_{hkl} einer kubisch-raumzentrierten Struktur mit zwei Atomen pro Einheitszelle findet man z.B. bei Wolfram. Die Atome sitzen bei $x_n = y_n = z_n = 0$ und $x_n = y_n = z_n = 0.5$ in Einheiten des Gitterparameters a_0 . Die Strukturamplitude

$$\begin{aligned}
 F(\vec{q})|_{\vec{q}=(hkl)} &\equiv F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} = [1 + e^{\pi i(h+k+l)}] f \\
 &= 2f && \text{falls } h+k+l = \text{gerade} \\
 &= 0 && \text{falls } h+k+l = \text{ungerade}
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

zeigt die Bedingung für das Auftreten von Bragg-Reflexen. Wie in Gleichung 4.21 ermittelt treten Bragg-Reflexe nur bei geradzahligen Werten von $h + k + l$ auf, siehe Abbildung 4.5. Besitzt der Kristall eine B2-Struktur (Abb. 4.7), d.h. eine kubisch-raumzentrierte Struktur mit zwei unterschiedlichen Atomen pro Einheitszelle, so erhält man zusätzliche Reflexe im reziproken Raum (Abbildung 4.7). Die Strukturamplitude F_{hkl} einer B2-Struktur (Abb. 4.7)

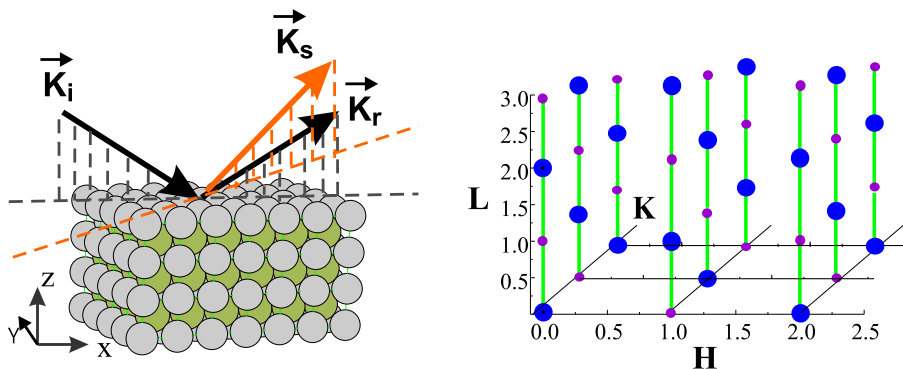


Abbildung 4.7: Streuung an einem CoGa Kristall: Neben den reziproken Gitterstäben gibt es zwei Kategorien von Bragg-Reflexen.

mit einem Gallium Atom bei $x_n = y_n = z_n = 0$ und Kobalt Atom bei $x_n = y_n = z_n = 0.5$ lautet:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} = [f_{Ga} + f_{Co} e^{\pi i(h+k+l)}] \\
 &= f_{Ga} + f_{Co} \quad \text{falls } h + k + l = \text{gerade} \\
 &= f_{Ga} - f_{Co} \quad \text{falls } h + k + l = \text{ungerade}
 \end{aligned}
 \tag{4.22}$$

Die Intensität bei ungeradzahliger Summe von $h + k + l$ ist proportional zum Quadrat der

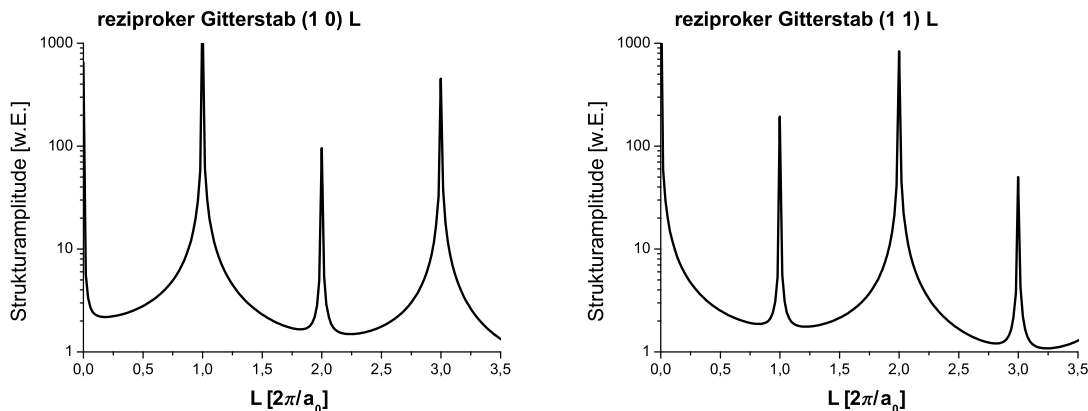


Abbildung 4.8: Zwei reziproke Gitterstäbe eines idealen CoGa Kristalls.

Differenz der Atomformfaktoren von Gallium und Kobalt

$$I_{hkl} \sim (f_{Ga} - f_{Co})^2 \quad (h + k + l = \text{ungerade})$$

und verschwindet daher nicht mehr. Abbildung 4.8 zeigt den (1 0) L und den (1 1) L Gitterstab mit den zusätzlichen Reflexen der CoGa Überstrukturereflexe.

Absorption

Betrachtet man zusätzlich den Einfluß der Absorption, so zeigt dies insbesondere Einfluß auf die Bragg-Reflexe. In Abbildung 4.6 und 4.8 wurde die Absorption bereits berücksichtigt. Die Strukturamplitude mit Absorption lautet,

$$A_{CTR}(\vec{q}) = A(\vec{q}) \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{iq_z n_3 a_3} e^{-\beta n_3} = \frac{A(\vec{q})}{1 - e^{iq_z a_3} e^{-\beta}} \quad (4.24)$$

dabei ist β der Absorptionsparameter, der die Absorption pro Atomlage beschreibt [5].

Streuung an rekonstruierten Oberflächen und dünnen Schichten

Bei der Analyse von rekonstruierten Oberflächen zeigt die Oberflächeneinheit zelle in der Regel eine größere Ausdehnung als die laterale Ausdehnung der Volumeneinheit zelle. Durch die unterschiedliche Größe und deren periodische Anordnung entstehen reziproke Gitterstäbe, die nur von der Oberfläche induziert werden. Sie werden daher auch als Oberflächengitterstäbe⁵ bezeichnet und spielen bei der Analyse einer Oberflächenstruktur die Hauptrolle, da sie unabhängig von der Struktur des Substrates sind. Abbildung 4.9 zeigt am Beispiel

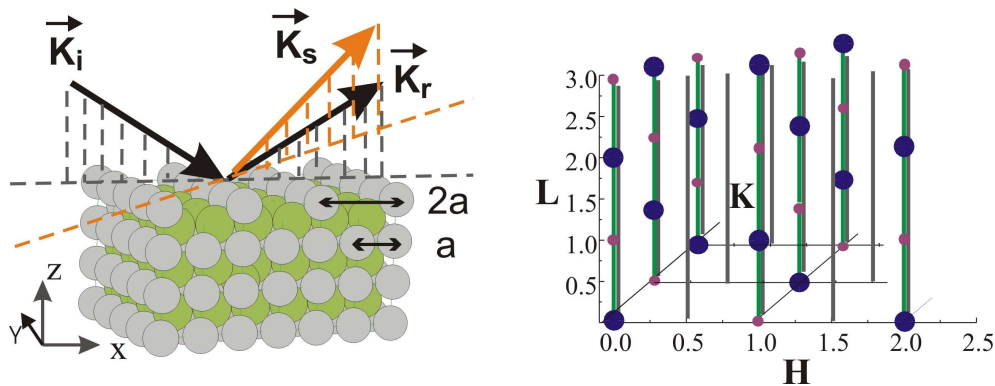


Abbildung 4.9: Realraum und reziproker Raum: Rekonstruierte Oberflächen mit unterschiedlicher Periodizität der Oberflächenstruktur verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe.

einer einfachen, rekonstruierten Oberfläche mit $p(2 \times 1)$ Struktur im Realraum, daß zusätz-

⁵engl. surface rods

liche, reziproke Gitterstäbe Oberflächengitterstäbe bei halbzahligen Werten von H ⁶ im reziproken Raum auftreten. Die Gitterstäbe bei ganzzahligen Werten von H werden durch

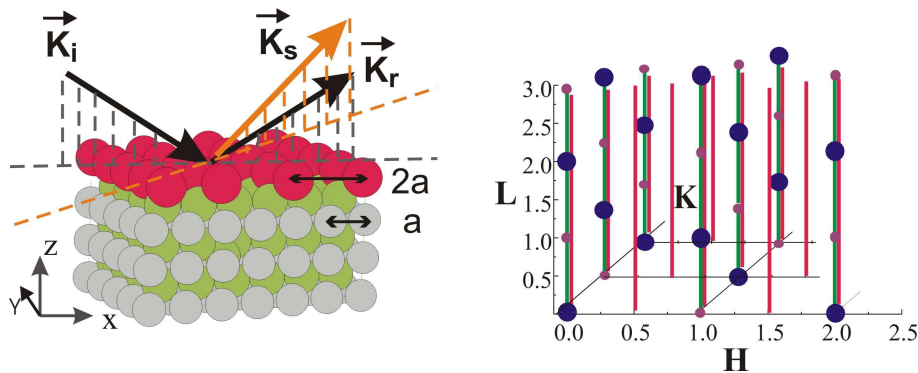


Abbildung 4.10: Realraum und reziproker Raum: Oberfläche mit einer halben Monolage - die Oberflächenstruktur führt auf zusätzliche reziproke Gitterstäbe - analog Abbildung 4.9.

die Rekonstruktion moduliert. Abbildung 4.10 zeigt, eine halbe Monolage aus einer anderen Atomsorte, aber gleicher Symmetrie und $p(2 \times 1)$ Struktur. Sie verursacht ebenfalls reziproke Gitterstäbe bei halbzahligen Koordinaten von H . Die Intensität entlang der Oberflächen-gitterstäbe in Abbildung 4.9 und 4.10 unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Strukturfaktoren (Gleichung 4.17).

Darüber hinaus zeigen Relaxationen in der ersten Lagen einer Oberfläche deutliche Unterschiede gegenüber reziproken Gitterstäben einer idealen Oberfläche. Am Beispiel einer idealen $\text{CoGa}\{100\}$ Kristallstruktur wird in Abbildung 4.11 die Relaxation der ersten Lage untersucht. Es zeigt sich sehr deutlich die extreme Sensitivität der Oberflächengitterstäbe auf

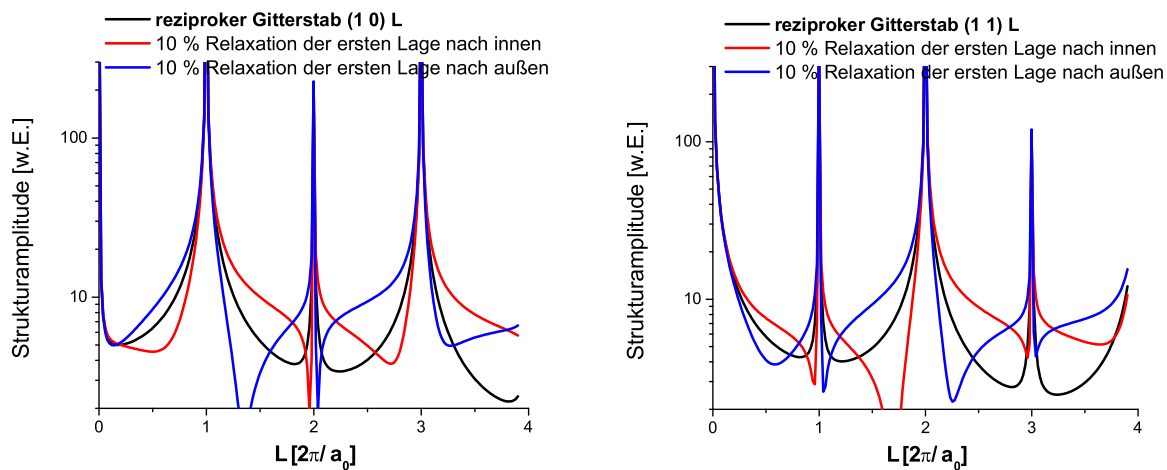


Abbildung 4.11: Relaxationen der ersten Lage nach innen u. außen am Beispiel eines idealen $\text{CoGa}\{100\}$ Kristalls - ohne Berücksichtigung einer Rekonstruktion.

⁶engl. fractional order rods

Relaxationen senkrecht zur Oberfläche. In realen Strukturen sind Relaxationen in mehreren Lagen zu berücksichtigen, darüber hinaus kommen laterale Verschiebungen von Atomen dazu.

Aus der Position der Oberflächengitterstäbe ergibt sich eine Relation zwischen Volumen- und Oberflächenstruktur. Eine inkommensurable, halbe Monolage, deren Atome in x-Richtung

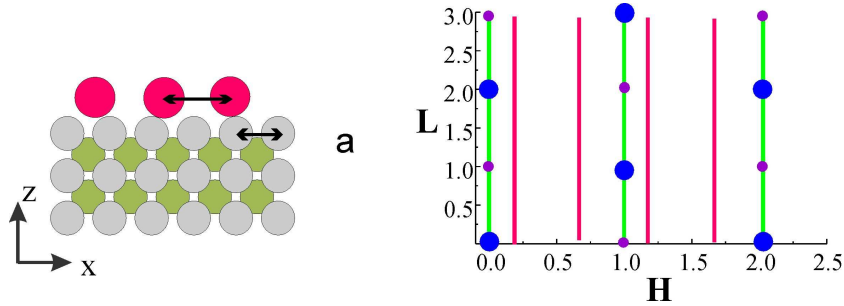


Abbildung 4.12: Inkommensurable Schichten oder Monolagen verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe.

einen Abstand ungleich $2a$ aufweisen (schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt), zeigen reziproke Oberflächengitterstäbe, die nicht mehr bei halbzahligen Werten von H und K liegen. Gitterstäbe bei ganzzahligen H, K - Koordinaten werden auch als fundamentale, reziproke Gitterstäbe ⁷ bezeichnet.

Nicht abgesättigte Bindungen und das Bestreben der Minimierung der Oberflächenenergie führen innerhalb der ersten Lagen einer Oberfläche oft zu deutlichen Strukturunterschieden im Vergleich zum Volumenmaterial. Folgende Tabelle zeigt Literaturwerte von Relaxationen einiger kubisch-raumzentrierter $\{100\}$ Metall- und Legierungsoberflächen. Dabei ist d^{12} der

Material	Fe	Mo	Ta	W	NiAl	CoAl
Literaturquelle	[70]	[17]	[67]	[74]	[20]	[14]
$\Delta d^{12}/d^b$ [%]	-5	-11.1	-10.9	-10	-8.5	-3.7
$\Delta d^{23}/d^b$ [%]	+5	+2.3	+1.2	+5	+4.0	+2.3
$\Delta d^{34}/d^b$ [%]	-	-1.7	-	-1	-	-0.7
$\Delta d^{34}/d^b$ [%]	-	+0.3	-	-1	-	0.0

Tabelle 4.1: Relaxationen in den ersten Lagen von $\{100\}$ Oberflächen.

Abstand der beiden ersten Lagen in Einheiten der Gitterkonstante d^b . Tabelle 4.1 besteht teilweise aus theoretisch berechneten Daten (sog. first-principles total-energy Berechnungen), teilweise aus experimentellen Daten (I-V Kurven, SPA-LEED) und Simulationen von I-V Kurven. Alle Metalle oder Legierungen in Tabelle 4.1 zeigen dabei in der ersten Lage

⁷engl. crystal truncation rods bzw. CTRs

eine Relaxation nach innen (in Richtung Volumen) und in der zweiten Lage nach außen!

Ultradünne Schichten

Bei ultradünnen Schichten zeigen die reziproken Gitterstäbe der Schicht aufgrund der endlichen Schichtdicke modulierte Strukturamplituden in Abhängigkeit von L - diese Eigenschaft gibt Aufschluß über die Anzahl der Lagen, die nicht volumenartige Struktur zeigen. Die Anzahl der Atomlagen einer ultradünnen Schicht, die sich von der Volumenstruktur unterscheiden, kann daraus genau bestimmt werden.

Abbildung 4.13 enthält zwei Gruppen von reziproken Gitterstäben. Eine Gruppe bei halbzahligen Koordinaten von H und K im reziproken Raum (Oberflächengitterstäbe), die nur von der Oberfläche bzw. Schicht beeinflusst werden und die bei ganzzahligen H, K - Koordinaten liegenden fundamentalen, reziproken Gitterstäbe. Zur Analyse einer geordneten,

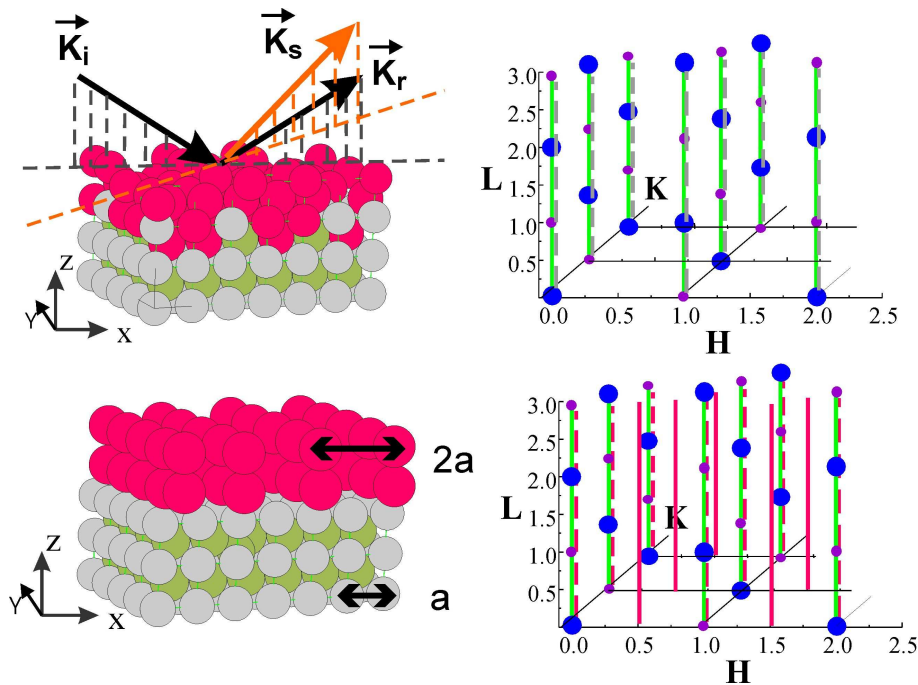


Abbildung 4.13: Amorphe und geordnete Oxidschicht - Vergleich im realen und reziproken Raum.

dünnen Schicht werden folglich nur die reziproken Oberflächengitterstäbe verwendet, da diese unabhängig vom Volumenmaterial sind. Bei einer amorphen Schicht ist dies nicht möglich, weil keine Oberflächengitterstäbe vorhanden sind. Allerdings können aus den Messungen der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe (CTRs) Informationen über die Grenzflächenstruktur bzw. Rauigkeit zwischen amorpher Schicht und geordnetem Kristall gewonnen werden. Diese Situation liegt bei der Beschreibung der Grenzfläche zwischen amorpher Oxidschicht und CoGa Kristall vor (7.2). Dabei wird angenommen, daß die Oxidschicht aufgrund ihrer Unordnung rein diffuse Streubeiträge erzeugt, die durch die Untergrundkorrektur eliminiert werden. Abbildung 4.13 zeigt eine stark vereinfachte, ultradünne Oberflächenschicht, die nur

aufgrund der einfachen Darstellung gewählt wurde. Die meisten ultradünnen Oxidschichten auf Legierungskristallen besitzen komplexere Strukturen (Kapitel 7.3, bzw. Al_2O_3 auf $NiAl\{100\}$ [64]).

4.3 Strukturanalyse und Simulation

Zur Strukturbestimmung von Oberflächen wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm ROD [2] verwendet. Mit Hilfe des Programmes wird die Strukturamplitude

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \Theta_j e^{-B_j \bar{q}^2 / (16 \pi^2)} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.25)$$

bzw. der zur Intensität proportionale Strukturfaktor berechnet, (die Nomenklatur der Beschreibung wird aus [2] übernommen) dabei sind f_j die Atomformfaktoren, B_j der Debye-Waller Parameter, \bar{q} der Impulsübertrag, (hkl) die Miller Indizes und $(xyz)_j$ die Koordinaten der Atome innerhalb der Einheitszelle. Dabei wird FF^* als Strukturfaktor und F als Strukturamplitude bezeichnet, wobei in der Literatur diese Unterscheidung nicht immer streng eingehalten wird. Üblicherweise beschreiben \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Richtungen in der Oberfläche und \vec{a}_3 die Richtung senkrecht zur Oberfläche, sodaß der Miller Index L (wie in Abschnitt 3.2) entlang der Oberflächennormalen liegt.

Zur Berechnung der Strukturamplitude werden Oberfläche und Volumen getrennt betrachtet. Während der Volumenbereich als halbumendlich betrachtet wird, kann die Oberfläche

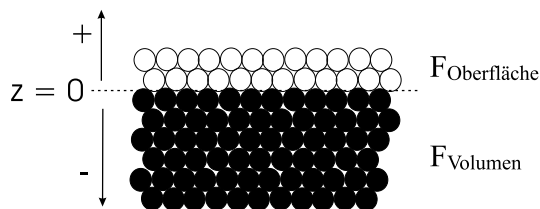


Abbildung 4.14: Schematische Abbildung einer Oberfläche auf einem Kristall. Eine Oberfläche kann z.B. aus einer rekonstruierten oder unrekonstruierten Submonolage, Monolage oder auch mehreren Lagen bestehen.

aus einer Submonolage, Monolage oder einer mehrere Lagen umfassenden Schicht bestehen, Abbildung 4.14. Die Strukturamplitude setzt sich zusammen aus

$$F_{Summe} = F_{Oberfläche} + F_{Volumen} \quad , \quad (4.26)$$

dabei ist (der Debye-Waller Faktor wird im folgenden vernachlässigt)

$$F_{Oberfläche} = \sum_j^{OEZ} f_j \Theta_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.27)$$

$$F_{Volumen} = \sum_{-\infty}^0 F e^{2\pi i l j} e^{j \beta} \quad , \quad (4.28)$$

wobei Θ ein Besetzungsparameter ist, der angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Gitterplatz tatsächlich mit einem Atom besetzt ist ($\Theta \in [0, 1]$). β berücksichtigt, daß aufgrund der Absorption (vgl. Gleichung 4.24) nur endlich viele Einheitszellen zur Streuung beitragen. Wie in Abbildung 4.14 dargestellt, kann eine beliebige Anzahl von Atomen bzw. Lagen in der Oberfläche berücksichtigt werden. Summiert über alle Lagen von Null bis $-\infty$ erhält man

$$F_{Volumen} = \frac{F}{1 - e^{2\pi i l} e^{-\beta}} \quad (4.29)$$

als Beitrag des Volumens zur Strukturamplitude eines reziproken Gitterstabes. Für nicht ganzzahlige Werte von L ist der Einfluß von β sehr klein. Die Atompositionen im Volumen werden als fest angenommen.

Bei Oberflächengitterstäben wird der Beitrag von $F_{Volumen}$ Null, da die H, K Koordinaten nicht ganzzahlig sind. Die Konsequenz davon ist, daß die Struktur der Oberfläche unabhängig vom Substrat bzw. Volumen ermittelt werden kann.

Obige Betrachtungen gelten für ideale Oberflächen. In der Realität sind dies Kristalloberflächen, die auf makroskopischer Skala (μm) perfekt sind. Oft sind diese Bedingungen jedoch nicht erfüllt, weil

- die Oberfläche partiell mit einer Schicht bedeckt ist
- unterschiedliche Rekonstruktionen (d.h. Oberflächeneinheitszellen) auf einer Oberfläche gleichzeitig existieren
- unterschiedliche Domänen auf der Oberfläche vorhanden sind
- Grenzfläche (Abbildung 4.14, $z=0$) und Oberfläche nicht ideal glatt sind, sondern eine Rauigkeit aufweisen

Um diese Fälle zu berücksichtigen, werden folgende Parameter definiert und für die Berechnung berücksichtigt [2]:

- S - ein Skalierungsfaktor, da keine absoluten Intensitäten gemessen werden
- R - ein Rauigkeitsparameter ($0 \leq R \leq 1$)
- f_s - Anteil des Kristalls, der mit einer bestimmten Oberfläche ($0 \leq f_s \leq 1$) bedeckt ist
- N_d - Anzahl der symmetrischen Domänen auf einer Oberfläche
- α_j - Besetzungswahrscheinlichkeit der j -ten Domäne ($0 \leq \alpha_j \leq 1$)
- $F_{s,j}$ Strukturamplitude der j -ten Domäne der Oberflächeneinheitszelle

Falls auch im Kristall verschiedene Domänen vorhanden sind, muß außerdem die Strukturamplitude $F_{b,j}$ der j-ten Domäne berücksichtigt werden. Die Strukturamplituden lauten dann [2]:

$$F_{Oberfläche} = S R \left[f_s \sum_j^{N_d} \alpha_j F_{s,j}^2 \right]^{1/2} \quad (4.30)$$

$$F_{Volumen} = S R \left[\sum_j^{N_d} \alpha_j F_{b,j}^2 \right]^{1/2} \quad (4.31)$$

und

$$F_{Summe} = S R \left[(1 - f_s) \sum_j^{N_d} \alpha_j F_{b,j}^2 + f_s \sum_j^{N_d} \alpha_j (F_{s,j}^2 + F_{b,j}^2) \right]^{1/2}, \quad (4.32)$$

wobei angenommen wurde, daß die symmetrischen Domänen unkorreliert sind und somit ihre Streubeiträge inkohärent addiert werden.

Oberflächenrauhigkeit führt immer zur Abnahme der Intensität entlang der reziproken Gitterstäbe. Da im Rahmen dieser Arbeit Rauheitsmodelle keine Rolle spielen wird der Parameter R nicht weiter diskutiert, da hierzu vielfältige Literatur existiert [2][5].

Symmetriekorrelierte Domänen

Im Fall von (100) Oberflächen treten häufig symmetriekorrelierte Domänen auf. Auch bei der CoGa{100} Oberfläche treten Domänenstrukturen mit einer bestimmten Symmetriebeziehung auf. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von $c(4 \times 2)$ und $c(2 \times 4)$ Domänen ist gleich groß. Zur Berücksichtigung der symmetriekorrelierten Domänen verwendet man Transformationsmatrizen A_n . Bei einer Oberfläche mit N_d Domänen lautet die Strukturamplitude (ohne Atomformfaktor u. Debye Waller Term)

$$F_{n,\vec{H}} = \sum_j e^{-2\pi i \vec{r}_{n,j} \cdot \vec{H}}, \quad (4.33)$$

wobei die Transformationsmatrix A_n die Koordinaten der Atome der symmetrischen Domänen aus einer (gegebenen) Domäne bestimmt. Mit

$$\vec{r}_{n,j} = A_n \vec{r}_{1,j} \quad (4.34)$$

gilt dann

$$F_{n,\vec{H}} = \sum_j e^{-2\pi i A_n \vec{r}_{1,j} \cdot \vec{H}} \quad . \quad (4.35)$$

Die Anzahl der symmetriekorrelierten Domänen hängt natürlich auch von der Symmetrie der Oberflächeneinheitszelle ab. Bei der Strukturanalyse der sauberen CoGa{100} Oberfläche in Kapitel 7.1 spielt dieser Einfluß eine wichtige Rolle.

4.3.1 Struktursimulation und Strukturverfeinerung

Analog zur konventionellen Kristallstrukturanalyse werden im Rahmen dieser Arbeit Oberflächenstrukturen durch den Vergleich von gemessenen und theoretisch berechneten Strukturfaktoren bzw. Strukturamplituden bestimmt. Verschiedene Korrekturterme der Meßdaten müssen dabei berücksichtigt werden, siehe Abschnitt 4.3.2.

Für eine zuverlässige Strukturanalyse ist eine möglichst große Anzahl von unabhängigen, reziproken Gitterstäben geeignet, die über einen möglichst großen Bereich von verschiedenen Impulsüberträgen \vec{q} gemessen wurden.

Als Startmodell für eine saubere, rekonstruierte CoGa{100} Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit eine ideale, rekonstruierte Oberfläche verwendet, vgl. Abschnitt 7.1.1. Der wichtigste Einfluß im Strukturfaktor ist durch die Atompositionen der verschiedenen Atome in der Einheitszelle gegeben. Innerhalb der Oberflächeneinheitszelle werden abhängig von der Symmetrie atomare Verschiebungen ⁸ zugelassen. Diese können innerhalb eines wählbaren Intervalls vom Fitprogramm (ROD) variiert werden. Die Strukturanalyse basiert auf einer Standard χ^2 -Minimierung. Als Minimierungsprozedur in ROD ist die Levenberg-Marquardt Methode ⁹ implementiert [56]. Darüber hinaus steht optional die Minimierung der sog. Keating-Energie (Gitterenergie) zur Verfügung. Zur Berechnung kann dabei ein Keating[53] oder einem Lenard-Jones Potential

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.36)$$

gewählt werden, wobei r der Abstand zweier Atome ist und σ bzw. ϵ Parameter sind.

Die Qualität der Simulation wird durch den Wert von χ^2 bestimmt. Die Definition für χ^2 lautet [59] [68]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - P} \sum_{h,k,l} \left(\frac{|F_{h,k,l}^{calc}|^2 - |F_{h,k,l}^{exp}|^2}{\sigma_{h,k,l}} \right)^2 \quad (4.37)$$

⁸(engl. displacements)

⁹Algorithmus zur Lösung von χ^2 Problemen.

dabei ist N die Anzahl der Reflexe, P die Anzahl unabhängiger Parameter und $\sigma_{h,k,l}$ die Größe des Fehlerbalkens der integrierten Intensität am Reflex (hkl).

4.3.2 Integrierte Intensitäten und Korrekturterme

Die durch Oberflächenröntgenbeugung gewonnenen Daten werden zunächst integriert¹⁰, dabei sind verschiedene geometrische und auflösungsbedingte Korrekturterme zu berücksichtigen [71] [69] [2] [48] [24].

Aktive Probenfläche

Die vom einfallenden Röntgenstrahl 'beleuchtete' Fläche A auf der Oberfläche hängt von den verwendeten Schlitzstellungen (S_1, S_2) und der Probengröße ab. S_1 definiert die Ein-

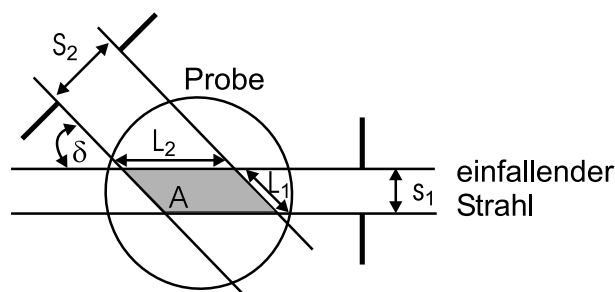


Abbildung 4.15: Die aktive Fläche A ist die 'beleuchtete' Fläche, die für den Detektor bei entsprechenden Schlitzstellungen 'sichtbar' ist.

gangsschlitze und S_2 die Detektorschlitze. Abbildung 4.15 zeigt den einfallenden Strahl und den Teil des gestreuten Strahls der vom Detektor erfaßt wird. Abhängig von δ entspricht die aktive Fläche einem Parallelogramm auf der Probenoberfläche. Die integrierte Intensität wird bezüglich der aktiven Fläche¹¹ ($A = l_1 l_2 \cdot \sin \delta = s_1 s_2 \cdot 1 / \sin \delta$) normiert. Mit $A_0 = s_1 s_2$ gilt für ein 2×2 -Diffraktometer [69]

$$A = A_0 C_F \quad (\gamma=0) \quad (4.38)$$

$$C_F = \frac{\cos \beta_{out}}{\sin \delta} \quad , \quad (4.39)$$

dabei ist β_{out} der Winkel unter dem die gestreute Strahlung die Probe verläßt [1].

Polarisation

Die Polarisation P der Synchrotronstrahlung wurde in Abschnitt 4.2 vernachlässigt. Da die Elektronen in einer horizontalen Ebene kreisen bzw. beschleunigt werden, ist die Röntgenstrahlung in der Horizontalen linear polarisiert¹². Abbildung 4.16 zeigt schematisch einen

¹⁰Hier wurde das Programm Peak32 (ID32) verwendet.

¹¹Die Fläche die für den Detektor sichtbar ist und beleuchtet ist.

¹²Betrachtung in der Strahlebene.

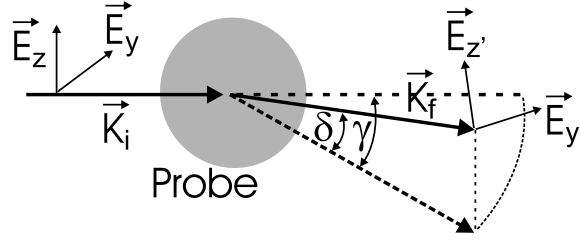


Abbildung 4.16: Korrektur aufgrund der Polarisation der Strahlung.

Streuung mit den Komponenten des elektrischen Feldes \vec{E}_y und \vec{E}_z parallel und senkrecht zur Streuebene. Für den Korrekturterm gibt es zwei Anteile (p_h ist der horizontale Polarisationsanteil):

$$\begin{aligned} C_P(\gamma, \delta) &= p_h P_{hor} + (1 - p_h) P_{ver} & (4.40) \\ P_{hor} &= 1 - (\cos \delta \sin \gamma)^2 \\ P_{ver} &= 1 - \sin^2 \delta \end{aligned}$$

Der horizontale Polarisationsfaktor P_{hor} geht für $\delta = 0$ in $\cos^2 \gamma$ über. Dabei bestimmen γ und δ die Positionen des Detektors [69].

Korrektur bei der Integration über einen Gitterstab

Bei der Integration über einen Gitterstab spielt das Schnittvolumen von reziprokem Gitterstab und endlicher Breite der Ewaldkugel eine wichtige Rolle. Es gilt folgender Korrekturterm [69]

$$C_R(\alpha, \gamma, \delta) = \frac{\cos \alpha}{\sin^2(\alpha - \gamma) \cos \delta + \cos \alpha \cos(\alpha - \gamma)}, \quad (4.41)$$

dabei ist α der Einfallswinkel. Abbildung 4.17 zeigt einen Schnitt eines Gitterstabes mit der Ewaldkugel. Die Winkelakzeptanz des Detektors $\Delta\gamma$ integriert über den Bereich $\Delta\vec{q}_z$. β_{out} ist eine Funktion von α , γ und δ . Für kleine Winkel von γ bzw. für $\gamma \rightarrow \alpha$ wird dieser Korrekturterm eins.

Korrektur der Strahldivergenz

Die Divergenz von einfallendem und gestreutem Strahl Δk_i und Δk_f führt zu einem Auflösungselement Δq im reziproken Raum. Dabei gilt für Δq bei spekulärer Streuung $\alpha_i = \alpha_f$

$$\begin{aligned} \Delta q &= \frac{1}{2} (\Delta k_f - \Delta k_i) \sin(2\alpha) & (4.42) \\ &= \frac{1}{2} k \Delta \alpha \sin(2\alpha), \end{aligned}$$

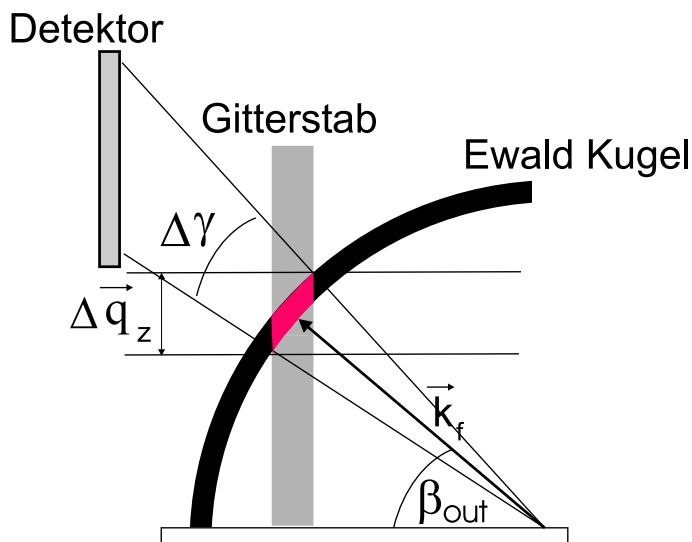


Abbildung 4.17: Korrektur bei der Integration über einen Gitterstab.

wobei $\Delta k_i = \Delta \alpha_i k$ und $\Delta k_f = \Delta \alpha_f k$ die Abweichungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung darstellen und $\Delta \alpha = \Delta \alpha_i k - \Delta \alpha_f k$.

Die Übertragung des Integrationsvolumens aus dem Winkelraum in den reziproken Raum, wird durch den Lorentz-Faktor beschrieben. Für einen Rocking-Scan der Reflektivität lautet [69] dieser

$$C_L(\alpha) = \frac{1}{\sin(2\alpha)} \quad , \quad (4.43)$$

$$\text{für einen beliebigen Rocking-Scan} \quad C_L(\alpha, \delta) = \frac{1}{\sin \delta \cos \alpha} \quad .$$

Die Definition des Lorentzfaktors in der Literatur ist nicht einheitlich [1].

Gesamtkorrektur

Zwischen der experimentell, gemessenen Intensität und der berechneten Intensität besteht folgende Beziehung

$$I_{exp} = I_{calc} C_{ges} \quad (4.44)$$

$$C_{ges} = C_F C_P C_L C_R \quad . \quad (4.45)$$

Alle hier vorgestellten Korrekturterme beziehen sich auf ein 2×2 Diffraktometer und sind in der Software¹³ zur Integration der Daten implementiert (Nomenklatur nach [69]).

¹³Programm Peak32 (ID32)

Kapitel 5

Augerspektroskopie und LEED an CoGa{100}

Zur Untersuchung der Struktur und Symmetrie von Oberflächen wird häufig die Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED) ¹ eingesetzt. Daneben ist die chemische Analyse der Zusammensetzung von Oberflächen mittels Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ² ein ebenfalls etabliertes Standardverfahren zur Analyse von Oberflächen und dünnen Schichten. Beide Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung von unterschiedlich präparierten Oberflächen im Ultrahochvakuum verwendet.

Im Gegensatz zu Oberflächenröntgenbeugungsexperimenten, an dünnen Schichten und Oberflächen, können LEED und AES Messungen mit einem vergleichsweise geringem zeitlichen und experimentellen Aufwand (in Ultrahochvakuum $p < 10^{-9}$ mbar) durchgeführt werden. LEED und AES-Experimente liefern wichtige Informationen über die Struktur und Zusammensetzung von Oberflächen, sie sind bei Metallen und Legierungen in der Regel zerstörungsfrei und als Standardmethoden der Oberflächenphysik inzwischen in (fast) jedem Labor mit oberflächenphysikalischen Methoden verfügbar - im Gegensatz zu Synchrotronstrahlung. Einschränkungen bei LEED und AES Untersuchungen bestehen bei der Untersuchung von nichtleitenden Materialien, da der Beschuß mit Elektronen dann zur Aufladung der Probe führt.

5.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche kann durch Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ermittelt werden. Diese Methode basiert auf dem Auger-Effekt [10] der 1923 von Pierre Auger entdeckt wurde. Der Auger-Effekt tritt auf, wenn Elektronen mit einer Energie von 1-5 keV auf eine Oberfläche beschleunigt werden und dabei Elektronen aus einer

¹Low Energy Electron Diffraction

²Auger Electron Spectroscopy

inneren Schale herausgeschlagen werden, so daß ein Loch entsteht. Das Atom befindet sich dann in einem angeregten Zustand. Der angeregte Zustand zerfällt sehr schnell ($\approx 10^{-14}$ s), hierbei gibt es verschiedene Zerfallsmöglichkeiten.

Abbildung 5.1 a) zeigt den strahlenden Zerfall des angeregten Zustandes, indem das entstandene Rumpfloch durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt wird und die freiwerdende Energie durch ein Photon emittiert wird. Abbildung 5.1 b) zeigt einen nichtstrahlenden

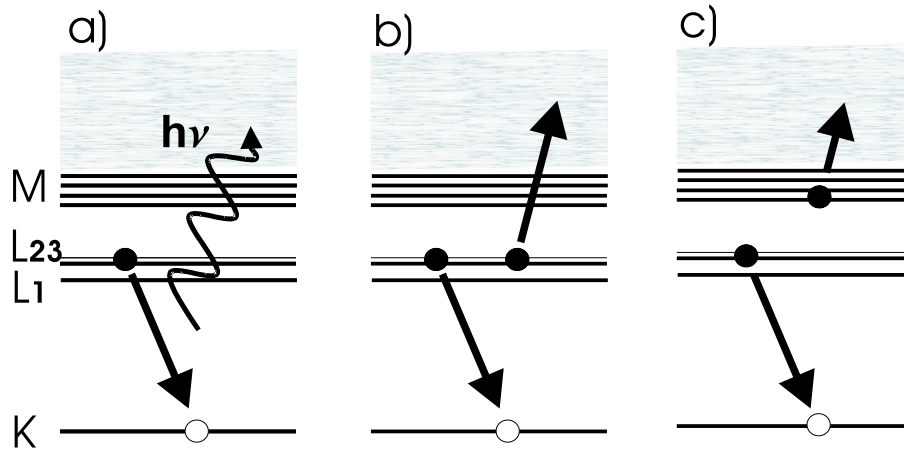


Abbildung 5.1: Auger-Effekt a) strahlender Zerfall durch Abstrahlung eines Photons b) KLL - Übergang c) KLM - Übergang

Übergang, dabei wird das entstandene Loch ebenfalls durch ein Elektron der L-Schale aufgefüllt und die freiwerdende Energie an ein anderes Elektron der gleichen Schale übertragen, welches das Atom verläßt (KLL-Übergang). In Abbildung 5.1 c) verläuft der Auger-Prozeß wie in 5.1 b), allerdings wird die freiwerdende Energie an ein Elektron aus der M-Schale übertragen (KLM-Übergang).

An einem Auger-Prozeß sind drei Energieniveaus beteiligt. E_A sei die Bindungsenergie des Lochzustandes, E_B die Bindungsenergie des Elektrons, welches das Loch auffüllt und E_C die Bindungsenergie des emittierten Auger-Elektrons. Es gilt

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C \quad , \quad (5.1)$$

wobei E_{ABC} eine elementspezifische Größe ist. Die Analyse der emittierten Augerelektronen erfolgt mit Hilfe eines Zylinderspiegelanalysators [60]. Um die intensitätsschwachen Auger-Elektronen vom hohen Untergrundsignal der inelastisch gestreuten Sekundärelektronen zu separieren, wird das Spektrum $N(E)$ bezüglich E differenziert. Die differenzierte Energieverteilung $dN(E)/dE$ wird gegen die Energie E aufgetragen. Die gemessenen Augerspektren können dann mit Referenzspektren verglichen werden, um eine qualitative Aussage über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu gewinnen [18]. Die untere Nachweisgrenze liegt (abhängig von der Kernladungszahl Z) in der Größenordnung von 10^3 ppm [40]. Die Informationstiefe liegt (abhängig von der verwendeten Primärenergie der

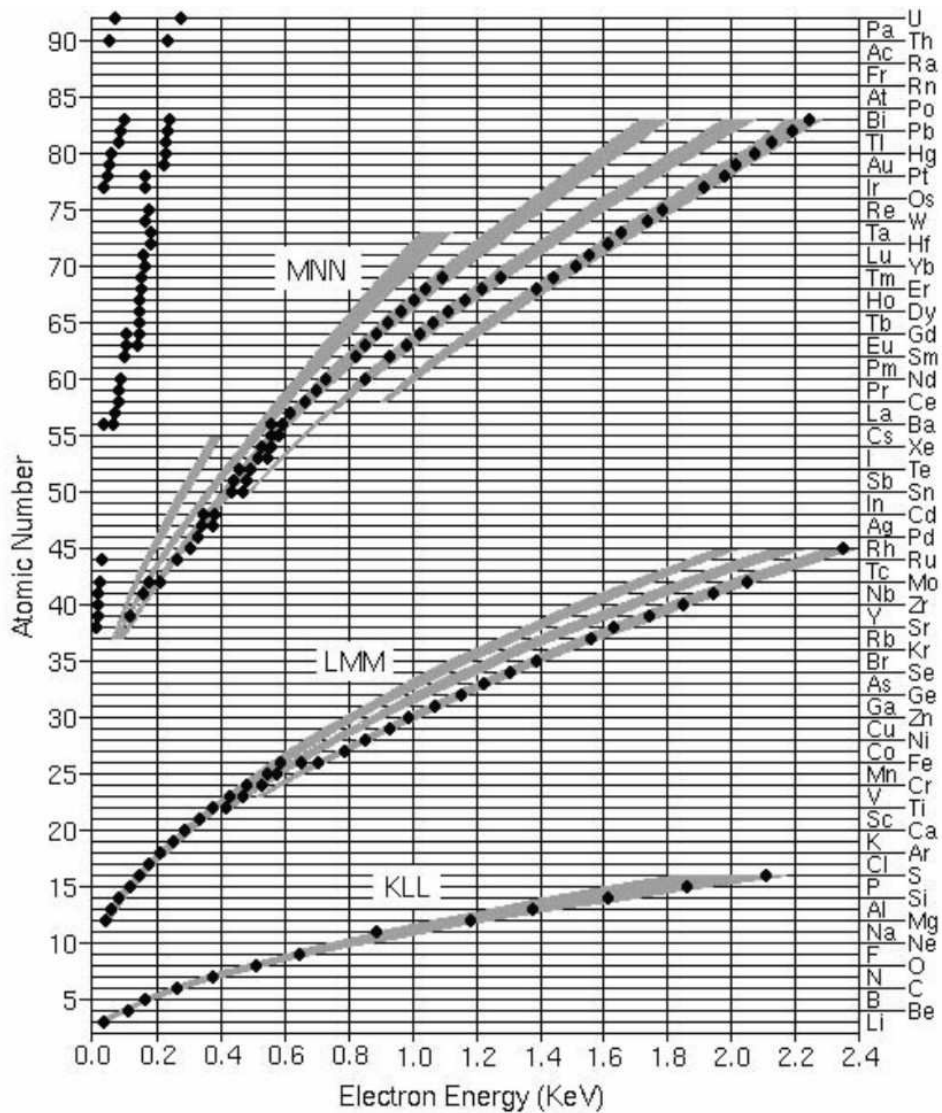


Abbildung 5.2: Charakteristische Auger Elektronenenergien der Elemente. Schwarze Punkte zeigen die Energien der intensivsten Auger-Übergänge an. Die drei Linien der LMM Übergänge entsprechen den Triplets, die für d-Übergangsmetalle typisch sind.

Elektronen) bei einigen Atomlagen. Abbildung 5.2 zeigt die wichtigsten Auger-Übergänge der Elemente in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, mit den charakteristischen Zweigen der KLL-, LMM- und MNN-Übergänge. Schwarze Punkte zeigen die stärksten Auger-Übergänge, die schattierten Bereiche entsprechen Zonen, in welchen zusätzliche, intensitätsschwächere Übergänge lokalisiert sind [18] [66]. Die Übersicht (Abbildung 5.2) erlaubt eine schnelle Zuordnung der experimentellen Daten mit den chemischen Elementen an der Oberfläche.

Der nichtstrahlende Auger-Prozeß Abbildung 5.1 b) u. c) dominiert insbesondere für niedrige Ordnungszahlen. Abbildung 5.3 zeigt den Zusammenhang zwischen Ordnungszahl und Auger-Elektronen Ausbeute. Abbildung 5.3 zeigt, daß für die Elemente ³O, Co und Ga die

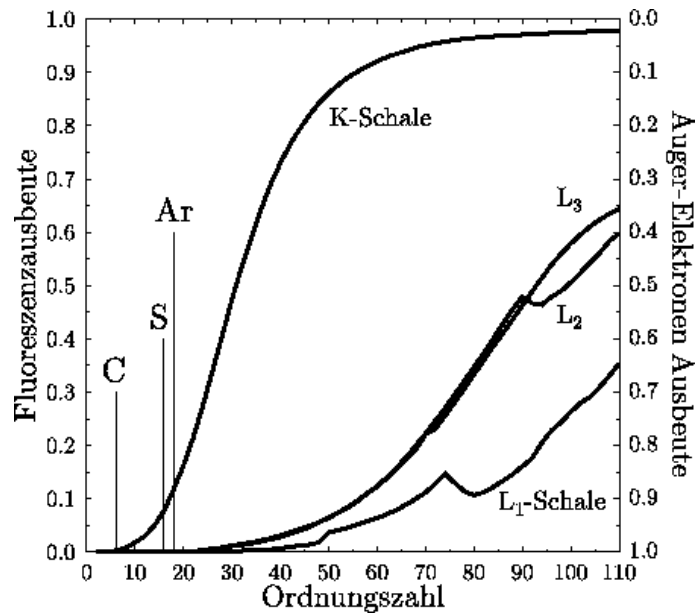


Abbildung 5.3: Fluoreszenz- und Auger-Elektronen Ausbeute in Abhängigkeit von der Ordnungszahl [47].

Auger-Elektronen Ausbeute groß ist und der Fluoreszenzanteil klein ist. Damit ist Auger-Spektroskopie, für die in dieser Arbeit betrachteten Materialsysteme (CoGa und Galliumoxid) eine sehr gute, oberflächenempfindliche Methode. Die sehr hohe Sensitivität auf Kohlenstoff, vgl. Abbildung 5.3 erweist sich als Vorteil, da auch kleinste Verunreinigungen von Kohlenstoff die Präparation einer reinen, rekonstruierten Oberfläche verhindern. Eine andere typische Verunreinigung von frisch polierten CoGa{100} Kristallen ist Schwefel (LMM Übergang bei 151 eV).

³In Abbildung 5.3 nicht eingezeichnet!

5.1.1 Qualitative Messungen mit AES

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Auger-Elektronen-Spektroskopie überwiegend zur qualitativen, chemischen Analyse der Oberflächen von CoGa{100} Proben verwendet. Abbildung 5.4 zeigt das Auger-Spektrum einer hauptsächlich mit Kohlenstoff verunreinigten CoGa{100} Oberfläche. Der intensivitätsstärkste Übergang von Kohlenstoff (KLL) liegt bei 273 eV. Daneben ist auch eine Verunreinigung mit Sauerstoff (KLL-Übergang bei 503 eV) zu sehen. Von den LMM-Übergängen des Co in einem Energiebereich von 606 bis 789 eV sind die

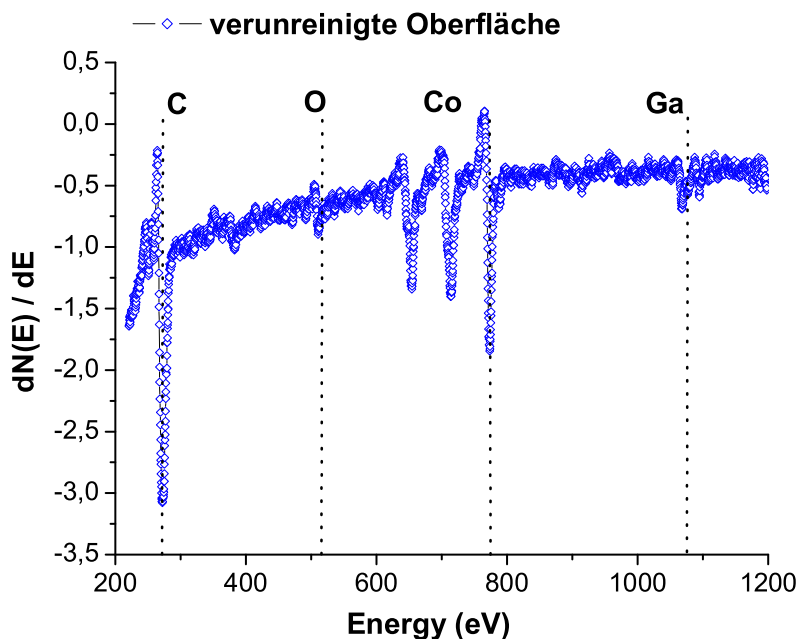


Abbildung 5.4: Auger-Spektrum einer mit Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigten CoGa{100} Oberfläche. Die intensivsten Übergänge der jeweiligen Elemente sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

intensivsten Linien bei 656, 716 und 775 eV sehr gut zu erkennen. Sie gehören zu einem für d-Übergangsmetalle typischen Triplet. Die LMM-Übergänge von Ga liegen im Energiebereich von 813 bis 1097 eV; die intensivste Linie liegt bei 1070 eV. Die MNN-Übergänge im niederenergetischen Bereich eignen sich ebenfalls für die Überprüfung der Oberflächenreinheit. Aufgrund ihrer geringeren Intensität und den teilweise kleinen Energieunterschieden zwischen Co (53, 95 eV) und Ga (55, 81, 108 eV) Übergängen werden jedoch die LMM-Übergänge zur Präparationsanalyse bevorzugt.

Nach dem Einbau der Probe in die UHV Kammer wird die Probe auf eine Temperatur von etwa 670 K geheizt, um Wasser und andere Verunreinigungen zu desorbieren. Die weitere Präparation einer reinen CoGa{100} Oberfläche ist in Kapitel 6.2 beschrieben. Das Auger-Spektrum einer reinen CoGa{100} Oberfläche ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Verunreinigungen mit Kohlenstoff oder Sauerstoff sind verschwunden bzw. liegen unterhalb

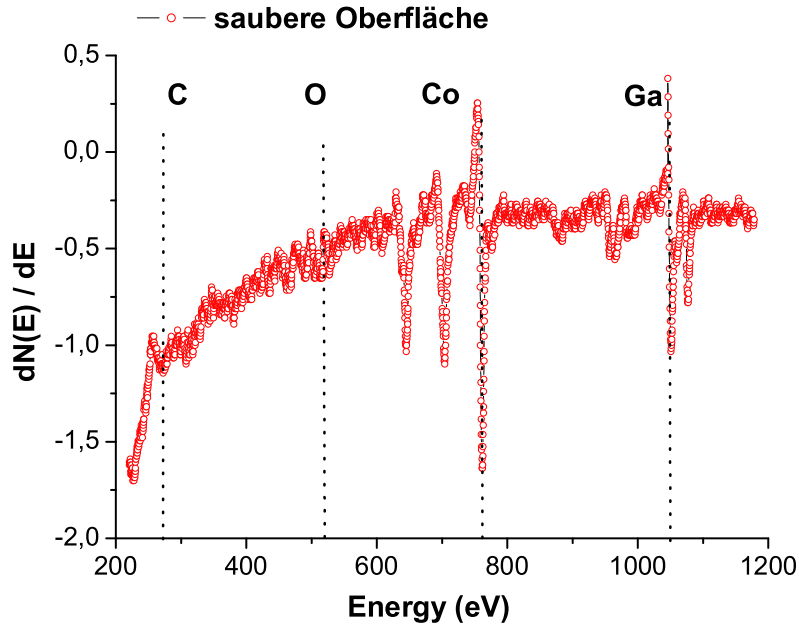


Abbildung 5.5: Auger-Spektrum einer sauberen CoGa{100} Oberfläche. Die LMM-Übergänge von Co und Ga sind deutlich ausgeprägt.

der mit AES nachweisbaren Konzentration.

Nach der gezielten Oxidation (vgl. Tabelle 7.9), bei der eine Galliumoxidschicht erzeugt wird, erhält man eine starke Linie des Sauerstoff KLL-Überganges (503 eV), vgl. Abbildung 5.6. Die Intensität der Co-Linien nimmt dabei stärker ab, als die Intensität der Ga-Linien.

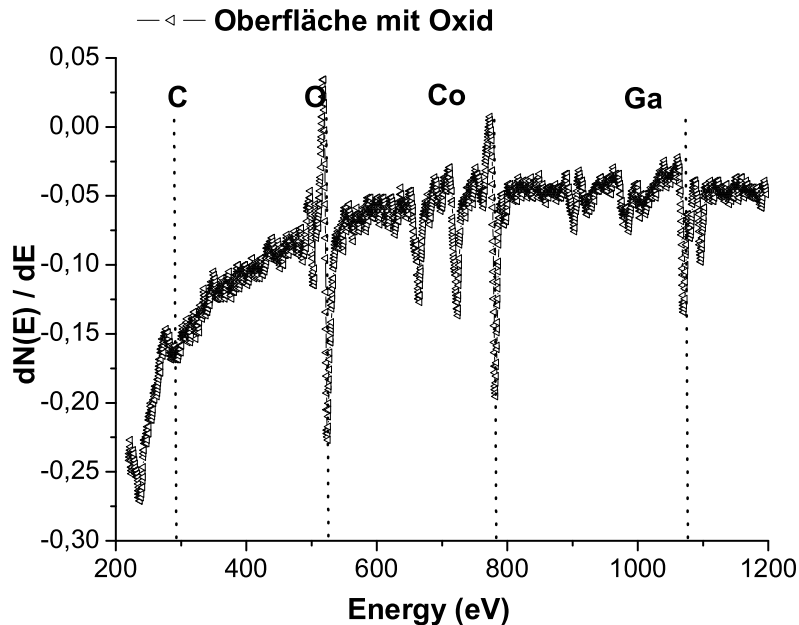


Abbildung 5.6: Auger Spektrum einer mit Galliumoxid bedeckten CoGa{100} Oberfläche mit dem intensiven KLL-Übergang (503 eV) des Sauerstoff.

Daraus folgt, das es sich bei der Oxidschicht um Galliumoxid handeln muß, da das Kobalt Signal aufgrund der darüberliegenden Galliumoxidschicht im AES Spektrum schwächer wird. Eine rein qualitative Analyse mit AES ist vor allem bei der Präparation eine schnelle und zuverlässige Methode um den Fortschritt der Oberflächenpräparation, nach einzelnen Prozeßschritten, zu verfolgen.

5.1.2 Quantitative Messungen mit AES

Die quantitative Analyse von AES-Spektren eignet sich zur Untersuchungen der elementaren Schritte der Oxidation von $\text{CoGa}\{100\}$. Die Auswertung von "peak zu peak"-Verhältnissen erlaubt die Bestimmung eines Bedeckungsprofils. Hierzu wird das Verhältnis des Auger-Signals zwischen dem stärksten Sauerstoff- und Kobaltübergang bei 503 bzw. 775 eV untersucht.

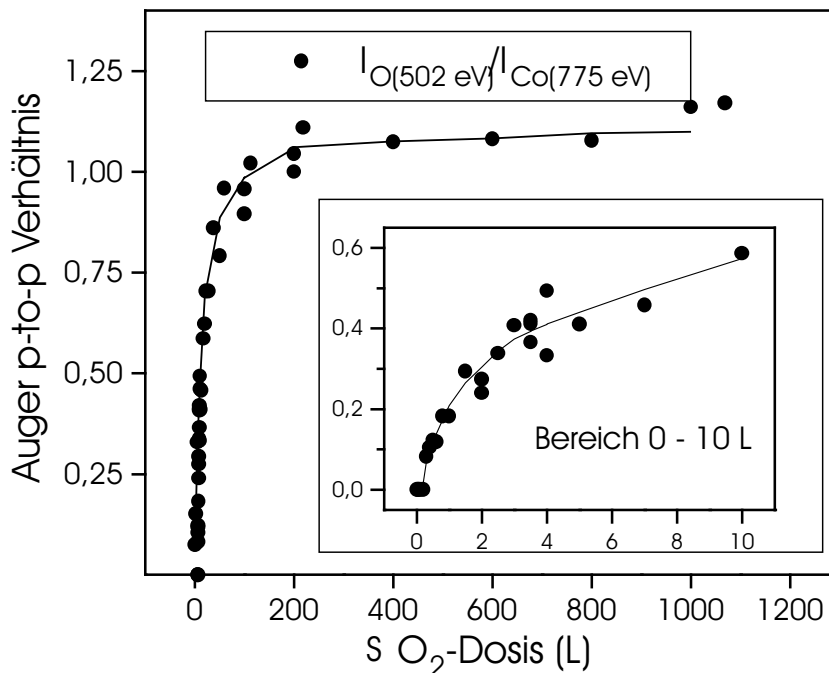


Abbildung 5.7: Bedeckungsprofil der Sauerstoff-Adsorption auf $\text{CoGa}\{100\}$ bei Raumtemperatur [36].

Das Intensitätsverhältnis zeigt zunächst einen schnellen Anstieg des "peak zu peak"-Verhältnisses, das zwischen 150 L und 200 L in Sättigung übergeht. Das Verhältnis der Intensitäten bei Sättigung beträgt:

$$\frac{I_O}{I_{Co}} \approx 1.25 \quad .$$

Es zeigt sich, daß eine reine $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche eine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff zeigt und die Haftwahrscheinlichkeit für O_2 auf $\text{CoGa}\{100\}$ sehr hoch ist.

Erstellt man ein AES-Bedeckungsprofil bei einer Temperatur von 700 K [61], so zeigt sich im wesentlichen ein ähnliches Bedeckungsprofil mit einem etwas schnelleren Anstieg des “peak zu peak“-Verhältnisses und einem Sättigungsverhältnis von:

$$\frac{I_O}{I_{Co}} \approx 1.35 \quad .$$

Das “peak zu peak“-Verhältnis aus Abbildung 5.6 beträgt etwa $I(O)/I(Co) \approx 1.22$. Demnach wurde die Oberfläche unter den Bedingungen von Tabelle 7.9 fast vollständig oxidiert.

Die Abhängigkeit der Bedeckung von der Temperatur wurde nur im Bereich kleiner Sauerstoffpartialdrücke untersucht [36][61].

5.2 Experimentelles zu LEED und AES

LEED und Auger-Spektroskopie Untersuchungen wurden an einem kombinierten ErLEED System ⁴ durchgeführt, das sowohl zur Aufnahme von Auger Spektren als auch von LEED Bildern dient. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur und deren Funktionalität, sowie



Abbildung 5.8: Kombiniertes LEED, Auger-Spektroskopie System (SPECS GmbH, Berlin).

Manuals sind unter www.specs.com (SPECS Scientific Instruments) zu finden.

⁴<http://www.specs.de>

5.3 LEED (Low Energy Electron Diffraction)

Das erste Beugungsexperiment mit Elektronen wurde 1927 von C. Davisson und L.H. Germer an einem Nickel Kristall durchgeführt [21]; es war gleichzeitig der experimentelle Nachweis für die Wellennatur des Elektrons.

Bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (10-500 eV) wird ein kollimierter, monoenergetischer Elektronenstrahl auf eine Probenoberfläche gerichtet. Die an den ersten Lagern der Probe (5-50 Å)⁵ gebeugten Elektronen, werden durch Nachbeschleunigungen an einer vier-Gitter LEED Optik auf einem kugelförmigen Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Der

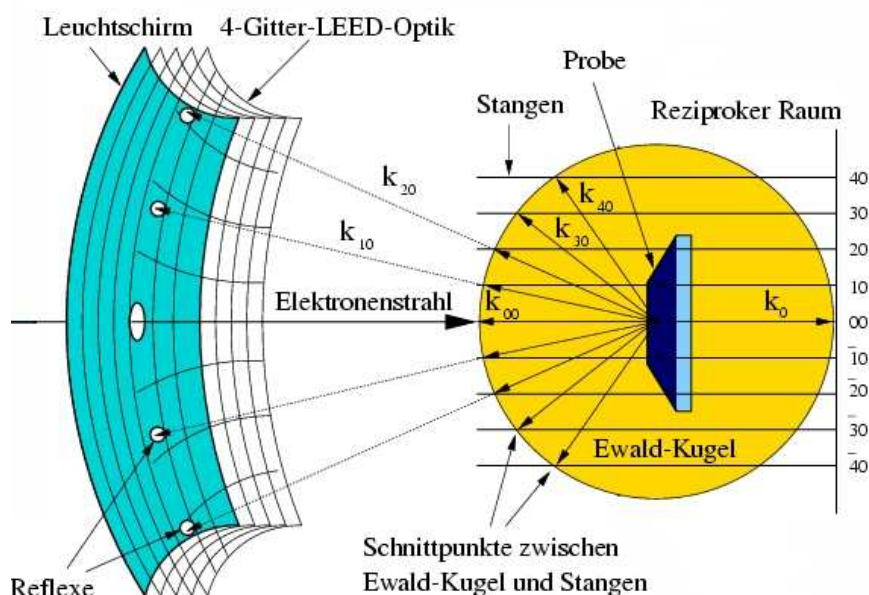


Abbildung 5.9: Prinzip der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) Quelle: www.desy.de

Leuchtschirm ist transparent, so daß das Beugungsbild mit einer Kamera, die auf den Mittelpunkt des Leuchtschirms zentriert ist, aufgenommen werden kann. Am ersten Gitter liegt ein Gegenfeld an, um den Untergrund zu minimieren.

Das Beugungsbild entspricht der Projektion der Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den reziproken Gitterstäben, die senkrecht zur Oberfläche des Kristalls stehen. Bei gleichem Radius von Ewald-Kugel und Leuchtschirm entsteht ein unverzerrtes Abbild der Oberfläche im reziproken Raum. Die LEED Bilder geben dann die Periodizität im k -Raum unverzerrt wieder.

Mit Vergrößerung der Energie wird der Radius der Ewaldkugel vergrößert. Die Winkel zwischen den gebeugten Strahlen werden dabei immer kleiner, so daß die Reflexe der gebeugten

⁵Die Eindringtiefe der Elektronen ist einerseits von der Energie abhängig, andererseits für jedes Elektron unterschiedlich, da Mehrfachstreuung nicht vernachlässigbar sind. Weiterhin spielt die mittlere, freie Weglänge der Elektronen (abhängig vom Probenmaterial) eine wichtige Rolle.

Strahlen in Richtung 00-Reflex wandern, der in der Regel durch die Elektronenkanone verdeckt wird, vgl. Abbildung 5.11 (LEED Bild einer sauberen, rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche).

Die qualitative Beschreibung erfolgt mit einem zweidimensionalen Gitter, daher kommen im Gegensatz zur Röntgenbeugung nur zwei Laue-Gleichungen zur Anwendung,

$$\vec{q} \vec{a}_i = (\vec{k}_f - \vec{k}_i) \vec{a}_i = 2\pi n_i \quad i = 1, 2 \quad (5.4)$$

dabei ist \vec{a}_i Basisgittervektor des Oberflächengitters im Realraum, \vec{k}_i und \vec{k}_f die Wellenvektoren von einfallenden und gebeugten Elektronen, \vec{q} der Streuvektor und n_i ganze Zahlen. Die reziproken Basisgittervektoren \vec{a}_j^* sind definiert, durch

$$\vec{a}_i \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij} \quad \delta_{ij} \text{ Kronecker Symbol} \quad i, j = 1, 2 \quad (5.5)$$

Ein reziproker Gittervektor \vec{G} (hier Oberflächengittervektor $\vec{G}_{||}$) läßt sich einfach als Linearkombination der reziproken Basisvektoren ausdrücken,

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* = \vec{G}_{||} \quad m_1, m_2 \in \mathbb{N} \quad (5.6)$$

Der Streuvektor \vec{q} wird in eine Komponente parallel und senkrecht zur Oberfläche aufgeteilt,

$$\vec{q} = q_{||} \vec{e}_{||} + q_{\perp} \vec{e}_{\perp} = \vec{q}_{||} + \vec{q}_{\perp} \quad (5.7)$$

ein Beugungsreflex tritt auf, wenn der Oberflächengittervektor $\vec{G}_{||}$ und die parallele Komponente des Streuvektors $\vec{q}_{||}$ übereinstimmen

$$\vec{q}_{||} = \vec{k}_{f,||} - \vec{k}_{i,||} = \vec{G}_{||} \quad (5.8)$$

Das auf dem Fluoreszenzschirm erzeugte LEED-Bild entspricht der Oberflächensymmetrie der realen Oberfläche in reziproker Darstellung. Aus den reziproken Basisgittervektoren \vec{a}_j^* können die Basisvektoren der Oberflächeneinheitszelle \vec{a}_i bestimmt werden. In erster Näherung reicht die kinematische Theorie, welche nur Einfachstreuereprozesse berücksichtigt aus. Für die Intensität I der gebeugten Elektronen ergibt sich mit $\Psi_0 = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$, Streuwelle die vom 0-ten Atom ausgeht und $\Psi_j = \Psi_0 \cdot \exp(i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_j)$, Streuwelle die vom j-ten Atom ausgeht [26], [40]:

$$\Psi \sim \sum_j f_j(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \exp(i\vec{q}\vec{R}_j) \quad \text{mit } |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{\sqrt{2m_e E_0}}{\hbar} \quad (5.9)$$

wobei Ψ ist die Wellenfunktion, der gestreuten Elektronen ist, \vec{R}_j die Position der Streuer angibt und f_j sind die atomaren Streufaktoren. Im Fall eines zweidimensionalen, periodi-

schen Gitters können die Strukturamplitude F bzw. der Strukturfaktor F^2 zur Beschreibung des Gitters verwendet werden. Nach Ausführen der Summation für ein zweidimensionales periodisches Gitter ($M_1 \times M_2$) erhält man für die Gesamtintensität der am Detektor ankommenden Welle [40]:

$$I = |\Psi|^2 = \left| \sum_i \Psi_i \right|^2 = \left| \sum_{\substack{j=1 \\ \text{Basis}}}^J \Psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_{\substack{j=1 \\ \text{Gitter}}}^N \exp(i\vec{q}\vec{R}_j) \right|^2 \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} I &= |F|^2 \cdot |G|^2 \\ &= |F|^2 \cdot \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}M_1\vec{a}_1\vec{q}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{a}_1\vec{q}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}M_2\vec{a}_2\vec{q}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{a}_2\vec{q}\right)}}_{\text{Gitterfaktor}} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Dabei charakterisiert Ψ_{0j} Wellenfunktionen verschiedener Atome einer Einheitszelle. Die Maxima der gestreuten Intensität sind proportional zu $M_1^2 \cdot M_2^2$. Wie in Abbildung 5.11 (Ewald-Konstruktion) dargestellt werden für die Herleitung der gestreuten Intensität nur elastisch gestreute Elektronen berücksichtigt ($|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$).

Im Gegensatz zur Röntgenbeugung reicht die kinematische Beschreibung der Elektronenbeugung für eine quantitative Analyse nicht aus, da Mehrfachstreuprozesse nicht vernachlässigt werden dürfen [40]. Für die quantitative Analyse einer Oberfläche ist es darüber hinaus erforderlich, mehrere Lagen einzubeziehen. Daher muß zusätzlich die vertikale Komponente des Streuvektors berücksichtigt werden. In der Praxis werden die Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie untersucht, d.h. I-V Kurven eines Reflexes aufgenommen und durch Modellrechnungen mit dynamischer Streutheorie verglichen. Das Modell wird schließlich durch Variation von Parametern (Atompositionen, Besetzungswahrscheinlichkeiten, etc.) verbessert [40][6][44][14].

5.3.1 Rekonstruktion und Domänen von Oberflächen

Die Symmetrie hochreiner, rekonstruierter Oberflächen unterscheidet sich häufig von der Symmetrie der Volumenstruktur. Sogar bei einfachen Kristallstrukturen wie z.B. Silizium⁶ treten komplexe Oberflächeneinheitszellen auf. Ein Beispiel dafür ist die (7x7) Rekonstruktion auf Si(111) Oberflächen [13][40]. Rekonstruktionen bilden sich in der Regel unter UHV Bedingungen, oder nach Begasung von sauberen Oberflächen aus. Allgemein beobachtet man einen starken Einfluß der Temperatur auf deren Entstehung und Stabilität.

Abhängig von der Symmetrie einer Oberflächeneinheitszelle sind häufig mehrere Domänen (Überstrukturen mit unterschiedlichen Orientierungen auf der Oberfläche) möglich.

⁶Diamantstruktur

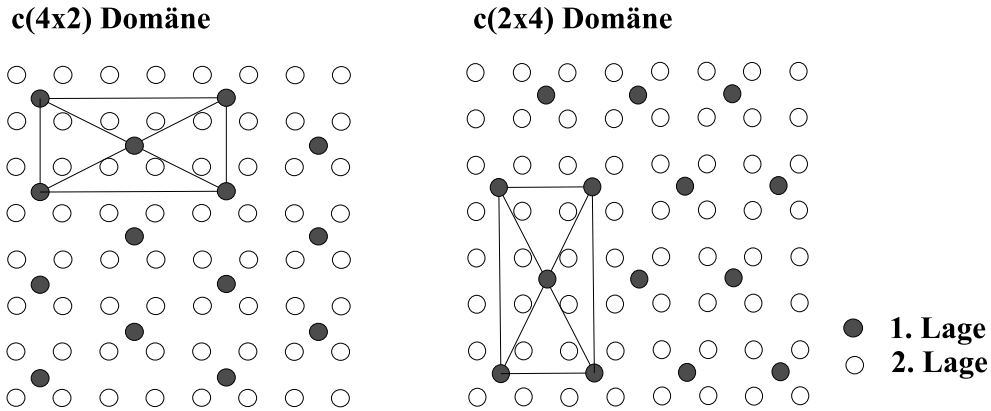


Abbildung 5.10: Domänen der rekonstruierten, sauberen $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche.

Abbildung 5.10 zeigt schematisch die $c(4 \times 2)$ und $c(2 \times 4)$ Domänen einer sauberen, rekonstruierten $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche. Eine Oberfläche mit dieser Domänenstruktur zeigt ein Beugungsbild, das mit der experimentellen LEED Untersuchungen einer sauberen, rekonstruierten $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche übereinstimmt [30][36][61]. Abbildung 5.11 zeigt, das an einer sauberen, $c(4 \times 2)$, $c(2 \times 4)$ ⁷ rekonstruierten Oberfläche aufgenommene LEED Bild zusammen mit der Simulation eines LEED Bildes⁸ einer perfekten, $c(4 \times 2)$, $c(2 \times 4)$ rekonstruierten Oberfläche, die mit einer zu 25 Prozent besetzten Lage terminiert ist. Die

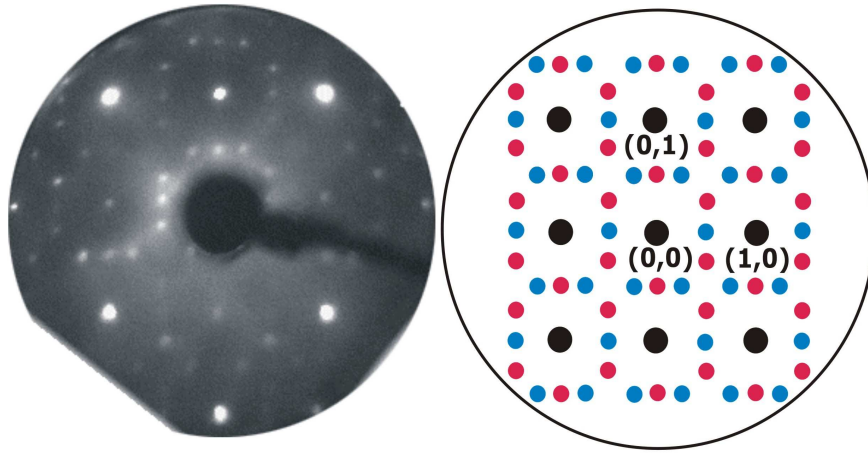


Abbildung 5.11: Experimentelle LEED Aufnahme einer reinen, rekonstruierten, $c(4 \times 2)$, $c(2 \times 4)$ $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche (links) im Vergleich mit einem simulierten LEED Bild einer perfekten, rekonstruierten, $c(4 \times 2)$ Oberfläche mit zwei Domänen (rechts).

Simulation des LEED Bildes basiert auf starken Vereinfachungen. Es wird angenommen, daß die Atome der 1. Lage auf idealen Positionen sitzen. Es wird nicht berücksichtigt, daß reale Oberflächen senkrecht zur Oberfläche relaxieren. Relaxationen senkrecht zur Oberfläche führen jedoch zu Änderungen in den lateralen Positionen bzw. Abständen der Atome in den

⁷Die Bezeichnung $c(4 \times 2)$ gilt im folgenden immer auch für die $c(2 \times 4)$ Domäne!

⁸LEED pattern simulator (LEEDpat) V1.0 - Von K. Hermann (FHI) und M. A. Van Hove (LBL).

ersten Lagen der Oberfläche. Daher kann die Anzahl der Domänen einer nicht perfekt, rekonstruierten Oberfläche höher sein, falls innerhalb der primitiven Oberflächeneinheitszelle asymmetrische, Verschiebungen auftreten (vgl. Abbildung 7.3 und Tabelle 7.1).

Die Temperaturabhängigkeit der LEED-Reflexe wird für die Analyse der Oberflächenstruktur und deren Stabilität untersucht (Abschnitt 5.3.2). Der Einfluss auf die Intensität wird durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben. Dabei gilt folgende Beziehung [40][26]:

$$I(T) = I_0 \cdot \exp(-2M(T)) \quad (5.12)$$

mit

$$2M = \frac{12h^2}{mk_B} \left(\frac{\cos(\Phi)}{\lambda} \frac{T}{\Theta_D} \right) \quad (5.13)$$

dabei ist, m die Masse der Atome, k_B die Boltzmannkonstante, Θ_D die Debye-Temperatur und Φ ist der Streuwinkel der Elektronen mit konstanter Wellenlänge λ ($\lambda \sim U^{-1/2}$).

Das Resultat zeigt, daß die Reflexintensität exponentiell abfällt, wenn die Temperatur linear erhöht wird. Aus einer temperaturabhängigen Messreihe der Intensitäten kann umgekehrt die Debye-Temperatur Θ_D bestimmt werden.

5.3.2 Temperaturabhängige LEED Untersuchungen einer rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche

Um die Stabilität der $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion der sauberen CoGa{100} Oberfläche zu untersuchen, wurden temperaturabhängige LEED Untersuchungen durchgeführt. Nach der Präparation der $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion wurde die Temperatur der Probe (langsam) schrittweise erhöht und dabei LEED Bilder bei konstanter Primärenergie des Elektronenstrahls (127 eV) aufgenommen. Das linke Bild in Abbildung 5.12 zeigt das LEED Bild der $c(4 \times 2)$

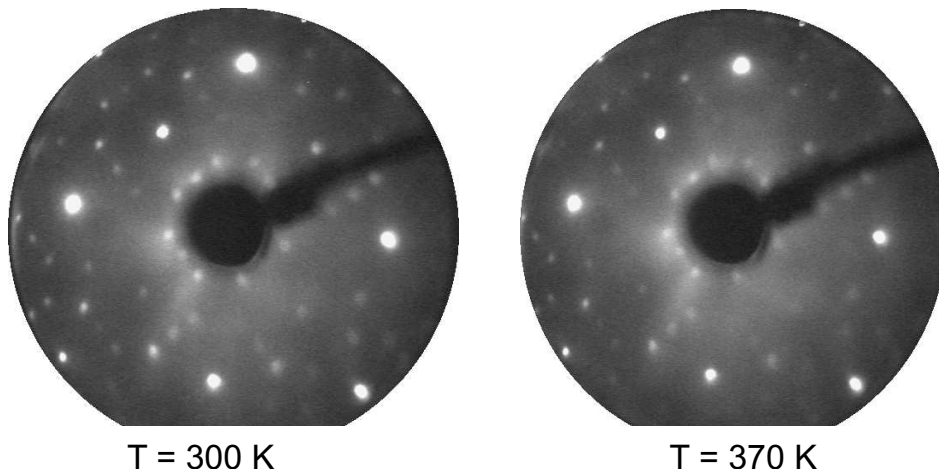


Abbildung 5.12: LEED Bilder der sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ CoGa {100} Oberfläche bei $T = 300$ K und $T = 340$ K.

bzw. $c(2 \times 4)$ Domänen, vgl. Abbildung 5.11. Nach der ersten Temperaturerhöhung (sie-

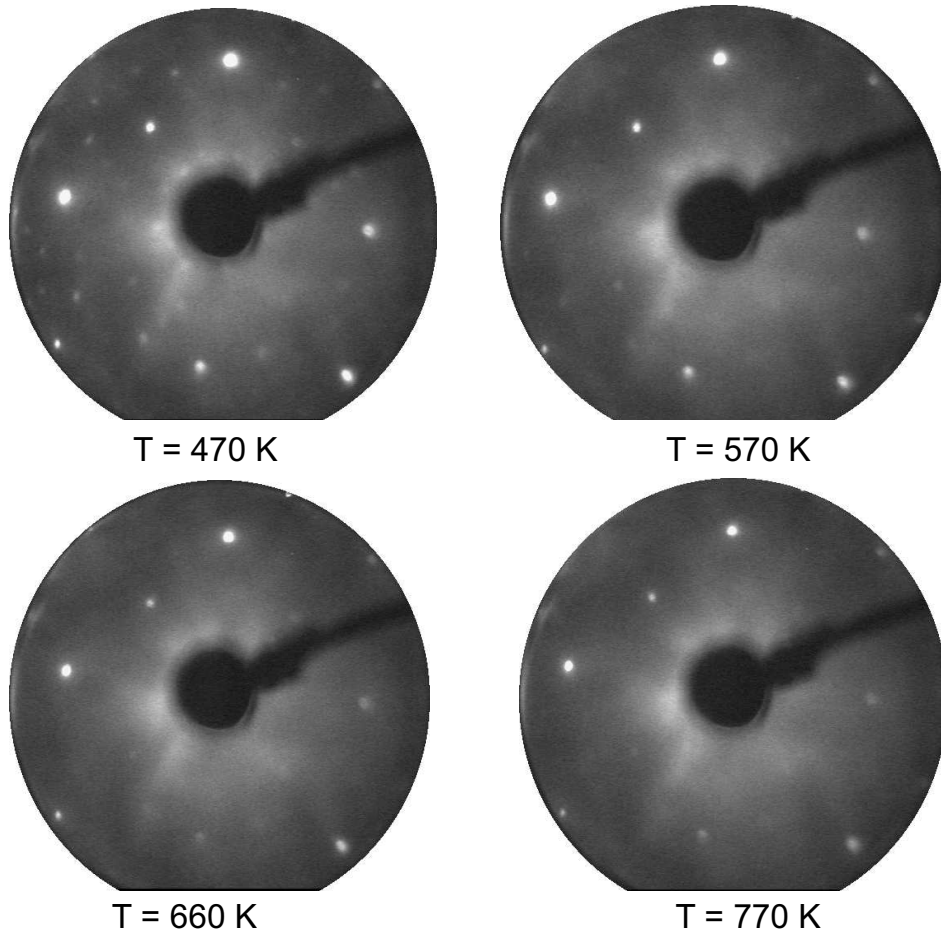


Abbildung 5.13: LEED Bilder der sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche von $T = 470$ K bis $T = 770$ K.

he Abbildung 5.12) von $T = 300$ K auf $T = 370$ K verringert sich sowohl die Intensität der Überstruktur- als auch der Substratreflexe, da der Einfluß des Debye-Waller Faktors zunimmt, vgl. Gleichung 5.13. Bei einer Temperatur von etwa $T = 470$ K beginnen die Reflexe der Rekonstruktion zu verschwinden, siehe Abbildung 5.13. Bei einer Temperatur von $T = 570$ K sind die Reflexe der Überstruktur verschwunden, der diffuse Untergrund ist gleichzeitig größer geworden. Die Intensität der Hauptreflexe nimmt weiter ab. Anschließend wird die Temperatur weiter erhöht bis $T = 770$ K⁹, danach wird die Probe abgekühlt. Bei einer Temperatur von $T = 450$ K ist die Rekonstruktion wieder vorhanden. Bei $T = 340$ K nimmt die Intensität der Reflexe weiter zu.

Ergebnisse aus Heliumionen-Streuexperimenten [51] zeigen äquivalente Resultate, wie die hier vorgestellten LEED-Experimente. Die Reflexe der Rekonstruktion verschwinden ebenfalls zwischen 500 K und 600 K [51].

Es stellt sich die Frage, ob die Rekonstruktion tatsächlich zerstört wird, d.h. die Oberflächen-

⁹Diese Temperatur wird bevorzugt für die Bildung von geordneten Galliumoxidschichten verwendet.

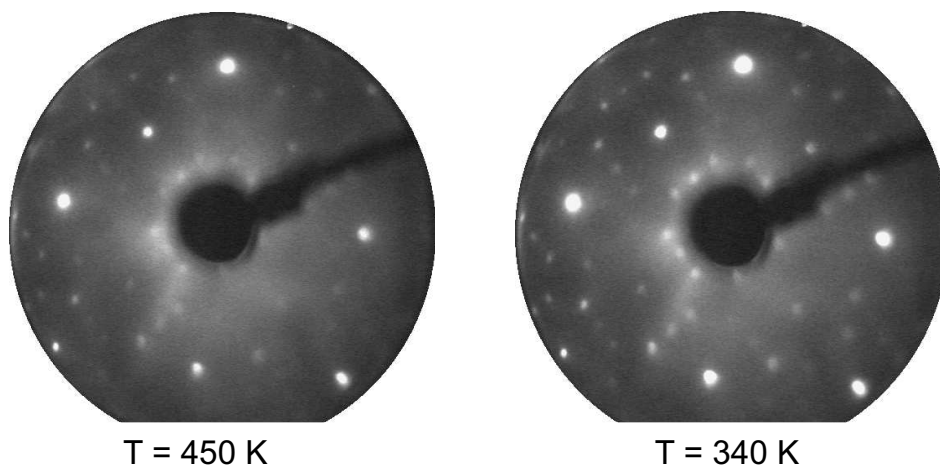


Abbildung 5.14: LEED Bilder der sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche - beim Abkühlen $T = 450 \text{ K}$ und $T = 340 \text{ K}$.

atome ihre Plätze verlassen (d.h. Oberflächendiffusion stattfindet bzw. ein Oberflächengas entsteht [63]), oder ob der thermische Einfluß via Debye-Waller Faktor ausreicht, um die Intensität der Reflexe so stark abzuschwächen, daß sie beim LEED Experiment nicht mehr beobachtbar sind.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine integrierten Reflexintensitäten gemessen wurden, kann nicht überprüft werden, ob die Abnahme der Reflexintensitäten mit dem Anstieg der Temperatur rein exponentieller Natur ist und damit alleine durch den Debye-Waller Faktor beschrieben werden kann, oder nicht. Erfolgt die Abnahme der Reflexintensitäten nicht exponentiell, so deutet dies auf einen reversiblen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang hin, da beim Abkühlen der geordnete Zustand zurückkehrt ¹⁰. Bei Temperaturen von $T \geq 900 \text{ K}$ kommt es zur Segregation von Kobalt an die Oberfläche, die Rekonstruktion wird dabei irreversibel zerstört [51].

5.3.3 LEED Untersuchung einer geordneten Galliumoxidschicht

Nach der Oxidation der sauberen CoGa{100} Oberfläche, zeigt die Oberfläche eine $p(2 \times 1)$ Überstruktur in zwei Domänen. Die für die Präparation verwendeten Bedingungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Nach einem Sauerstoffangebot von 25 L beträgt das AES “peak

UHV Präparation	Sauerstoffdruck p [Torr]	Temperatur T [K]	Zeitdauer Δt [s]	Bedeckung L [Langmuir]
CoGa{100}	$5.25 \cdot 10^{-8}$	720	480	25

Tabelle 5.1: Parameter bei der Oxidation der CoGa{100} Oberfläche für LEED Bild 5.15.

¹⁰Die Abkühlgeschwindigkeit darf nicht zu groß sein, sie beträgt etwa $\sim 15 \text{ K/min}$.

zu peak“-Verhältnis (vgl. Abbildung 5.7) von Sauerstoff zu Kobalt $I(\text{O})/I(\text{Co}) \approx 0.75$. Abbildung 5.15 zeigt ein experimentelles LEED Bild, welches bei einer Primärenergie von 86 eV aufgenommen wurde zusammen mit dem berechneten Beugungsbild einer $p(2 \times 1)$ Überstruktur in zwei Domänen. Die gebrochenzahligen Reflexe sind in Abhängigkeit der Domänen in unterschiedlicher Farbe dargestellt. Bei höherem Sauerstoffangebot ($> 25 \text{ L}$)

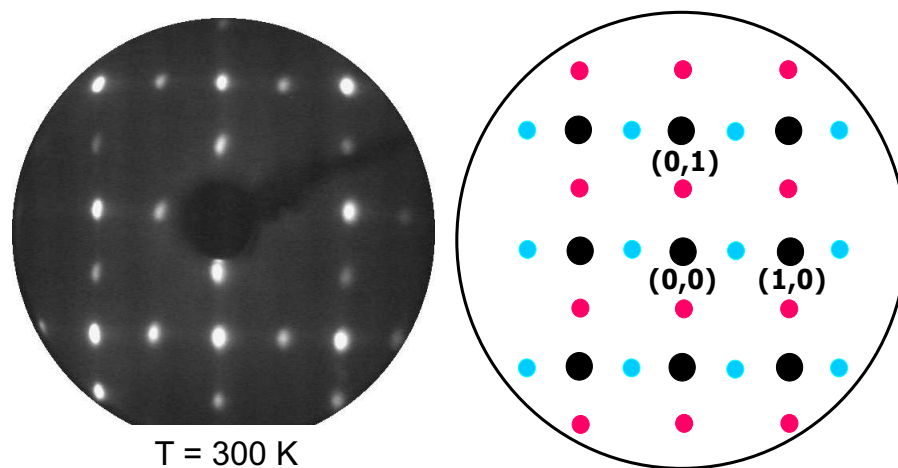


Abbildung 5.15: LEED Aufnahme einer mit Galliumoxid bedeckten $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche bei $T = 300 \text{ K}$. Die Oxidation wurde bei 720 K durchgeführt. Die Simulation zeigt die zwei Domänen (rot, blau) der $p(2 \times 1)$ bzw. $p(1 \times 2)$ Überstruktur.

ändert sich das Aussehen der LEED Aufnahmen nicht. Die $p(2 \times 1)$ Überstruktur in zwei Domänen entsteht bereits bei einem Sauerstoffangebot von 2 L [61].

Kapitel 6

Experimentelle Details der Röntgenbeugungsexperimente

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau für Strukturuntersuchungen an einer ultradünnen Galliumoxidschicht und an der sauberen CoGa{100} Oberfläche vorgestellt (ex situ Experimente). Außerdem wird der experimentelle Aufbau für die zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperimente (in situ) bei der Oxidation von CoGa{100} vorgestellt.

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble, Frankreich durchgeführt. Der Elektronenspeicherring arbeitet bei einer Energie von 6 GeV. Nach einer Injektion ¹ beträgt der Elektronenstrom etwa 200 mA mit einer Lebensdauer von ca. 55 Stunden. Detaillierte Informationen über die ESRF finden sich auf den WWW Seiten ².

Die Methoden zur Präparation einer sauberen CoGa{100} Oberfläche bzw. zur Bildung ultradünner Oxidschichten werden kurz erklärt.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten LEED und Auger-Experimente wurden an einem kombinierten ErLEED System durchgeführt, das in einer MBE-Analysenkammer (Fa. Riber) eingebaut ist.

6.1 Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung

Die experimentellen Untersuchungen mit Oberflächenröntgenbeugung wurden an der ESRF an Strahlrohr ID 32 ³ durchgeführt. Der schematische Aufbau in Abbildung 6.1 zeigt einen Undulator, der die gesamte Strahlung in einem sehr kleinen Öffnungswinkel emittiert. Der Undulatorstrahl wird durch einen Si(111) Doppelmonochromator monochromatisiert, der

¹2/3 filling mode

²<http://www.esrf.fr>

³ID 32: Insertion Device 32

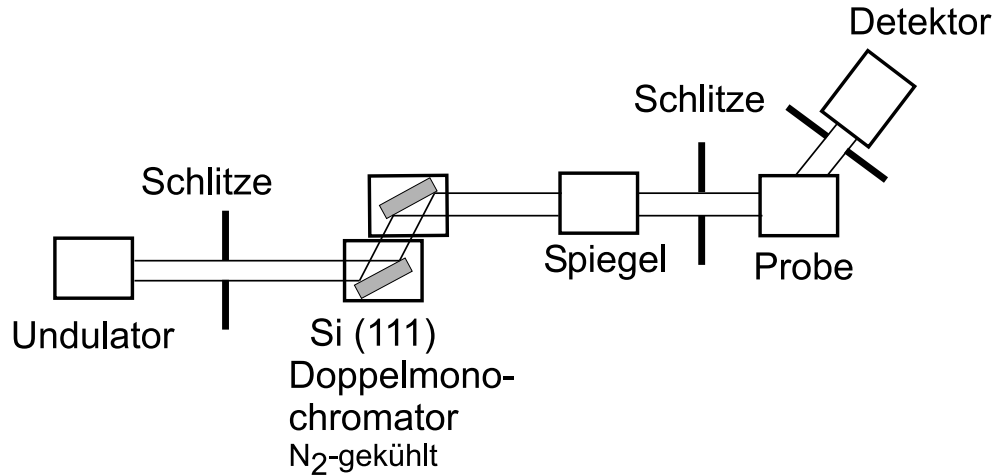


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau von ID 32 am ESRF in Grenoble mit einer Gesamtlänge von etwa 41 Metern.

erste Kristall ist stickstoffgekühlt. Der zweite Monochromatorkristall kann zusätzlich sagittal gekrümmt werden und fokussiert den Strahl dadurch horizontal [19]. Die Energieauflösung des Doppelkristallmonochromators (DCM) beträgt $\Delta E/E = 1.0 \cdot 10^{-4}$. Ein optional verwendeter Spiegel mit unterschiedlich, beschichteten Bereichen unterdrückt höhere Harmonische. Der Fluß an der Probe liegt bei Verwendung der Si(111) Reflexe und niedriger Energie (~ 8 keV) bei etwa 10^{13} Photonen/s $0.1\% BW 1A^4$. Die maximale Fokussierung des Strahls liegt bei $0.5 \times 0.02 \text{ mm}^2$ (H \times V). Als Detektor wurde ein konventioneller Szintillationszähler (Fa. Cyberstar) verwendet.

Abbildung 6.2 zeigt die Ultrahochvakuumkammer, die auf dem 2x2 Diffraktometer [69],[48] an Strahlrohr ID32 aufgebaut war. Die Probe (Abbildung 3.2) wird über ein Transfersystem in die Ultrahochvakuumkammer eingeschleust und auf einer heizbaren Probenstation in vertikaler Geometrie (d.h. die Probennormale ist horizontal ausgerichtet)⁵ fixiert. Der Detektor (obere Bildkante) ist am Detektorarm (weiß) befestigt. Ein monochromatischer, stark kollimierter Röntgenstrahl trifft durch ein Fenster aus Beryllium auf die Probe. Die gestreute Strahlung tritt durch ein zweites Berylliumfenster aus der UHV-Kammer und gelangt in den Detektor.

Die Probe wird zunächst parallel zum Strahl justiert, anschließend wird die Orientierung des Kristalls durch die Richtung seiner Oberfläche und zwei Bragg-Reflexen in einer Orientierungsmatrix definiert. Danach erlaubt die Steuerungssoftware (SPEC)⁶ des Diffraktometers Probe und Detektor so zu verfahren, daß ein beliebiger Punkt im reziproken Raum (in reziproken Koordinaten H, K, L) angesteuert werden kann. Geometrisch limitierend ist dabei die Größe des Beryllium Fensters, aus dem die gestreute Strahlung austritt. Der experimentell maximal zugängliche Streuvektor \vec{q} hängt außerdem von der gewählten Energie ab.

⁴Handbook, ID32

⁵Probennormale horizontal

⁶<http://www.certif.com>

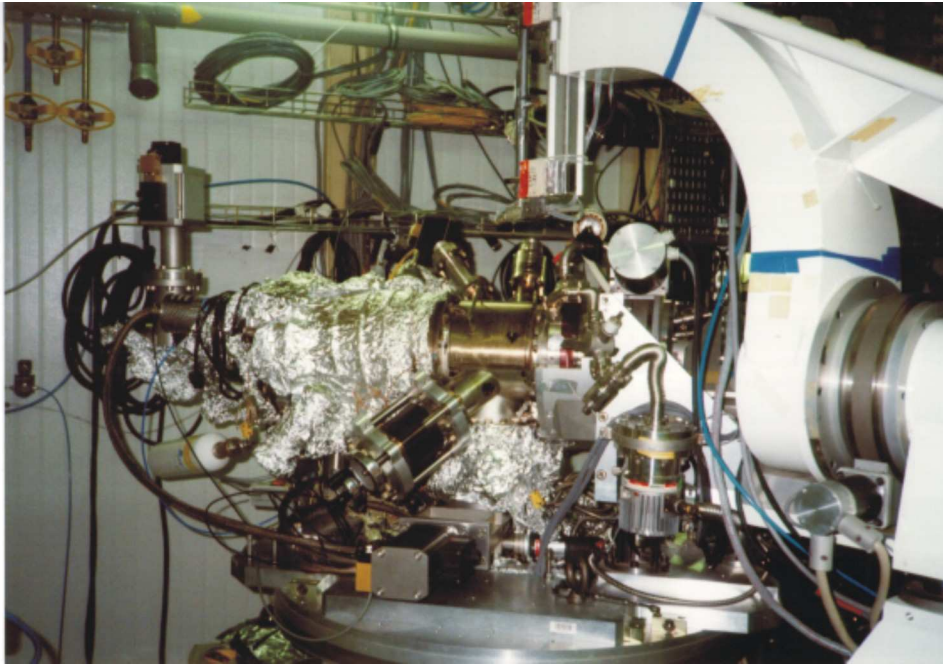


Abbildung 6.2: Diffraktometer mit UHV-Kammer. Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung an ID 32 (ESRF).

Die Energie von 19.9 keV wurde einerseits gewählt um einen möglichst großen Bereich im

Strahlgröße (H × V) mm^2	Schlitze v. d. Probe (H × V) mm^2	Energie keV	Wellenlänge Å	Kohärenzlänge	
				L_L Å	L_T μm
0.07×0.07	0.1×0.6	19.9	0.62304	1900	44

Tabelle 6.1: Einstellungen der Energie, Strahleigenschaften und Eingangsschlitze.

reziproken Raum zu erschließen und andererseits um Fluoreszenz des Mo-Probenhalters bei der Mo K-Kante zu unterdrücken. L_L ist die longitudinale Kohärenzlänge und L_T die transversale Kohärenzlänge. Die transversale Kohärenzlänge vergrößert sich bei Messung unter streifendem Einfall und kann am kritischen Winkel über $50 \mu m$ groß werden.

6.2 Präparation einer sauberen Oberfläche

Um eine saubere Probenoberfläche zu präparieren, wird die polierte CoGa{100} Probe (montiert auf einem Molybdän Probenhalter) in die UHV-Kammer transferiert und zunächst für einige Minuten bei 670 K geheizt, um Wasser und andere Verunreinigungen zu desorbieren. Anschließend wird die Oberfläche bei Raumtemperatur mit Argonionen gesputtert. Das Sputtern wurde mit einer Standard-Sputterkanone der Fa. Omicron durchgeführt. Je

Partialdruck $p(\text{Ar})$ [Torr]	Sputterstrom I [μA]	Beschleunigungs- spannung V [kV]	Zeitdauer ΔT [min]
$1.2 \cdot 10^{-5}$	15.4 - 11.7	1.0	20

Tabelle 6.2: Parameter für einen typischen Sputtervorgang bei der Reinigung einer CoGa{100} Oberfläche.

nach Grad der Verunreinigung sind mehrere Zyklen von Sputtern mit Argonionen, sowie Oxidations- und Desorptionsschritte erforderlich. Die Parameter sind in Tabelle 6.2 bzw. 6.3 angegeben.

Die Oxidations- und Desorptionsschritte beinhalten, die gezielte Oxidation, die zur Bildung einer Oxidschicht führt, welche anschließend durch Anlassen der Probe desorbiert wird. Die Parameter für beide Prozeßschritte sind in Tabelle 6.3 angegeben. Bei der Oxidation segregiert insbesondere Kohlenstoff an die Oberfläche, der dann mit Sauerstoff reagiert und durch die Desorption entfernt wird. Das Anlassen der Probe im Vakuum (Sauerstoffpartialdruck

Oxidation			Desorption		
Partialdruck $p(\text{O}_2)$ [Torr]	Temperatur T [K]	Zeitdauer Δt [min]	Vakuum p_{ges} [Torr]	Temperatur T [K]	Zeitdauer Δt [min]
$6.6 \cdot 10^{-7}$	750	3	$\approx 1.0 \cdot 10^{-10}$	850 - 880	7

Tabelle 6.3: Parameter für Oxidations- und Desorptionsprozesse bei der Reinigung der CoGa{100} Oberfläche.

kleiner als $\approx 1 \cdot 10^{-13}$ Torr) auf eine Temperatur von $T \approx 850$ K führt zur vollständigen Desorption der zuvor gebildeten Oxidschicht. Eine chemisch, reine Oberfläche ist Voraussetzung für die Ausbildung einer Rekonstruktion, die entsteht, wenn die Probe sehr langsam abgekühlt wird (~ 15 K/min). Dem System wird dadurch ausreichend Zeit zur Bildung der Rekonstruktion gegeben, vgl. Kapitel 5.3.

Das Auger-Spektrum in Abbildung 5.5 zeigt, das Spektrum einer reinen Oberflächen, welche nur charakteristische Kobalt- und Galliumübergänge enthält.

6.3 Durchführung der Oxidation

Die Durchführung der kontrollierten Oxidation erfordert eine präzise Zufuhr von hochreinem Sauerstoff in die UHV Probenkammer. Der Sauerstoff wird über ein elektronisch, geregeltes Leckventil in die UHV Kammer eingelassen, um ein Überangebot an Sauerstoff zu verhindern. Nach dem Schließen des Leckventils verringert sich der Sauerstoffpartialdruck

innerhalb von Sekunden auf ein Niveau nahe der Nachweisgrenze. Dadurch ist die Begasungsdauer zeitlich präzise bestimmbar.

Die Oxidation bei höheren Temperaturen wird im thermischen Gleichgewicht gestartet. Dadurch wird verhindert, daß thermische Expansion der Probe oder des Probenhalters die Position der Probe während des Experiments verändert und damit die Messung beeinträchtigt.

6.4 In situ Untersuchung der Oxidation mit einem 2D Detektor

Zur in situ Untersuchung der Oxidation der $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche wurde ein 2D Detektor (Fa. Hi Star) verwendet. Dieser besitzt ein Drahtnetz aus 1024×1024 zueinander, senkrecht, angeordneten Drähten, welches sich in einem druckdichten Gehäuse befindet, das mit einem Druck von vier bar Xenon gefüllt ist. Vor dem Drahtnetz befindet sich ein Beryllium Fenster mit einem Durchmesser von 10 cm. Dieses ermöglicht die Abbildung eines entsprechenden Bereiches im reziproken Raum. Der Detektor zeichnet sich aufgrund des sehr engen Drahtnetzes durch eine hohe Ortsauflösung aus. Die minimale Zeitauflösung beträgt eine Sekunde. Zur Beobachtung des Oxidationsprozesses wurde das Detektorzentrum auf die experimentell

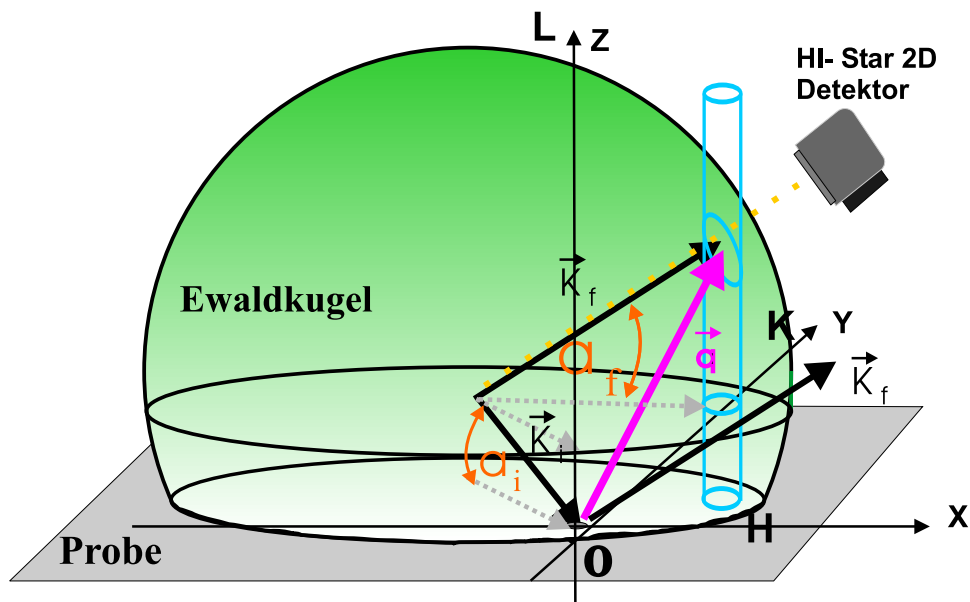


Abbildung 6.3: Zeitaufgelöste Oxidationsexperimente mit 2D Detektor. Abbildung der Schnittfläche von reziprokem Gitterstab und Ewaldkugel.

ermittelte Anti-Bragg Position entlang des $(1\ 1)\ L$ Gitterstabes bei $L \sim 1.2$ justiert. Eine halb mit Oxid bedeckte Oberfläche zeigt dann destruktive Interferenz zwischen den an der sauberen Oberfläche und den vom Oxid gestreuten Röntgenstrahlen. Abbildung 6.3 zeigt schematisch den Schnitt von Ewaldkugel und reziprokem Gitterstab, der mit dem 2D Detektor beobachtet wird. Die Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f , von einfallendem und gestreutem Strahl, spannen die Ewaldkugel auf, die verwendete Energie des Primärstrahls liegt bei 10.9 keV. Der Streuvektor \vec{q} bestimmt den Schnittpunkt von Ewaldkugel und reziprokem Gitterstab. Die Größe des beobachteten Bereiches im reziproken Raum wird durch die Ewaldkugel und den Abstand der Probe vom Detektor bestimmt.

Die Position von Probe und Detektor bleiben während der Messung unverändert. Zur Reduktion des Untergrundsignals wurden die Messungen unter streifendem Einfall bei einem

Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.26^\circ$ durchgeführt.

Abbildung 6.4 zeigt eine Aufnahme vor der Oxidation, vom Schnittpunkt der Ewaldkugel mit dem (1 1) L Gitterstab. Die Temperatur des CoGa Kristalls während der Messung

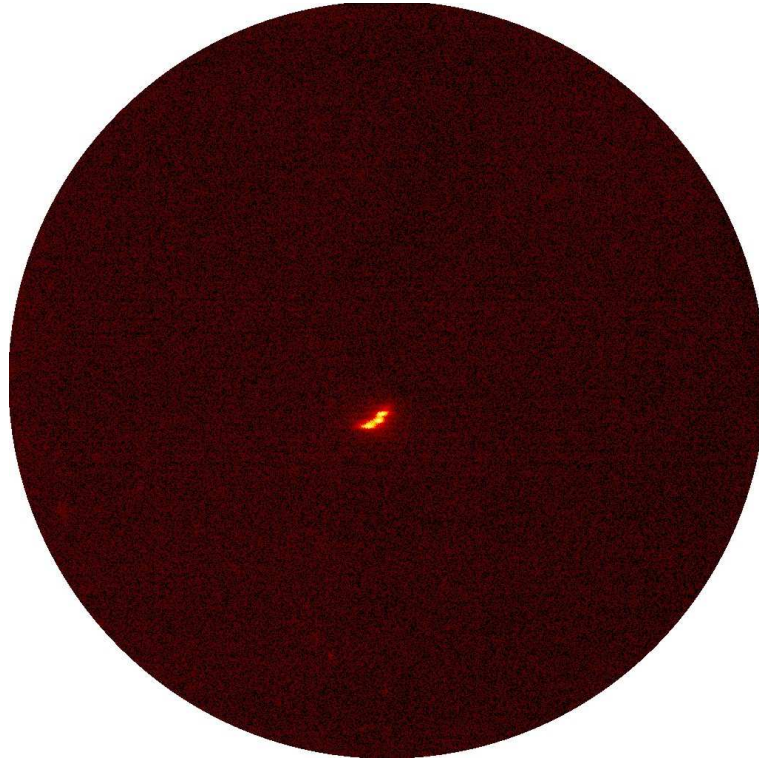


Abbildung 6.4: Schnittpunkt von Ewaldkugel und (1 1) L Gitterstab der sauberen Co-Ga{100} Oberfläche bei $L = 1.2$.

war 640 K. Die Schärfe der Intensitätsverteilung im Experiment ist durch die Auflösung der Apparatur bzw. die Größe des Strahls bedingt. Bei genauer Betrachtung erkennt man, daß das Maximum in Abb. 6.4 aus drei Bereichen besteht, die auf verschiedene Kristallite mit gleicher Ausrichtung zurückzuführen sind. Abbildung 6.5 zeigt, den Schnitt der Ewaldkugel mit dem Gitterstab während der Oxidation bei einer Temperatur von 640 K nach einem Sauerstoffangebot von etwa 10 Langmuir bei einem Druck von $p = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Neben der zentralen Komponente des Gitterstabes zeigen sich zwei diffuse Streifen durch den Durchstoßpunkt von Ewald-Kugel und Gitterstab. Die inhomogene Verteilung der diffusen Streuung in zwei Richtungen beschreibt ein anisotropes Oxidinselnwachstum. Die Galliumoxidinseln wachsen (im Realraum) entlang der (0 1) bzw. (1 0) Richtung der Oberfläche. Der Winkel zwischen den diffusen Streubeiträgen beträgt etwa 54° , da der Detektor unter einem Winkel von $\gamma = 35.8497^\circ$ und $\delta = 30.811^\circ$ auf den Schnittpunkt von Ewaldkugel und (1 1) L Gitterstab ausgerichtet ist.

Die mittlere Inselnlänge und Inselbreite läßt sich aus der Halbwertsbreite der diffusen Streubeiträge ermitteln. Dabei ist zu beachten, daß bei zunehmender Oxidation die Inseln zusammenwachsen und die anisotropen, diffusen Streubeiträge abnehmen und im Idealfall sogar

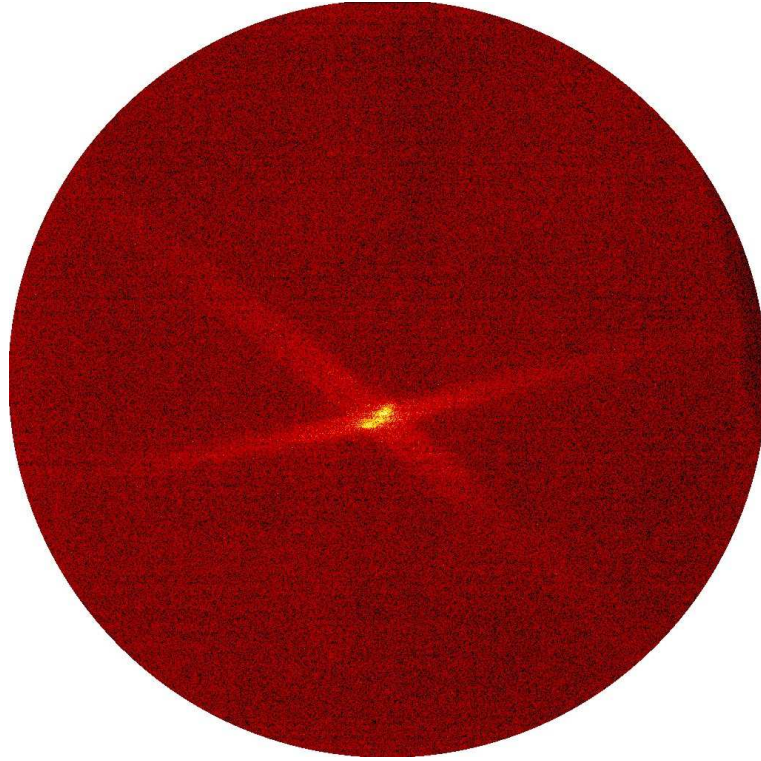


Abbildung 6.5: Schnittpunkt von Ewaldkugel und (1 1) L Gitterstab und diffuse Streifen entlang von H und K Richtung während der Oxidation der sauberen $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche.

vollständig verschwinden, falls eine perfekte Oxidschicht entsteht. Abbildung 6.6 enthält zwei Linien S1 und S2. Entlang von S1 und S2 werden sog. Line- und Barscans durchgeführt [58]. Ein Linescan beschreibt die Intensität entlang einer definierten Richtung, ein Barscan gibt die integrierte Intensität entlang einer definierten Richtung an. Abbildung 6.6 zeigt schematisch wie ein sog. Barscan entsteht. Entlang von S1 wird an jedem Meßpunkt ein Scan senkrecht zur S1-Richtung durchgeführt. Das Ergebnis eines Barscans liefert die integrierte Intensität entlang einer gewählten Richtung im reziproken Raum.

Die Länge der diffusen Streifen im reziproken Raum beschreibt die mittlere Breite der Oxidinseln $\langle s_b \rangle$ im Realraum und die Breite der diffusen Streifen im reziproken Raum liefert Auskunft über die mittlere Länge $\langle s_l \rangle$ der Oxidinseln im Realraum.

Für die Größen $\langle s_l \rangle$ und $\langle s_b \rangle$ gilt:

mittlere Insellänge:

$$\langle s_l \rangle = \frac{2\pi}{FWHM_{S2-Scan}} \quad (6.1)$$

mittlere Inselbreite:

$$\langle s_b \rangle = \frac{2\pi}{FWHM_{S1-Scan}} \quad (6.2)$$

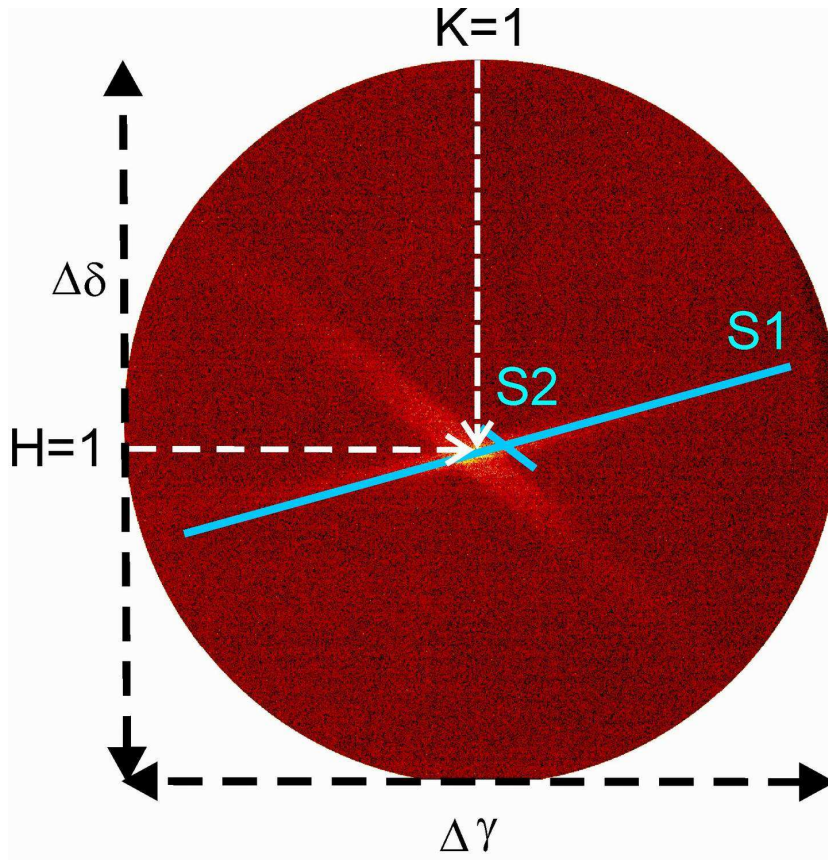


Abbildung 6.6: Quantitative Analyse der diffusen Streuung entlang von S1 und S2. Die Richtung von S1 entspricht der (0 1) Richtung.

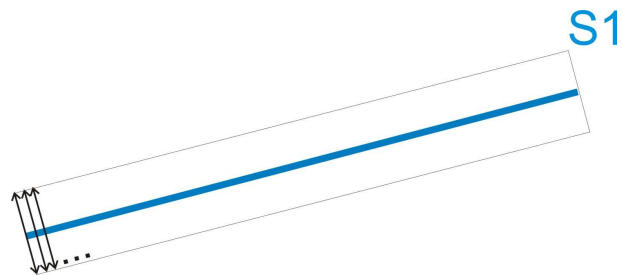


Abbildung 6.7: Barscan zur quantitative Analyse der diffusen Streuung entlang einer gewählten Richtung.

Der S2-Scan wurde so gewählt, daß nur diffuse Streubeiträge integriert werden. Bei der Analyse der S1-Scans müssen nicht-diffuse Streubeiträge des reziproken Gitterstabes abgezogen werden. Über die Halbwertsbreite (FWHM) der Scans in Gleichung 6.1 wird die mittlere Länge und Breite der Galliumoxidinseln bestimmt.

Da das Wachstum in (0 1) bzw. (1 0) Richtung äquivalent ist, reicht es aus die diffus, gestreute Intensität entlang einer Richtung zu untersuchen.

Kapitel 7

Experimentelle Ergebnisse aus Oberflächenröntgenbeugung

Die Ergebnisse aus den Oberflächenröntgenbeugungsexperimenten erlauben die Beschreibung der atomaren Struktur der sauberen, $c(4 \times 2)$ rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche. Diese Struktur ist von besonderem Interesse, da sie den Ausgangspunkt für die Oxidation darstellt.

Nach Oxidation der sauberen CoGa{100} Oberfläche bei Raumtemperatur ¹ erhält man an der Oberfläche eine ultradünne, amorphe Galliumoxidschicht. Die Struktur der Grenzfläche zwischen amorpher Oxidschicht und CoGa Kristall wird im zweiten Teil dieses Kapitels (7.2) vorgestellt.

Die Oxidation der sauberen CoGa{100} Oberfläche führt unter geeignet gewählten Bedingungen zur Bildung einer geordneten, kristallinen Oxidschicht. Die Struktur der kristallinen Galliumoxidschicht wird in Kapitel 7.3 vorgestellt. Außerdem wird die Struktur der Grenzfläche zwischen Oxid und CoGa Kristall analysiert.

7.1 Struktur der rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche

7.1.1 Reziproke Gitterstäbe der Oberfläche

Um die Struktur der sauberen, $c(4 \times 2)$ rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche auf atomarer Skala zu untersuchen, wurde die Intensität entlang der reziproken Oberflächengitterstäbe gemessen, die durch die Rekonstruktion der Oberfläche hervorgerufen werden. Abbildung 7.1 zeigt exemplarisch vier von 23 gemessenen Oberflächengitterstäben zusammen mit den berechneten Strukturamplituden von drei verschiedenen Modellen für die Oberflächenstruktur der sauberen, rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche. Da die reziproken Oberflächengitterstäbe unabhängig von der Volumenstruktur der Probe sind, vgl. Abbildung 4.12, enthält

¹genaue Präparationsbedingungen 7.6

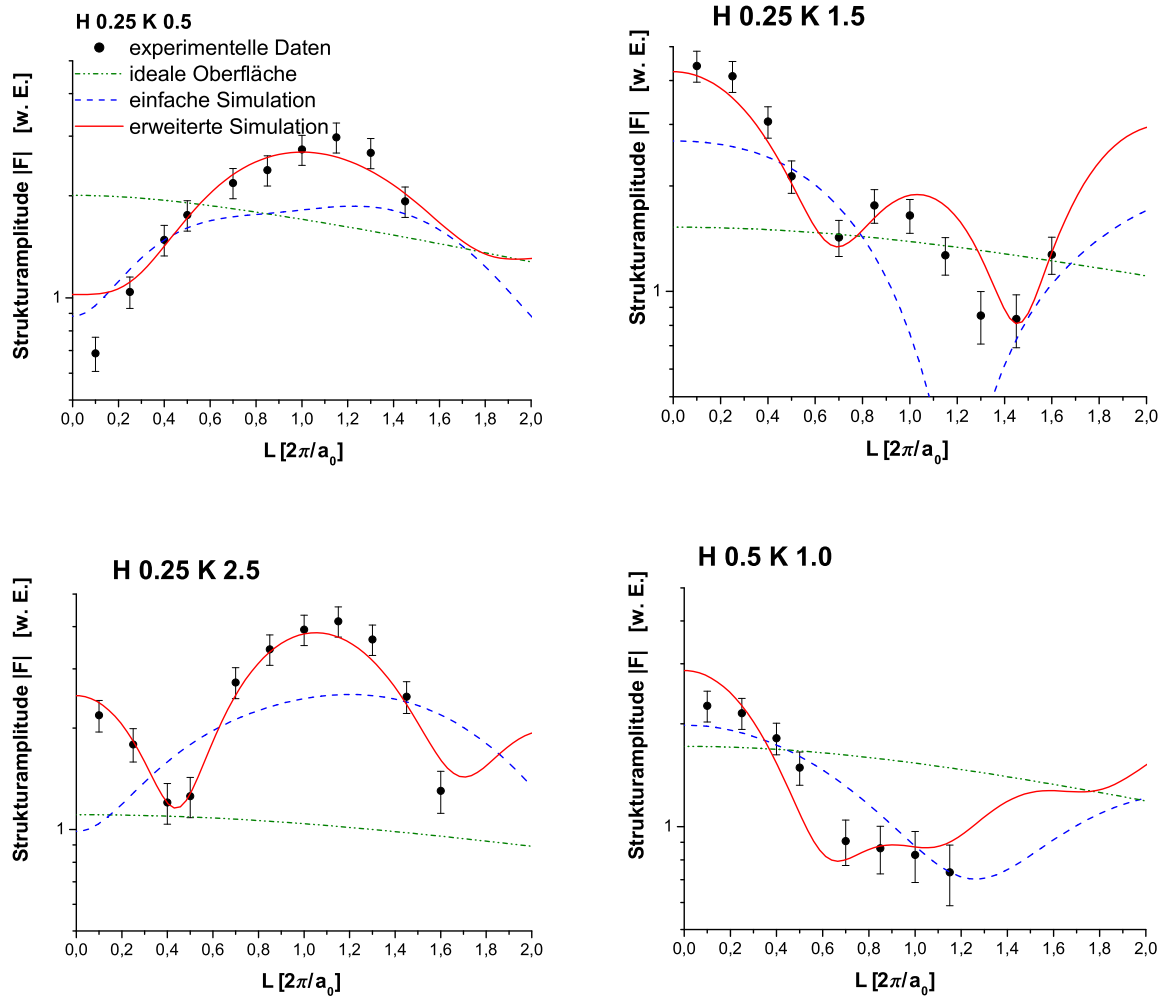


Abbildung 7.1: Experimentelle Ergebnisse von Messungen an reziproken Gitterstäben der sauberen $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche (L in reziproken Gittereinheiten $2\pi/a_0$) und die berechneten Strukturamplituden von drei verschiedenen Oberflächenmodellen.

das Oberflächenmodell nur die ersten Atomlagen der Oberfläche, die sich von der Volumenstruktur unterscheiden.

Die grüne ² Kurve (Abbildung 7.1) beschreibt eine ideale Oberfläche (Abbildung 7.2), bei der die Atome auf idealen (volumenartigen) Positionen sitzen, d.h. ohne Relaxationen oder Verschiebungen. Es wurde eine Kobalt terminierte Oberfläche angenommen [51], die zu 25 % besetzt ist und eine $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion zeigt. In Abbildung 7.2 ist eine von zwei Domänen abgebildet, die durch Drehung um 90° auseinander hervorgehen. Abbildung 5.10 zeigt beide Domänen der $c(4 \times 1)$ Rekonstruktion, die durch Drehung um einen Winkel von 90° auseinander hervorgehen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen keine Übereinstimmung mit den berechneten Strukturamplituden der idealen Oberfläche. Die Abnahme der

²strich-punkt-punkt Linie

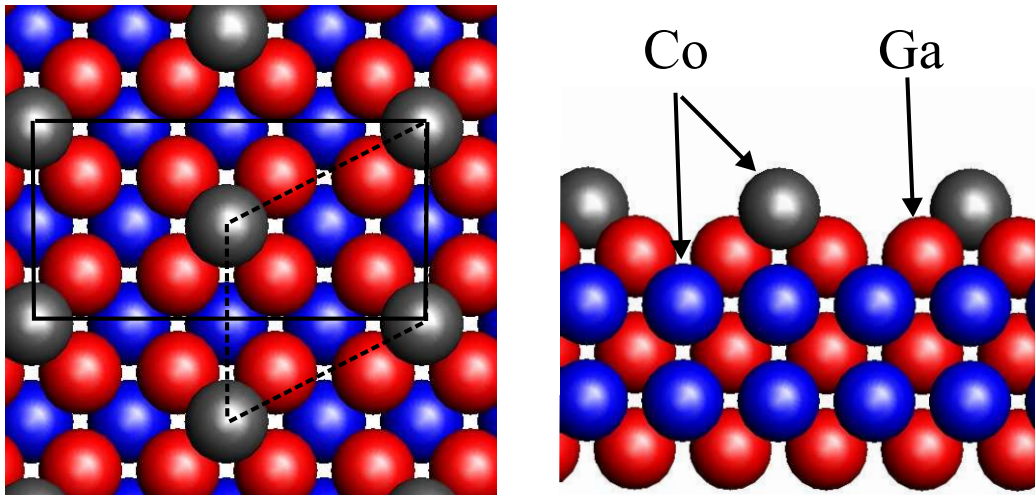


Abbildung 7.2: Ideale, rekonstruierte $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche von oben bzw. in $[00\bar{1}]$ Richtung (links) und als Schnitt, die ersten sechs Lagen in $[010]$ Richtung (rechts).

Strukturamplitude mit zunehmendem Impulsübertrag ergibt sich aus Gleichung 4.17 bzw. 4.12. Der Beitrag auf den Oberflächengitterstäben wird allein von der obersten, rekonstruierten 0.25 ML Kobalt verursacht.

In der folgenden, einfachen Simulation der Oberfläche (Abb. 7.1 blaue Kurve ³) wurden im Gegensatz zur idealisierten Oberfläche Relaxationen und laterale Verschiebungen von Atomen in den ersten drei Lagen eingeführt, die mit der Symmetrie der $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion konform sind. Die Pfeile in Abbildung 7.3 zeigen, die in diesem Modell erlaubten

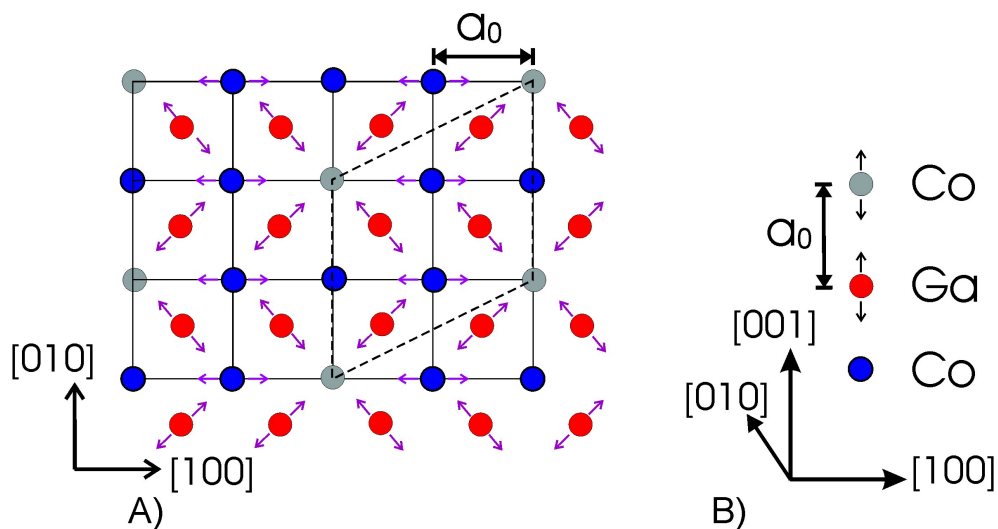


Abbildung 7.3: Schema einer sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ Oberfläche mit atomaren Verschiebungen. A) laterale B) vertikale Relaxationen. Die gestrichelte Linie zeigt die primitive Oberflächeneinheit.

Verschiebungen der Atome. Es wird angenommen, daß die überwiegend kovalente Bindung

³gestrichelte Linie

zwischen den Kobalt Atomen der 1. Lage (zu 25% besetzt) und den Gallium Atomen der 2. Lage ausschließlich zu symmetrischen Verschiebungen der Gallium Atome führt. Pfeile in beide Richtungen deuten an, daß im Rahmen dieser Simulation die Wechselwirkung (zwischen den Kobalt und Gallium Atomen der 1. und 2. Lage) attraktiver oder repulsiver Art sein kann, aber nicht a priori festgelegt wird.

In der darunter liegenden Kobaltlage (3. Lage) kommt es daher zu Verschiebungen, die durch die verzerrte Galliumlage induziert werden. Verschiebungen in oder entgegengesetzt der [100]-Richtung betreffen allerdings nur einen Teil der Atome, da die anderen Atome dieser Lage in einer symmetrisch verzerrten Umgebung keine Auslenkung erfahren.

Tabelle 7.1.1 zeigt, die Parameter, die bei der Simulation der Strukturamplituden (Abbildung 7.1) unter Annahme des beschriebenen, einfachen Modells gewonnen wurden. Der

Besetzung	Element	Δx [Å]	Δy [Å]	Δz [Å]	Skalierung [w.E.]
0.25	Co	-	-	0.0599	0.0166
1	Ga	-0.0806	-0.0117	0.3209	
1	Co	0.0610	-	-	

Tabelle 7.1: Parameter des einfachen Oberflächenmodells mit zwei spiegelsymmetrischen Domänen.

Skalierungsfaktor wird benötigt, da keine absoluten Intensitäten gemessen werden. Für die Auslenkung der Gallium Atome der 2. Lage in x und y Richtung wurden verschiedene Parameter zugelassen, da eine 90°-Symmetrie der Verschiebungen keine $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion erklären kann.

Die folgenden Abbildungen (Abb. 7.4) zeigen Unterschiede im Vergleich zur idealisierten Oberfläche. Unterschiede werden vor allem durch die Seitenansicht deutlich, der Abstand der Gallium Lage (2. Lage) von der Kobalt Lage (3. Lage) ist deutlich größer. Die laterale Verschiebung der Ga Atome ist durch vertikale Linien in Abbildung 7.4 (rechts) angedeutet. Das Ergebnis zeigt, daß dieses einfache Modell die experimentellen Daten nur ungenügend beschreibt. Die Anzahl der Modulationen auf den reziproken Gitterstäben (Abbildung 7.1) wird durch dieses einfache Modell nicht richtig wiedergegeben und zeigt damit, daß die Anzahl der Lagen, die durch die Rekonstruktion beeinflusst werden größer ist.

Die Erweiterung des einfachen Modells um eine zusätzliche Lage bringt keine wesentliche Verbesserung der Simulation und keine zufriedenstellende Beschreibung der Oberflächenstruktur.

Ein Aspekt der bisher vernachlässigt wurde, ist die Stöchiometrie der Atome an der Oberfläche. In der Literatur zeigt sich eine Segregation von Kobalt an die Oberfläche erst bei $T \geq 900K$ [51]. Daher scheint bei tieferen Temperaturen oder Raumtemperatur ein ausgeglichenes stöchiometrisches Verhältnis plausibel. Dies wird in der folgenden, erweiterten

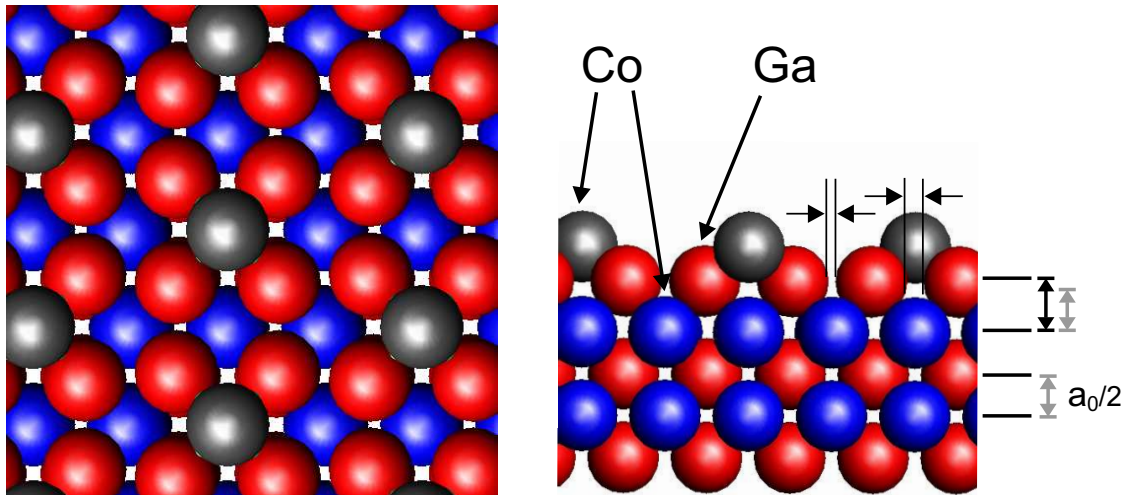


Abbildung 7.4: Einfaches Oberflächenmodell einer $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche in $[00\bar{1}]$ Richtung (von oben) (links) und als Schnitt, die ersten sechs Lagen in $[010]$ Richtung (rechts). Nur die ersten drei Lagen unterscheiden sich von der Volumenstruktur.

Simulation berücksichtigt.

Die erweiterte Simulation (rote, durchgezogene Linie, Abbildung 7.1), die die Struktur der sauberen, rekonstruierten Oberfläche von CoGa{100} am besten beschreibt, liefert ein komplexeres Modell der Oberflächenstruktur. Dabei werden vier Lagen zur Beschreibung der Oberfläche verwendet. Das Modell zeigt die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn in der 3. Lage (Kobaltlage) 25% Leerstellen angenommen werden. Betrachtet man die Atome in der 1. Lage und der 3. Lage (Kobalt Atome) zusammen, so zeigt sich, daß die ausgeglichene Stöchiometrie⁴ des Kristalls auch an der Oberfläche erhalten bleibt. Tabelle 7.2 zeigt die verwendeten Parameter, die dem Oberflächenmodell zugrunde liegen. Die Atome innerhalb der Überstrukturzelle (Abbildung 7.3) erfahren jetzt unterschiedliche laterale und vertikale Verschiebungen. Da durch das Einführen von Leerstellen die Symmetrie in der Überstrukturzelle gestört wird, sind asymmetrische Verschiebungen in der 2. und 4. Lage möglich. Die ursprünglich zwei Domänen, die beim einfachen Modell verwendet wurden, werden aufgrund der Asymmetrie in der Überstrukturzelle auf vier Domänen erweitert, um die $c(4 \times 2)$ rekonstruierte Oberfläche korrekt zu beschreiben.

Die atomare Struktur der rekonstruierten Oberfläche, zeigt deutlich asymmetrische Verschiebungen der Atome innerhalb der Oberflächeneinheit (Abbildung 7.5). Das Simulationsergebnis, das alle 23 reziproken Gitterstäbe der Überstruktur simultan mit einem Skalierungsfaktor beschreibt⁵, zeigt eine Überstrukturzelle, in der sich die Kobalt Atome der 1. Lage unterschiedlich dicht an die Gallium Atome der 2. Lage annähern. Der Mini-

⁴vgl. Phasendiagramm Abbildung 3.3

⁵das bedeutet, daß die Intensitätsunterschiede auf verschiedenen Gitterstäben allein durch die Struktur der Oberfläche bestimmt sind

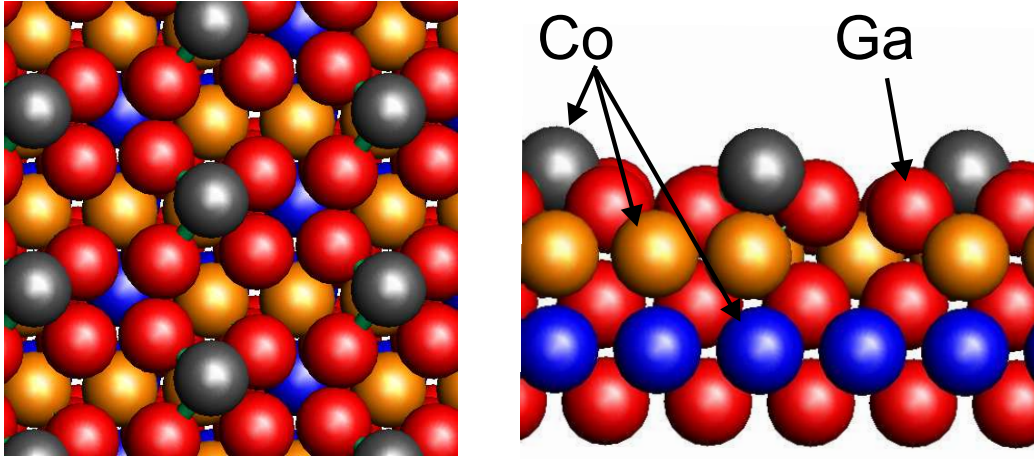


Abbildung 7.5: Simulationsergebnis der $c(4 \times 2)$ $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche in $[00\bar{1}]$ Richtung (von oben) (links) und die ersten sechs Lagen in $[010]$ Richtung - die ersten vier Lagen bestimmen das Oberflächenmodell (rechts). Atompositionen in Tabelle 7.2. Man beachte das in der 2. Kobaltlage jedes vierte Atom fehlt!

malabstand zwischen den Kobalt Atomen der 1. Lage und den Gallium Atomen der 2. Lage liegt bei 1.96 \AA und ist damit etwa 20 Prozent kleiner, als der mittlere Abstand im Volumen. Werte in dieser Größenordnung sind für überwiegend, kovalente Bindungen typisch und finden sich auch bei anderen untersuchten Materialsystemen [14].

Abbildung 7.6 zeigt das Ergebnis der Simulation von allen (23) gemessenen Oberflächen-gitterstäben der Rekonstruktion für kleine Impulsüberträge (q_{\perp}) bei $L = 0.1$. Die gefüllten Halbkreise stellen die experimentellen Daten dar und die offenen Halbkreise sind das Ergebnis der Simulation der Oberfläche mit obigen Parametern (Tabelle 7.2). Der Schnitt durch den reziproken Raum zeigt, daß das gefundene Strukturmodell der sauberen Oberfläche sehr gut mit der Simulation übereinstimmt. Die 19 reziproken Gitterstäbe der Überstruktur, welche nicht in Abbildung 7.1 diskutiert wurden, sind in den Abbildungen 7.7, 7.8, 7.9, 7.10 abgebildet. Wie in Abbildung 7.1 (rote Linien ⁶) gelten die Parameter aus Tabelle 7.2.

Die Skala der Achsen wurde einheitlich gewählt ⁷, so daß die reziproken Gitterstäbe hinsichtlich der Strukturamplitude bzw. Intensität direkt vergleichbar sind.

Die fehlenden Datenpunkte in den Abbildungen 7.7 bis 7.10 wurden aufgrund sehr großer Fehlerbalken nicht für die Simulation berücksichtigt. Der Grund dafür sind Probleme bei der Integration der „Omega“-Scans (z.B. durch asymmetrischen Untergrund).

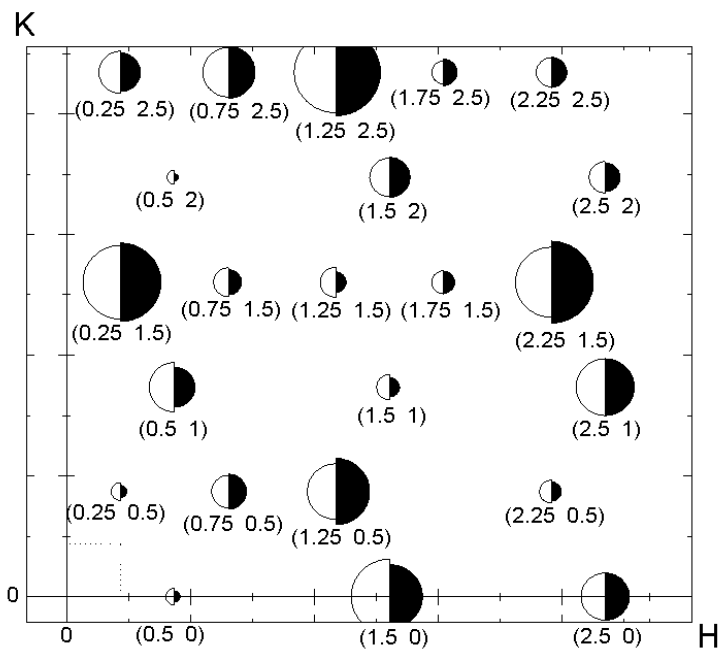
Beim $(0.5,0,L)$ -Oberflächenstab (Abbildung 7.7) existiert bei $L \approx 0.5$ kein Minimum. Die korrespondierende Länge im Realraum beträgt etwa 4.07 \AA und entspricht im Substrat einem Abstand von Gallium zu seinem übernächsten Nachbaratom ($2.878 \text{ \AA} \cdot \sqrt{2} = 4.07 \text{ \AA}$). Die Oberflächengitterstäbe $(1.5,0, L)$ und $(2.5,0, L)$ Abbildung 7.8 bzw. 7.9 zeigen bei $L \approx 0.5$ ein Minimum. Es liegt daher die Vermutung nahe, da hier ein anderer Streubeitrag auf

⁶durchgezogene Linien

⁷log. Skala (y-Achse): 0.5 - 5.0; bei H 2.25, K 2.5 (Abbildung 7.7) ist die obere Grenze auf 5.5 erhöht.

Besetzung	Element	Δx [Å]	Δy [Å]	Δz [Å]	Skalierung [w.E.]
0.25	Co_1	-	-	-0.6176	0.0115
1	Ga_2	0.3500	-0.0518	-0.3595	
	Ga_3	-0.0311	-0.2325	-0.2579	
	Ga_4	0.1335	-0.5526	-0.2340	
	Ga_5	-0.1013	-0.5986	-0.0412	
0.75	Co_6	0.3592	-0.3327	-0.0806	
	Co_7	0.0955	-0.3465	-0.0602	
	Co_8	0.0081	-0.3672	-0.0803	
1	Ga_9	0.3258	-0.1968	-0.0452	
	Ga_{10}	0.1612	-0.1830	-0.0455	
	Ga_{11}	0.2763	-0.3764	0.0000	
	Ga_{12}	0.1255	-0.4006	-0.0262	

Tabelle 7.2: Simulation der realen Oberfläche mit vier Domänen.

Abbildung 7.6: Karte im reziproken Raum - Simulation der sauberen, rekonstruierten Co-Ga{100} Oberfläche (leere Halbkreise) und experimentelle Daten (gefüllte Halbkreise) im Vergleich bei $L = 0.1$ [$2\pi/a_0$].

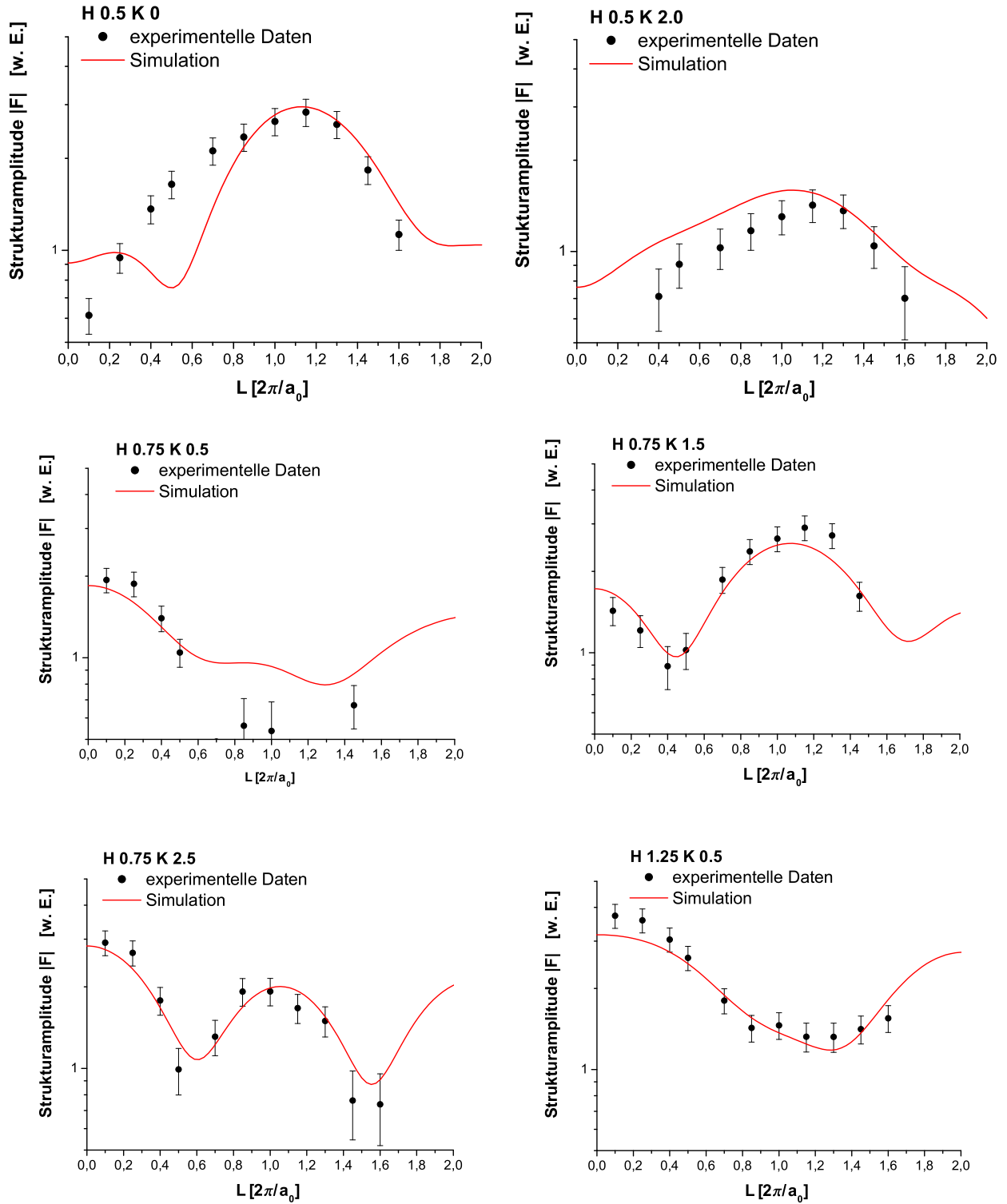


Abbildung 7.7: reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (1)

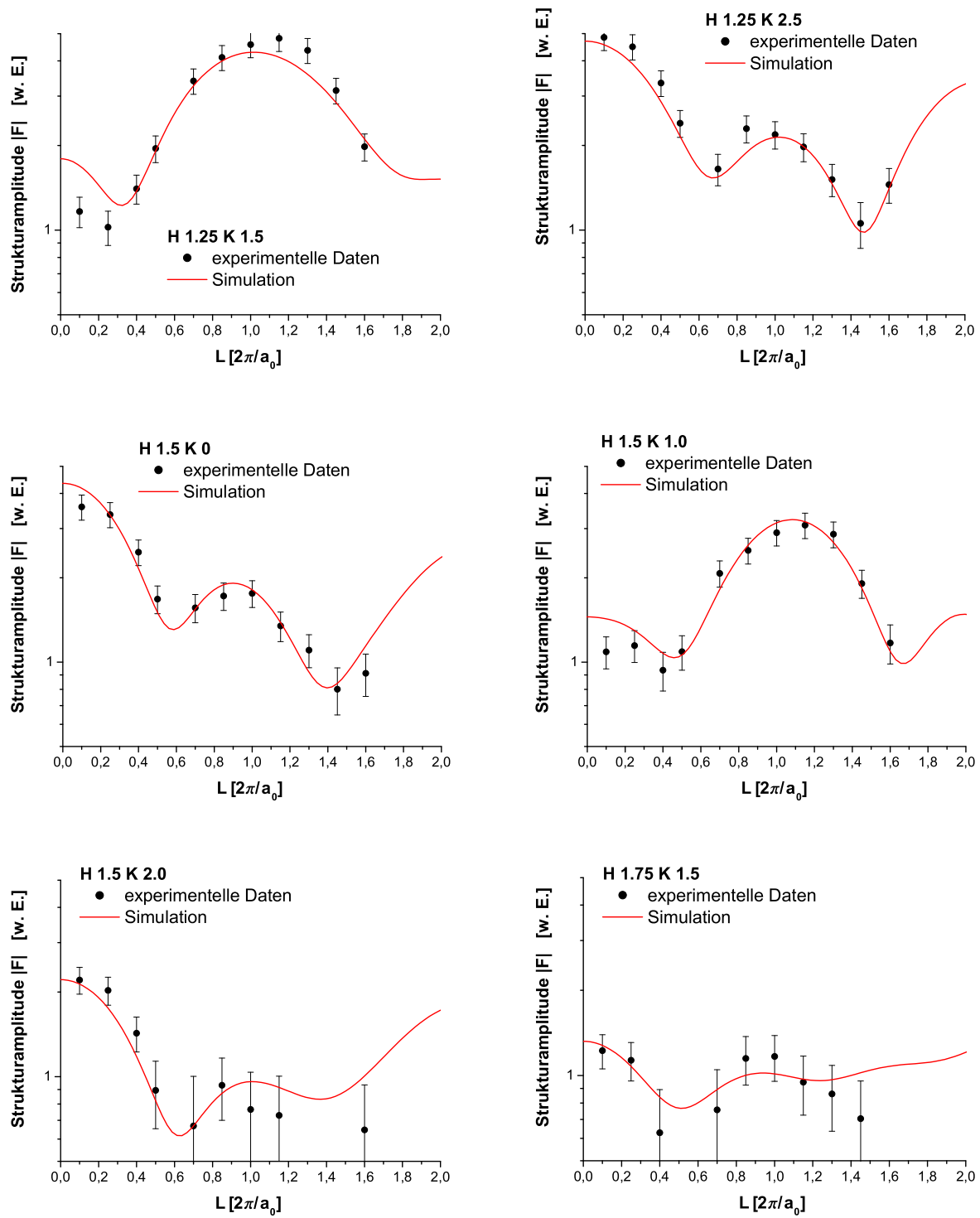


Abbildung 7.8: reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (2)

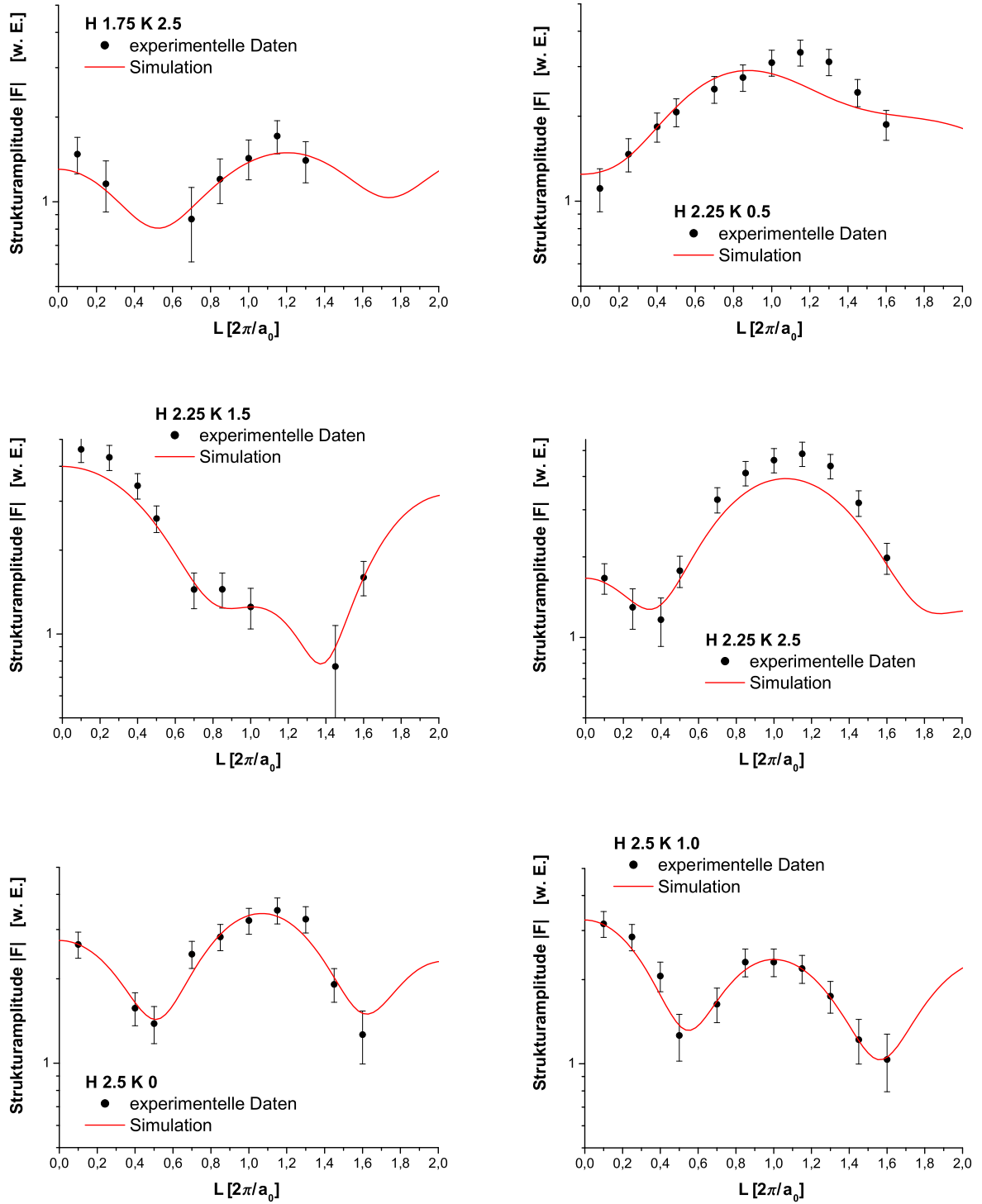


Abbildung 7.9: reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (3)

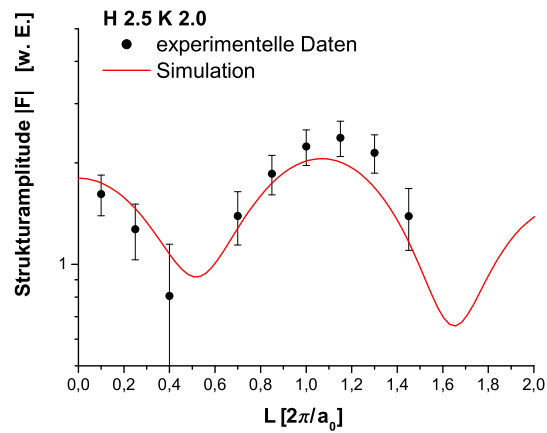


Abbildung 7.10: reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (4)

diesem Gitterstab nicht ausgeschlossen werden kann. Im Rahmen der insgesamt sehr guten Übereinstimmung von Theorie und experimentellen Daten innerhalb der Fehlerbalken, mit einem sehr kleinen Wert von $\chi^2 = 1.49$ für alle 23 simultan angefitzten, reziproken Oberflächengitterstäbe, gibt es keine Zweifel an der Beschreibung der realen Struktur der Oberfläche, der sauberen, rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche.

7.1.2 Analyse der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe

Im Gegensatz zu den Oberflächengitterstäben, deren Analyse im vorangegangenen Abschnitt zur Struktur der sauberen, $c(4 \times 2)$ rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche geführt hat, enthalten die fundamentalen Gitterstäbe Informationen über Volumen und Oberfläche, vgl. Abbildung 4.7 bzw. Gleichung 4.24 [59]. Die Messung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe⁸ ermöglicht generell eine Kontrolle über die Struktur, die aus den Oberflächengitterstäben⁸ ermittelt wurde. Das Modell zur Simulation der fundamentalen Gitterstäbe

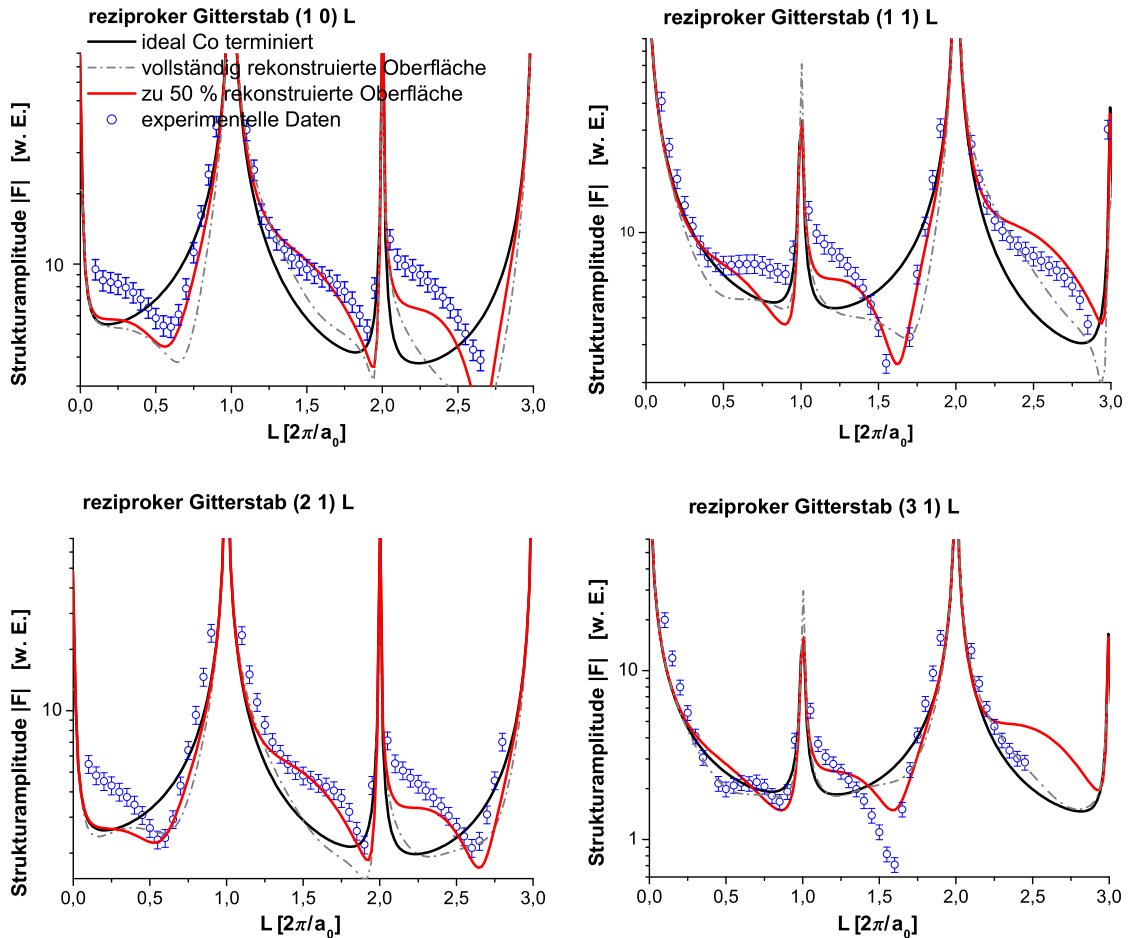


Abbildung 7.11: Fundamentale, reziproke Gitterstäbe der sauberen CoGa{100} Oberfläche, (L in reziproken Gittereinheiten angegeben $2\pi/a_0$) - weitere Beschreibung sieht Text.

besteht aus einem „halbunendlichen“ System. Als Startmodell dient eine ideale CoGa-Kristallstruktur mit einer, mehrere Lagen umfassenden, rekonstruierten Oberfläche, die in Kapitel 7.1.1 untersucht wurde. Abbildung 7.11 zeigt die experimentellen Daten und verschiedene Simulationen der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe. Die schwarze Kurve⁹ zeigt die Strukturamplitude einer sauberen, idealen, unrekonstruierten Oberfläche. Die graue

⁸(engl. crystal truncation rod)

⁹durchgezogene Linie

Kurve ¹⁰ zeigt die Strukturamplitude einer vollständig, $c(4 \times 2)$ rekonstruierten Oberfläche. Die rote Kurve ¹¹ zeigt eine zu 50 Prozent $c(4 \times 2)$ rekonstruierte Oberfläche. Die beiden letzteren Modelle werden im folgenden diskutiert:

Die vollständig, $c(4 \times 2)$ rekonstruierte Oberfläche zeigt keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Tabelle 7.3 zeigt, die verwendeten Parameter der besten Simulation. Dabei beschreiben Δx und Δy die laterale Verschiebung zwischen

Δz [Å]	Δx [Å]	Δy [Å]	Skalierung [w.E.]	χ^2
0.1470	-0.2325	0.3338	sf1 0.0267 sf2 0.6688	20.60

Tabelle 7.3: Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer zu 100 Prozent rekonstruierten Oberfläche.

Volumenstruktur und Oberfläche in Abhängigkeit einer ausgewählten Startposition. Δz bestimmt den Abstand, zwischen dem halbbunendlichen, volumenartigen Bereich und dem Oberflächenbereich, vgl. Abbildung 4.14. Darüber hinaus wurden zwei Skalierungsfaktoren (sf1 und sf2¹²) verwendet, da bereits die Intensität nahe der Bragg-Reflexe nicht mit einem Skalierungsfaktor angemessen simuliert werden kann.

Eine deutliche Verbesserung des Modells zeigt eine zu 50 Prozent rekonstruierte Oberfläche mit einem zu 50 Prozent unrekonstruierten Oberflächenbereich, in dem Relaxationen in den obersten drei Lagen zugelassen werden. Tabelle 7.4 zeigt, die verwendeten Parameter. Das

Δz [Å]	Δx [Å]	Δy [Å]	Skalierung [w.E.]	χ^2
0.1185	-0.2486	0.3120	sf1 0.0268 sf2 0.6514	10.38
Δz_{Co} [Å]	Δz_{Ga} [Å]	Δz_{Co} [Å]		
-0.0405	0.0495	0.2357		

Tabelle 7.4: Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer zu 50 Prozent rekonstruierten (Zeile 1 und 2) und 50 Prozent unrekonstruierten, relaxierten Oberfläche (Zeile 3 und 4).

Modell beschreibt alle wesentlichen Modulationen, die durch die experimentellen Daten gezeigt werden. Die Abnahme von χ^2 zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den

¹⁰gestrichelte Linie

¹¹durchgezogene Linie

¹²Der zweite Skalierungsfaktor skaliert den ersten Skalierungsfaktor (sf1) neu, daher wird im Fitprogramm sf1 mit sf2 multipliziert!

experimentellen Daten. Die Variation des rekonstruierten Oberflächenanteils bringt keine weitere Verbesserung.

Die Grenzfläche zwischen Volumen- und rekonstruiertem Oberflächenbereich ist in folgender Tabelle durch Angabe der Atompositionen genau beschrieben. Betrachtet wird eine Zelle mit einer Größe von $4a_0 \times 4a_0$. Die Abweichung der Atome in der Galliumlage (4. Lage) von

Co (5. Lage)			Ga (4. Lage, real)			Ga (4. Lage, ideal)		
x [Å]	y [Å]	z [Å]	x [Å]	y [Å]	z [Å]	x [Å]	y [Å]	z [Å]
0	0	-5.756	1.765	1.242	-4.499	1.439	1.439	-4.317
2.878	0	-5.756	4.478	1.256	-4.5	4.317	1.439	-4.317
5.756	0	-5.756	7.471	1.063	-4.454	7.195	1.439	-4.317
8.634	0	-5.756	10.198	1.038	-4.48	10.073	1.439	-4.317
0	2.878	-5.756	1.715	3.941	-4.454	1.439	4.317	-4.317
2.878	2.878	-5.756	4.442	3.916	-4.48	4.317	4.317	-4.317
5.756	2.878	-5.756	7.521	4.12	-4.499	7.195	4.317	-4.317
8.634	2.878	-5.756	10.234	4.134	-4.5	10.073	4.317	-4.317
0	5.756	-5.756	1.765	6.998	-4.499	1.439	7.195	-4.317
2.878	5.756	-5.756	4.478	7.012	-4.5	4.317	7.195	-4.317
5.756	5.756	-5.756	7.471	6.819	-4.454	7.195	7.195	-4.317
8.634	5.756	-5.756	10.198	6.794	-4.48	10.073	7.195	-4.317
0	8.634	-5.756	1.715	9.697	-4.454	1.439	10.073	-4.317
2.878	8.634	-5.756	4.442	9.672	-4.48	4.317	10.073	-4.317
5.756	8.634	-5.756	7.521	9.876	-4.499	7.195	10.073	-4.317
8.634	8.634	-5.756	10.234	9.89	-4.5	10.073	10.073	-4.317

Tabelle 7.5: Grenzfläche zwischen Volumen und rekonstruierter Oberfläche.

der idealen Position ist auf die nicht vollständige Besetzung der 3. Lage (Kobalt) zurückzuführen. Abbildung 7.12 zeigt den Unterschied zwischen idealen und realen Positionen. Bei der Analyse von reinen $\text{CoGa}\{100\}$ Oberflächen mit STM wurde mehrfach beobachtet, daß nur Teilbereiche rekonstruiert sind oder verschiedene Rekonstruktionen gleichzeitig auftreten [61]. Aufgrund von LEED Experimenten [61] liegt die Vermutung nahe, daß es gleichzeitig, verschiedene Rekonstruktionen¹³ oder unrekonstruierte Bereiche auf der Oberfläche geben kann. Der Grund dafür liegt in der Präparation der sauberen, $c(4 \times 2)$ rekonstruierten Oberfläche, die extrem sensibel von Anlaßtemperatur, Abkühlgeschwindigkeit und Dauer des Heizvorgangs ist.

Da im Rahmen der Röntgenbeugungsexperimente nicht gezielt nach Reflexen anderer Rekonstruktionen gesucht wurde und keine LEED oder STM Untersuchungen simultan durchgeführt werden konnten, schließen wir aus den Röntgenbeugungsexperimenten, daß die Oberfläche nur zu 50 % $c(4 \times 2)$ rekonstruiert war.

¹³ $c(4 \times 2)$ bzw. $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ Rekonstruktionen

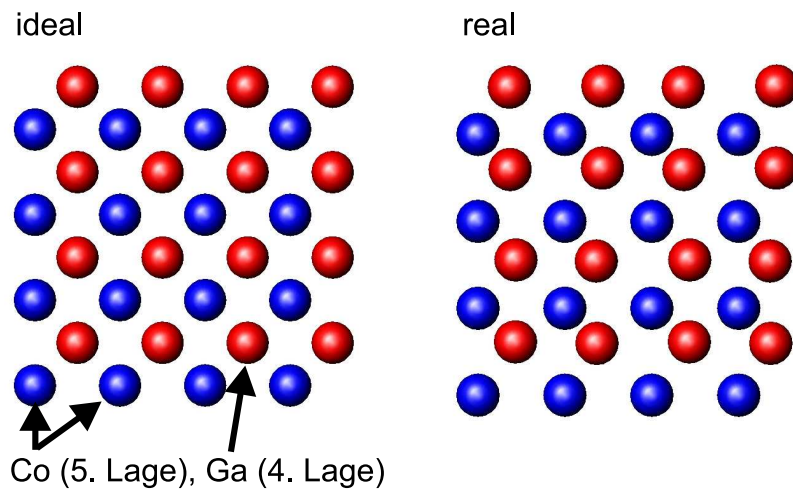


Abbildung 7.12: Grenzfläche zwischen Volumen- und Oberflächenstruktur. Die Werte in Tabelle 7.3 und 7.3 sind relative Angaben zu einer beliebig, gewählten Startkonfiguration.

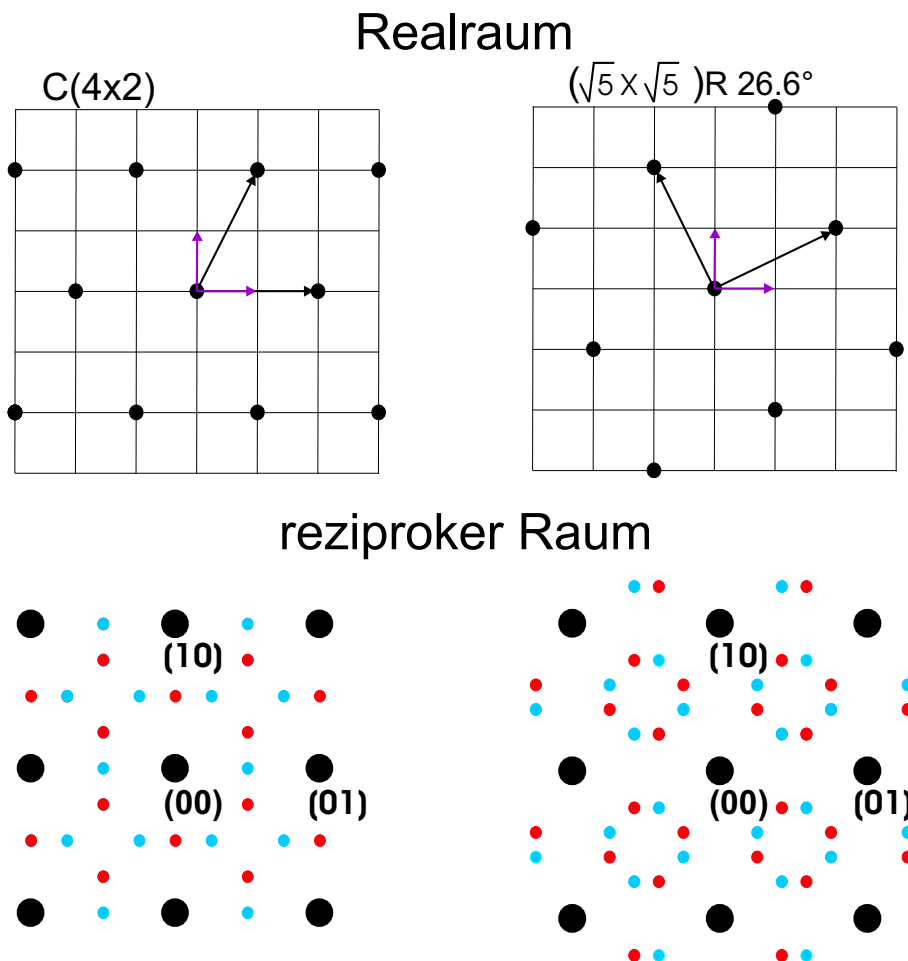


Abbildung 7.13: Rekonstruktionen der reinen CoGa{100} Oberfläche [61]

Für die Strukturanalyse der $c(4 \times 2)$ rekonstruierten Oberfläche in Abschnitt 7.1.1 ist dies jedoch nicht relevant, da die $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R 26.6^\circ$ Rekonstruktion keinen Einfluss auf die $c(4 \times 2)$ rekonstruierten Bereiche zeigt. Abbildung 7.13 zeigt, daß beide Rekonstruktionen zu unterschiedlichen Überstrukturstäben führen. Eine Simulation mit mehreren, verschiedenen rekonstruierten und unrekonstruierten Bereichen ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn der Anteil der unterschiedlich, rekonstruierten Bereiche experimentell ermittelt wird.

7.2 Grenzflächenstruktur von $\text{CoGa}\{100\}$ mit amorpher Oxidschicht

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen an der sauberen Oberfläche ist jetzt die Oberfläche mit einer ungeordneten, amorphen Galliumoxidschicht bedeckt. Die Oxidschicht wurde durch Oxidation der sauberen $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche erzeugt. Folgende Tabelle zeigt die bei der Oxidation verwendeten Parameter. Da die Oxidation von $\text{CoGa}\{100\}$ bereits

UHV Präparation	Sauerstoffdruck	Temperatur	Zeitdauer	Bedeckung
	p [Torr]	T [K]	Δt [s]	L [Langmuir]
$\text{CoGa}\{100\}$	$3.75 \cdot 10^{-7}$	300	480	180

Tabelle 7.6: Parameter bei der Oxidation einer $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche bei Raumtemperatur.

mit anderen experimentellen Methoden untersucht wurde, werden im folgenden Abschnitt einige der wichtigsten, aus der Literatur bekannten LEED, EELS und STM Ergebnisse kurz vorgestellt. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden Sie mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten SXRD-Experimenten 7.2.2 vergleichend analysiert.

7.2.1 Untersuchungen von amorphem Galliumoxid mit LEED, EELS und STM

Die Ergebnisse aus EELS Untersuchungen [36], [30] zeigen, daß zur Bildung von amorphem Galliumoxid auf $\text{CoGa}\{100\}$ eine Mindestexposition von ≥ 0.3 L Sauerstoff angeboten werden muß, damit amorphes Galliumoxid entstehen kann. Unterhalb dieser Grenze bleibt der an der Oberfläche gebundene Sauerstoff im chemisorbierten Zustand. Bei höheren Expositionen beobachtet man bei EELS Experimenten andere (für Galliumoxid typische) Verluststrukturen, da der Sauerstoff dann in die Matrix des amorphen Galliumoxids eingebaut wird [36].

Bei LEED Experimenten zeigt sich, daß mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche während der Oxidation bei Raumtemperatur ein Anstieg des diffusen Untergrundes zu beobachten ist. Das LEED Bild zeigt jedoch keine geordnete Überstruktur; vgl. Abschnitt 5.3 [36].

Folgende Aufnahme (Abbildung 7.14) mit einem Rastertunnelmikroskop zeigt eine amorphe Galliumoxidschicht, die durch eine Sauerstoffexposition von 25 L präpariert wurde [36][30].

Bei einer Sauerstoffexposition von 25 L erscheint die Oberfläche weitgehend von ungeordnetem Oxid bedeckt. Abbildung 7.14 zeigt Cluster von Galliumoxid mit einer Größe von etwa

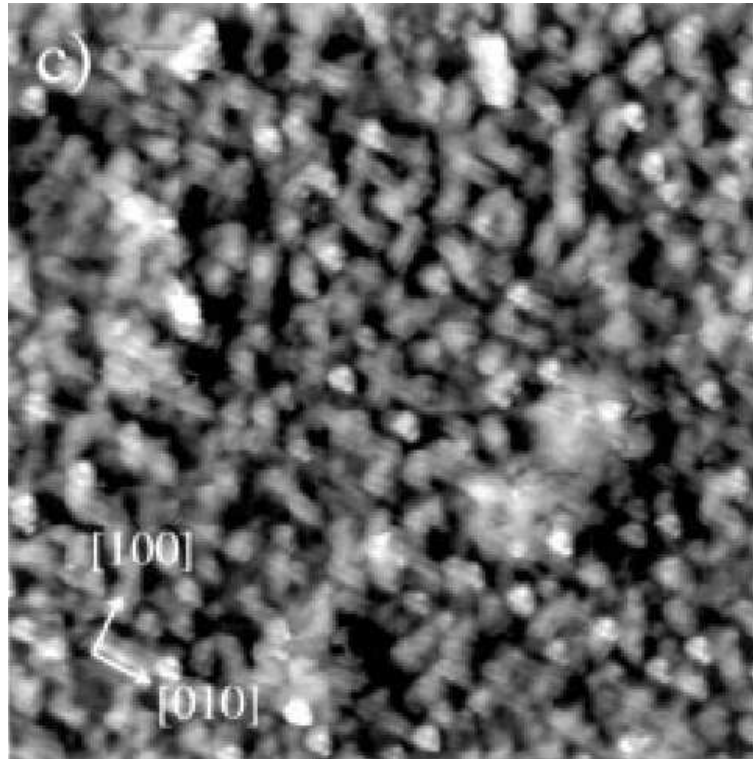


Abbildung 7.14: STM Bild nach Sauerstoffexposition von 25 L bei Raumtemperatur; Bildgröße $360 \text{ \AA} \times 360 \text{ \AA}$ [36].

10 bis 40 \AA (Anhang A), welche unregelmäßig auf der Oberfläche verteilt sind. Diese Art der Oxidbildung läßt auf eine sehr geringe Mobilität der chemisorbierten Sauerstoffmoleküle bzw. der dissoziierten Sauerstoffatome schließen. Eine Aussage über die Struktur der Grenzfläche zwischen Kristall und Oxid ist aus den STM Bildern nicht möglich. Ein Modell für die Struktur der Kristall-Oxid Grenzfläche erhält man aus der Analyse der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe in Abschnitt 7.2.2.

Aus Auger-Spektroskopie Experimenten wurde die Sättigungsexposition bestimmt, welche genau dann erreicht wird, wenn das sog. „peak-zu-Peak“ Verhältnis sich mit der Dauer der Oxidation nicht mehr ändert (Abbildung 5.7). Das „Peak-zu-Peak“ Verhältnis ist das Verhältnis des Auger-Signals zwischen dem stärksten Sauerstoff- und Kobaltpeak bei 502 bzw. 775 eV Abbildung 5.2.

7.2.2 Messung von fundamentalen, reziproken Gitterstäben

Zur Untersuchung der Grenzfläche wurden die Intensitäten von vier reziproken Gitterstäben gemessen und simuliert. Die Messung der Intensität entlang der reziproken Gitterstäbe erlaubt eine Analyse der Struktur an der Grenzfläche von Kristall und Oxid. Das ungeordnete Oxid trägt nicht zur Intensität auf den reziproken Gitterstäben bei, sondern streut in alle Raumrichtungen und erzeugt dadurch einen diffusen Untergrund. Der Einfluß der ungeordneten Oxidschicht auf die reziproken Gitterstäbe ist daher von indirekter Art, da das Oxid die obersten Lagen des CoGa Kristalls beeinflusst.

Dadurch, daß die ursprünglich, auf atomarer Skala, glatte Oberfläche durch Oxidbildung bzw. Oxidbedeckung aufgeraut wird, ändert sich die Intensität auf den reziproken Gitterstäben besonders dort, wo die Oberflächensensitivität am größten ist. Das Modell für

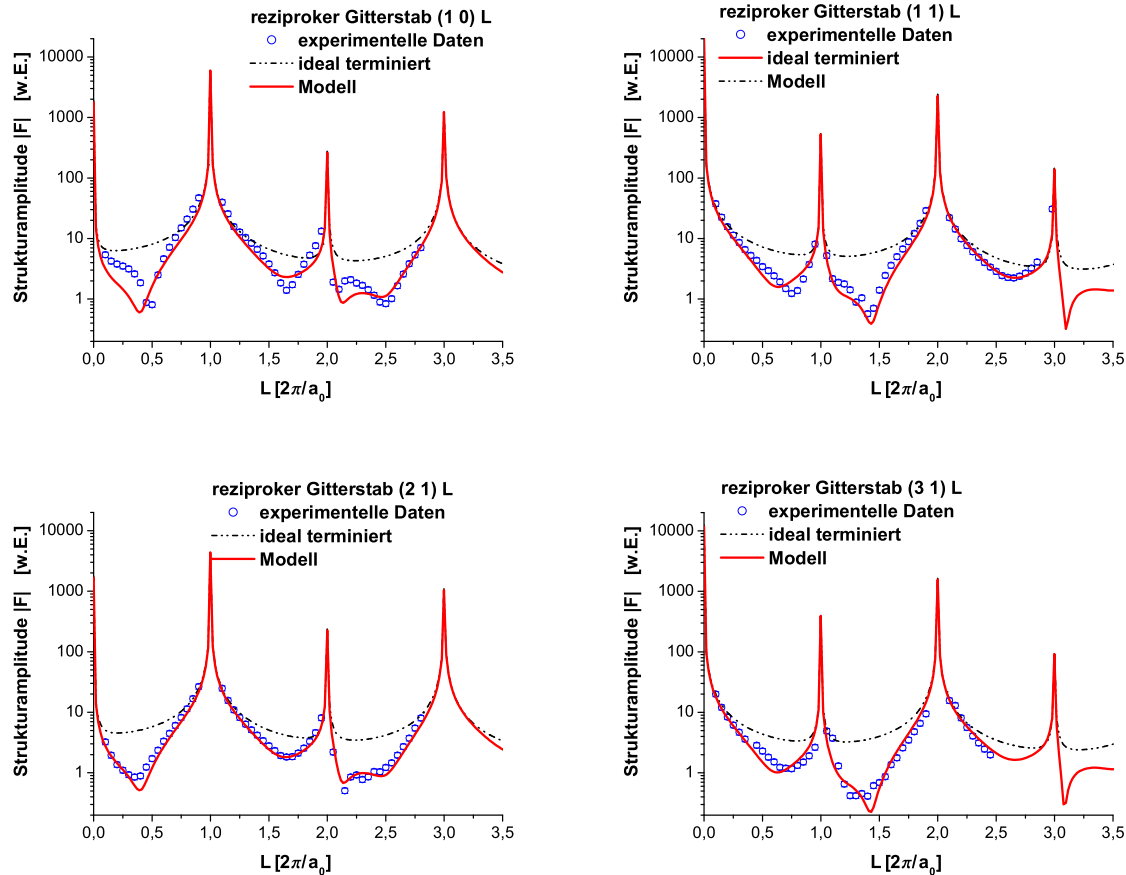


Abbildung 7.15: Vier reziproke Gitterstäbe nach Oxidation bei Raumtemperatur - Theorie und Experiment

die Grenzflächenstruktur wurde aus einer simultanen Anpassung von vier fundamentalen, reziproken Gitterstäben ermittelt, siehe Abbildung 7.15. Reziproke Gitterstäbe, die ausschließlich von der Oberfläche abhängig sind, sind aufgrund der ungeordneten, amorphen Struktur der Oxidschicht nicht vorhanden. Abbildung 7.15 zeigt folgende Simulationsergeb-

nisse:

Das Modell (rote Linie ¹⁴) enthält sieben Parameter (Tabelle 7.7). Zum Vergleich mit den experimentellen Daten sind außerdem die berechneten Gitterstäbe einer idealen Oberfläche eingezeichnet (schwarze Linie ¹⁵). Der große Unterschied zum Modell (log. Skala) zeigt die

	Besetzung [%]	Δz [Å]	Skalierung [w.E.]	χ^2
Ga	4.9	0.0011	0.4618	8.47
Co	46.1	-0.1191		
Ga	73.3	0.0095		

Tabelle 7.7: Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer CoGa{100} Oberfläche mit einer amorphen Galliumoxidschicht.

hohe Sensitivität der reziproken Gitterstäbe bezüglich Änderungen an der Oberfläche. Drei Parameter in Tabelle 7.7 beschreiben Besetzungswahrscheinlichkeiten, drei weitere Parameter beschreiben Relaxationen der Atome in den obersten drei, an das Oxid angrenzende Atomlagen. Außerdem wurde ein Skalierungsfaktor verwendet. χ^2 ist ein Maß für die Qualität des angefitzten Modells, vgl. Gleichung 4.37.

Abbildung 7.16 zeigt eine statistische Zusammensetzung der Lagen an der Grenzfläche ¹⁶. Das ungeordnete Oxid dringt unterschiedlich tief in die Oberfläche ein und bildet auf lokaler

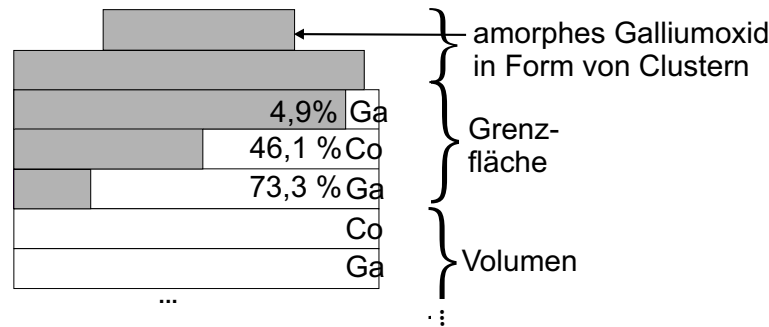


Abbildung 7.16: Statistische Zusammensetzung der atomaren Lagen an der Grenzfläche zum amorphen Galliumoxid nach Oxidation bei Raumtemperatur.

Skala Oxidcluster; vgl. Abschnitt 7.2.1. Das Ergebnis ist die statistische Zusammensetzung der Grenzfläche, sowie deren Relaxionsverhalten.

Ob eine vollständige Bedeckung der Oberfläche vorliegt, wird anhand von Überstrukturreflexen der reinen Oberfläche untersucht. Eine vollständige Bedeckung zerstört die Rekonstruktion der reinen Oberfläche und damit verschwinden auch die Überstrukturreflexe.

¹⁴durchgezogene Linie

¹⁵gestrichelte Linie

¹⁶Es handelt in dieser Abbildung sich nicht um die Struktur der Oberfläche, sondern um eine statistische Beschreibung der Besetzung von Atomen in verschiedenen Lagen.

Abbildung 7.17 zeigt zwei Messungen an einem Überstrukturefflex vor und nach der Oxidation bei Raumtemperatur. Da der Peak noch nicht vollständig verschwunden ist, scheint ein Teil der Oberfläche auch nach einer Sauerstoffexposition von 180 L noch nicht mit Oxid bedeckt zu sein. Der Vergleich der integrierten Intensitäten vor und nach der Oxidation,

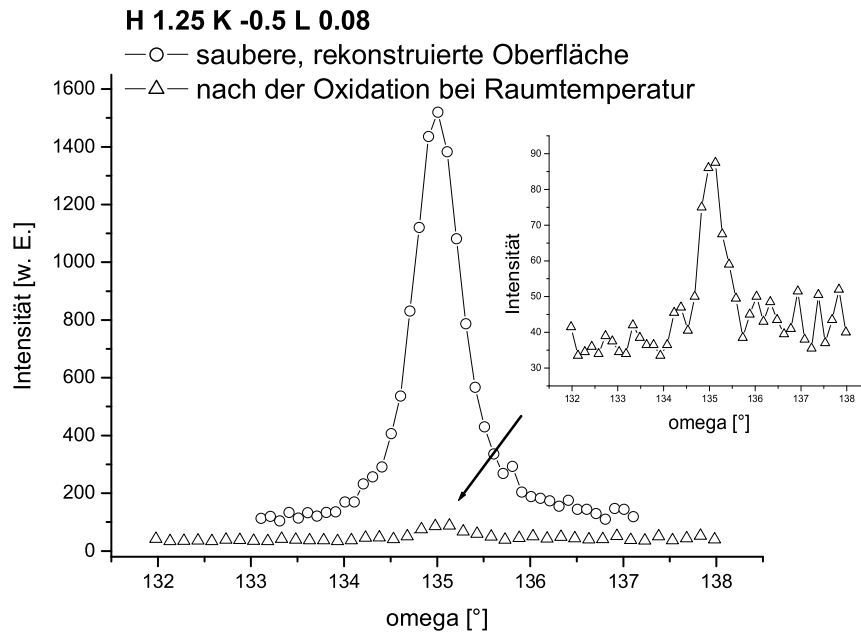


Abbildung 7.17: Überstrukturefflex vor und nach der Oxidation bei Raumtemperatur

zeigt folgendes Intensitätsverhältnis:

$$\frac{I_{\text{Rekonstruktion+Oxid}}}{I_{\text{Rekonstruktion}}} = 3.35\% \quad . \quad (7.1)$$

Dieser Einfluß wurde bei der statistischen Beschreibung der Lagen an der Grenzfläche in Abbildung 7.15 und Abbildung 7.16 berücksichtigt.

Die Bildung von amorphem Oxid deutet in der Regel auf eine geringe Mobilität der dissoziierten Sauerstoffatome hin. Da die Mobilität stark von der Temperatur abhängig ist, ist dieser Einfluß auf den Mechanismus des Oxidwachstums sehr bedeutend; vgl. Kapitel 7.3

Ein anderer Aspekt, der im Rahmen der Grenzflächenanalyse untersucht wurde ist die Terminierung der Grenzfläche durch den Kristall. In Abbildung 7.16 ist die oberste Lage zu 4.9 Prozent mit Gallium Atomen besetzt. Dies scheint ein Widerspruch zu der in Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Struktur der sauberen Oberfläche zu sein, dort wird eine mit 0.25 ML Kobalt terminierte Oberfläche beschrieben.

Aufgrund der Tatsache, daß die Atomformfaktoren von Kobalt und Gallium sehr ähnlich sind ist eine Unterscheidung zwischen Kobalt und Gallium Terminierung nicht trivial [51].

Tatsächlich ist es möglich, sowohl mit einem Kobalt, als auch mit einem Gallium terminierten Grenzflächenmodell die reziproken Gitterstäbe zu beschreiben. Tabelle 7.8 zeigt die

	Besetzung [%]	Δz [Å]	Skalierung [w.E.]	χ^2
Co	6.6	-0.0734	0.4372	9.53
Ga	33.1	0.0236		
Co	69.9	0.1729		

Tabelle 7.8: Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer CoGa{100} Oberfläche mit einer amorphen Galliumoxidschicht.

Parameter eines Modells mit Kobalt Terminierung. Da die χ^2 -Werte keine große Differenz zeigen (Tab. 7.7 und 7.8), wurde in Abbildung 7.15 nur das Gallium terminierte Modell dargestellt.

Fazit: Die Oberfläche ist nach 180 L Sauerstoffexposition noch nicht vollständig mit ungeordnetem Galliumoxid bedeckt. Die Struktur der Oberfläche aus STM Untersuchungen und die Aufrauung der Grenzfläche zeigen ein lokales Wachstum von unterschiedlich großen, unregelmäßig angeordneten Oxidclustern.

Die ungeordnete Oxidschicht wird in der Literatur häufig als amorphe Oxidschicht beschrieben [36][30]. In Kapitel 8.2.1 zeigen wir, daß durch Anlassen der Probe das ungeordnete Galliumoxid ordnet und dabei anisotrope Oxidinseln gebildet werden.

7.3 Struktur der geordneten Galliumoxidschicht auf CoGa{100}

Die Oxidation der sauberen CoGa{100} Oberfläche führt bei geeigneten Bedingungen (Tabelle 7.9) zur Bildung einer ultradünnen, geordneten Oxidschicht. Aus LEED- (Abschnitt

UHV Präparation	Sauerstoffdruck	Temperatur	Zeitdauer	Bedeckung
	p [Torr]	T [K]	Δt [s]	L [Langmuir]
CoGa{100}	$3.75 \cdot 10^{-7}$	720	480	180

Tabelle 7.9: Parameter bei der Oxidation einer CoGa{100} Oberfläche bei 720 K.

5.3.2) und He-Beugungsexperimenten [51] ist bekannt, daß die saubere CoGa{100} Oberfläche bei einer Temperatur von 700 K keine Rekonstruktion zeigt. Dies ist für den Prozeß des Oxidwachstums von großer Bedeutung, da bei höheren Temperaturen Oxidwachstum bevorzugt an Stufenkanten und Defekten beobachtet wurde [61]. Die Energie der dissoziierten Sauerstoffatome bzw. Moleküle reicht bei höheren Temperaturen aus, um zu einer Stufe zu diffundieren vgl. Abschnitt 2.1 bzw. [15]. Die Nukleation auf den freien Bereichen von Terrassen ändert sich mit höheren Sauerstoffpartialdrücken, da dann auch auf freien Oberflächenbereichen verstärkt Nukleation bzw. Oxidbildung beobachtet wird [61]. Neben der Struktur der Oberfläche spielt die Temperatur den entscheidenden Einfluß hinsichtlich der Mobilität der adsorbierten Sauerstoffatome auf der Oberfläche und entscheidet über den Nukleations- bzw. Oxidwachstumsprozeß.

Analog zur sauberen Oberfläche wird die Struktur des geordneten Oxides aus den Überstrukturstäben bestimmt. In Kapitel 7.3.3 werden die Ergebnisse mit STM und He-Beugungsexperimenten vergleichend analysiert.

7.3.1 Experimentelle Ergebnisse von Messungen an Oberflächen-gitterstäben.

Die Galliumoxidschicht, die unter obigen Bedingungen entsteht, zeigt eine epitaktische Relation zum Substrat. LEED Bilder (Abschnitt 5.3.3) zeigen eine $p(2 \times 1)$ Überstruktur zwischen Reflexen von Substrat (CoGa Kristall) und Oxidschicht. Den Grund dafür zeigt ein Vergleich der Volumenstruktur von CoGa und β -Ga₂O₃ in Tabelle 7.10. Die Gitterparame-

CoGa	$\beta - Ga_2O_3$
$a_0 = 2.878 \text{ \AA}$	$c = 3.0371 \text{ \AA}$
	$b = 5.7981 \text{ \AA}$
	$a = 12.214 \text{ \AA}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 103.83^\circ$

Tabelle 7.10: CoGa und $\beta - Ga_2O_3$ Einheitszellen im Vergleich [4].

ter b und c im Vergleich zu a_0 bzw. $2 a_0$ zeigen folgende Werte für die Gitterfehlانpassung¹⁷:

$$\frac{\Delta c}{a_0} = \frac{c - a_0}{a_0} = 5.53\%$$

$$\frac{\Delta b}{2 a_0} = \frac{b - 2 a_0}{2 a_0} = 0.73\%$$

Die gute laterale Übereinstimmung zwischen $\beta - Ga_2O_3$ und zwei CoGa Einheitszellen zeigt, daß sich β -Galliumoxid gut für epitaktische Oxidbildung auf CoGa{100} eignet. Auch bei anderen Materialsystemen zeigen ultradünne Schichten wie z.B. Aluminiumoxid auf NiAl{100} ein epitaktisches Verhalten [64].

Beim Wachstum dickerer Schichten kommt es meist nach einer kritischen Schichtdicke zum Abbau der Verspannungen durch Versetzungen oder einen Wechsel von 2D Lage für Lage Wachstum zu 3D Inselwachstum [16].

LEED Aufnahmen mit $p(2 \times 1)$ Überstruktur (Abb. 5.15) bestätigen diesen Zusammenhang zwischen der inplane Struktur von ultradünnem Galliumoxid und CoGa Kristall.

Abbildung 7.18 zeigt unterschiedliche Domänen, die bei der Bildung einer monoklinen Oxidstruktur auf der Oberfläche entstehen können. Die Struktur der Oberfläche wurde durch die Simulation von 17 unabhängigen, reziproken Oberflächengitterstäben bestimmt. Als Ausgangsmodell wurde eine Einheitszelle von $\beta - Ga_2O_3$ verwendet, vgl. Abb. 3.4,[37], [4], [36],[61]. Abbildung 7.19 zeigt eine Seitenansicht von mehreren Einheitszellen $\beta - Ga_2O_3$. Die Ga-Atome (rot) sind oktaedrisch bzw. tetraedrisch von Sauerstoffionen (blau) umgeben. Bei der Simulation der Oberflächengitterstäbe starten wir mit einer Einheitszelle der Galliumoxidvolumenstruktur¹⁸ als Ausgangsmodell [31]. Als bestes Simulationsergebnis sind in Abbildung 7.20 exemplarisch zwei Oberflächengitterstäbe dargestellt.

Die roten Kurven zeigen, daß eine Oxidschicht, wie in [31] vorgeschlagen nicht die Oxidstruktur beschreiben! Im folgenden zerlegen wir die Volumeneinheitszelle von $\beta - Ga_2O_3$ in

¹⁷engl. misfit

¹⁸ $\beta - Ga_2O_3$ -Einheitszelle

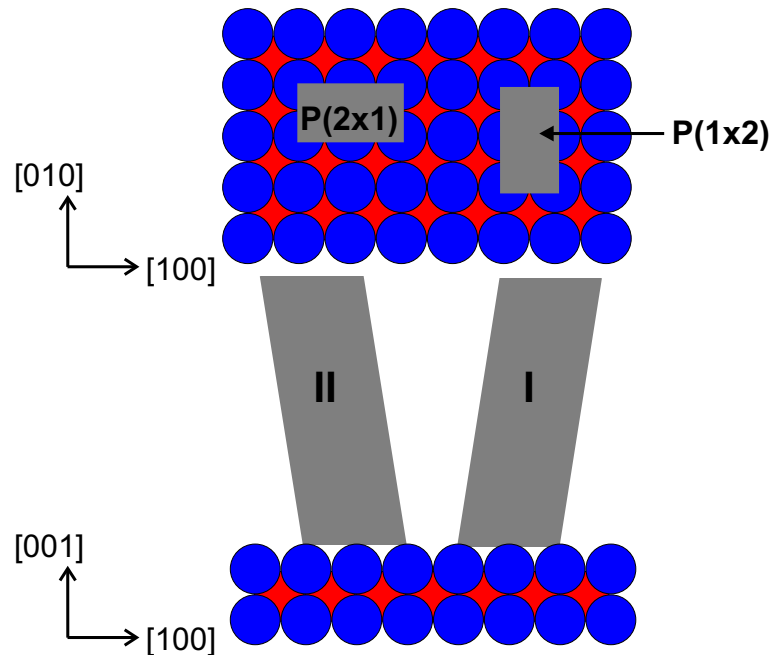


Abbildung 7.18: Die epitaktische Oxidschicht kann eine $p(2 \times 1)$ oder $p(1 \times 2)$ Überstruktur bilden. Für jede $p(2 \times 1)$ bzw. $p(1 \times 2)$ Domäne gibt es aufgrund der monoklinen Struktur des Oxides zwei Orientierungen.

Lagen¹⁹ und betrachten dünnere Modellschichten. Aus Abbildung 7.20 bzw. Tabelle 7.12 erkennt man, daß sich die Simulation verbessert; gute Übereinstimmung werden bei einer Schichtdicke von etwa fünf Lagen beobachtet, Abbildung 7.20.

Bei der Auswahl einer Modellschicht aus der Volumenstruktur gibt es verschiedene Möglichkeiten bezüglich der Terminierung des Modells an der Oberfläche und der Grenzfläche zum CoGa Kristall. Die Terminierung (Ga-Lage, O-Lage oder gemischte Ga-O-Lage) spielt eine wichtige Rolle. Kombiniert mit der Relaxation in z-Richtung zeigt sich eine hohe Empfindlichkeit für die Dicke der Oxidschicht.

Um die Oxidschicht mit dem Kristall zu verbinden wurde das Modell mit fünf Lagen zusätzlich mit Ga-Atomen an der Grenzfläche der zum Kristall zugewandten Seite erweitert (Abbildung 7.22). Das Ergebnis zeigen die beiden grünen Linien in Abb. 7.20. Die Qualität der Übereinstimmung wird durch χ^2 in Tabelle 7.12 angegeben. Bei großen Abweichungen ist der nicht normierte Wert $(N - P) * \chi^2$ ein guter Vergleichsmaßstab (vgl. Gleichung 4.37).

Das bisher gefundene Arbeitsmodell, bestehend aus einer Schicht von fünf Lagen und Ga Atomen unterscheidet sich unwesentlich von einem Modell, das Kobalt Atome an der Grenzfläche besitzt. Der Grund dafür liegt am geringen Streukontrast von Kobalt und Gallium aufgrund der nahezu gleichen Atomformfaktoren (f_{Co} , f_{Ga}).

¹⁹Atome, die in z-Richtung (kubisches Koordinatensystem) in einem Intervall von 0.1\AA liegen werden einer Lage zugeordnet. Eine Volumeneinheit zelle besteht demnach aus zehn Lagen.

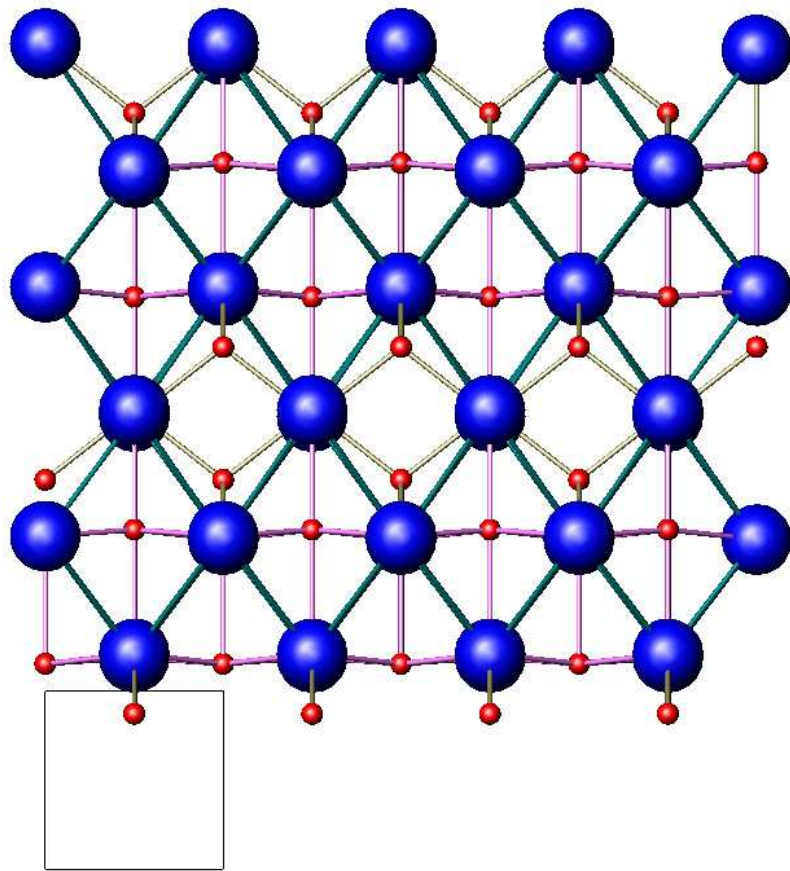


Abbildung 7.19: β - Ga_2O_3 mehrere Einheitszellen in Seitenansicht. Zum Vergleich ein Quadrat mit der Größe einer CoGa Einheitszelle; blau - Sauerstoffionen (O^{2-}), rot - Galliumionen (Ga^{3+}). Gleiche Abstände sind durch Verbindungslinien gleicher Farbe dargestellt.

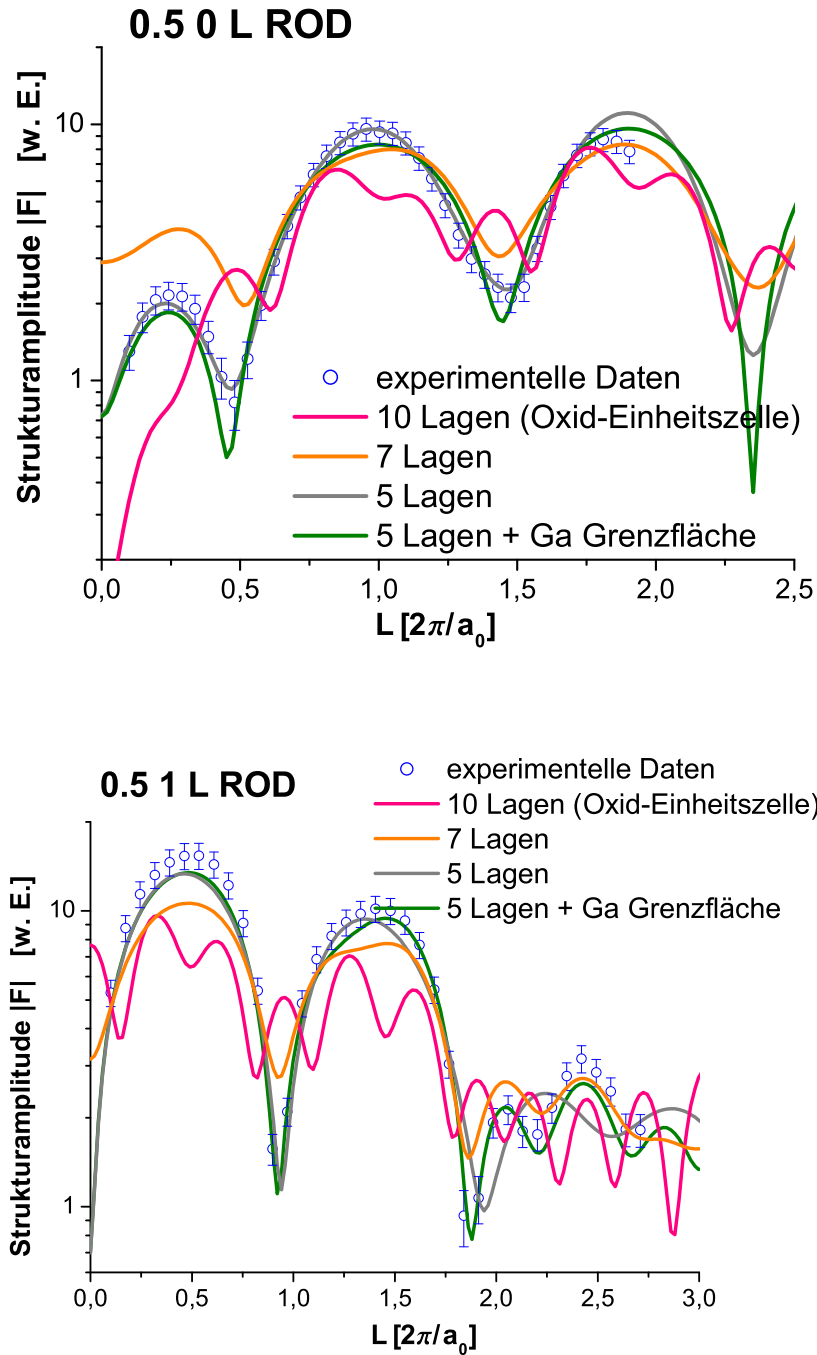


Abbildung 7.20: Zwei reziproke Überstrukturgitterstäbe im Vergleich mit Modellen unterschiedlicher Oxiddicke (mit Relaxationen senkrecht zur Oberfläche).

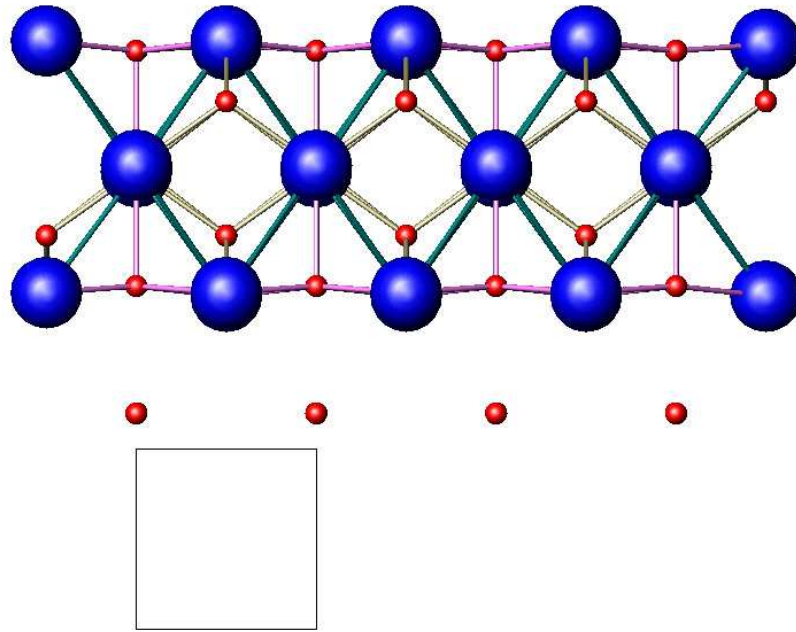


Abbildung 7.21: Modell einer Oxidschicht (unrelaxiert) mit fünf Lagen zuzüglich einer Galliumlage. Das Quadrat dient als Maßstab, es besitzt die Größe einer CoGa Einheitszelle ($a_0 = 2.878\text{\AA}$).

Der nächste Schritt in der Simulation besteht darin laterale Verschiebungen der Atome in der Struktur zu berücksichtigen. Aufgrund der kleinen Gitterfehlanspassung und den Ergebnissen aus LEED Untersuchungen erwarten wir sehr kleine, laterale Auslenkungen gegenüber der monoklinen Ausgangsstruktur. Allerdings ist zu beachten, daß Relaxationen in vertikaler Richtung auch horizontale Atomverschiebungen induzieren.

Unter Berücksichtigung der lateralen Atomverschiebungen erhalten wir folgendes Simulationsergebnis, Abbildung 7.22 und Tabelle 7.11.

Die untersuchten Modelle wurden jeweils mit rein monokliner Volumenstruktur als auch mit Relaxationen senkrecht zur Oberfläche untersucht (Tabelle 7.12). Tabelle 7.12 zeigt die Fit-ergebnisse von allen 17 simultan angefitzten Überstrukturgitterstäben in Abhängigkeit von χ^2 . Die Abbildungen 7.23 bis 7.24 zeigen 17 alle Überstrukturgitterstäbe der geordneten Oxidschicht. Das Modell ist in Abbildung 7.22 dargestellt.

Dabei spielt die zusätzliche Lage aus Gallium bzw. Kobalt Atomen eine wichtige Rolle, um die Überstrukturgitterstäbe richtig richtig anpassen zu können. Die Galliumatome mit oktaedrischer Koordination zeigen größere Relaxationen als Galliumatome mit tetraedrischer Koordination. Das Modell zeigt, daß die ultra-dünne Oxidschicht deutliche Abweichungen von der monoklinen Struktur der $\beta - Ga_2O_3$ Einheitszelle zeigt, die im Rahmen von Relaxationen bzw. atomaren Verschiebungen aufgrund der Ober- und Grenzfläche erklärt werden können.

Fazit: Die hier präparierte, geordnete Oxidschicht hat eine Dicke von etwa 6.6\AA und ist

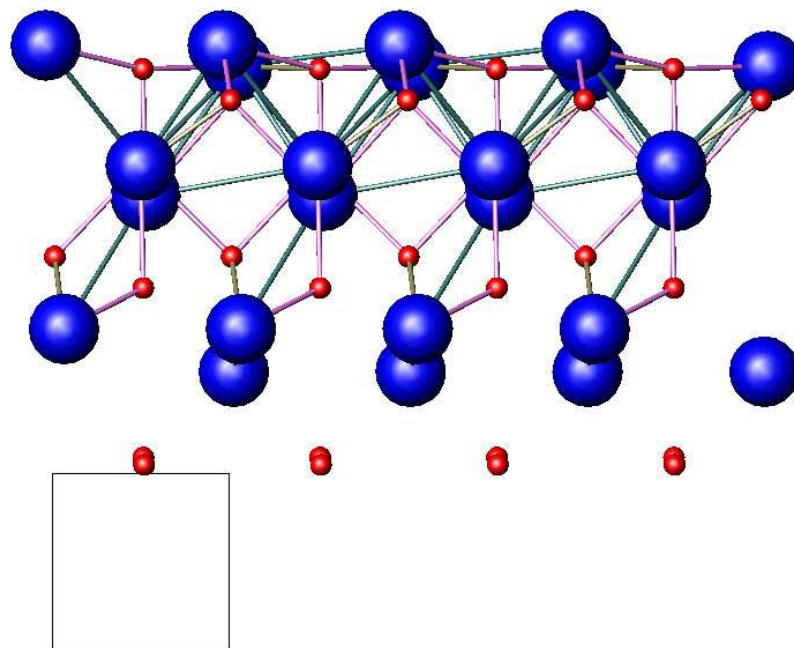


Abbildung 7.22: Modell der geordneten Galliumoxidschicht auf CoGa{100}. Große Kugel entsprechen Sauerstoffionen (blau), kleine rote Kugel sind Galliumionen, wobei die Galliumlage an der Grenzfläche aus ungeladenen Atome besteht!

Element	$x [2a_0]$	$y [a_0]$	$z [a_0]$	Skalierung [w.E.]
<i>Ga</i>	0.0048	0.0149	0.8378	0.1455
<i>Ga</i>	0.4882	0.0189	0.7977	
<i>O</i>	0.2787	0.5264	1.3222	
<i>O</i>	0.7506	-0.4333	1.5630	
<i>Ga</i>	0.5014	0.0147	1.7944	
<i>Ga</i>	0.0019	-0.485	1.9712	
<i>O</i>	-0.0294	-0.0277	2.3129	
<i>O</i>	0.4889	0.0	2.4837	
<i>Ga</i>	0.4955	0.5102	2.8531	
<i>Ga</i>	-0.0051	0.01170	3.0287	
<i>O</i>	-0.2204	0.5453	3.0444	
<i>O</i>	0.1908	-0.5360	3.1616	

Tabelle 7.11: Koordinaten der ultradünnen Galliumoxidzelle auf CoGa{100} in Einheiten von a_0 bzw. $2a_0$.

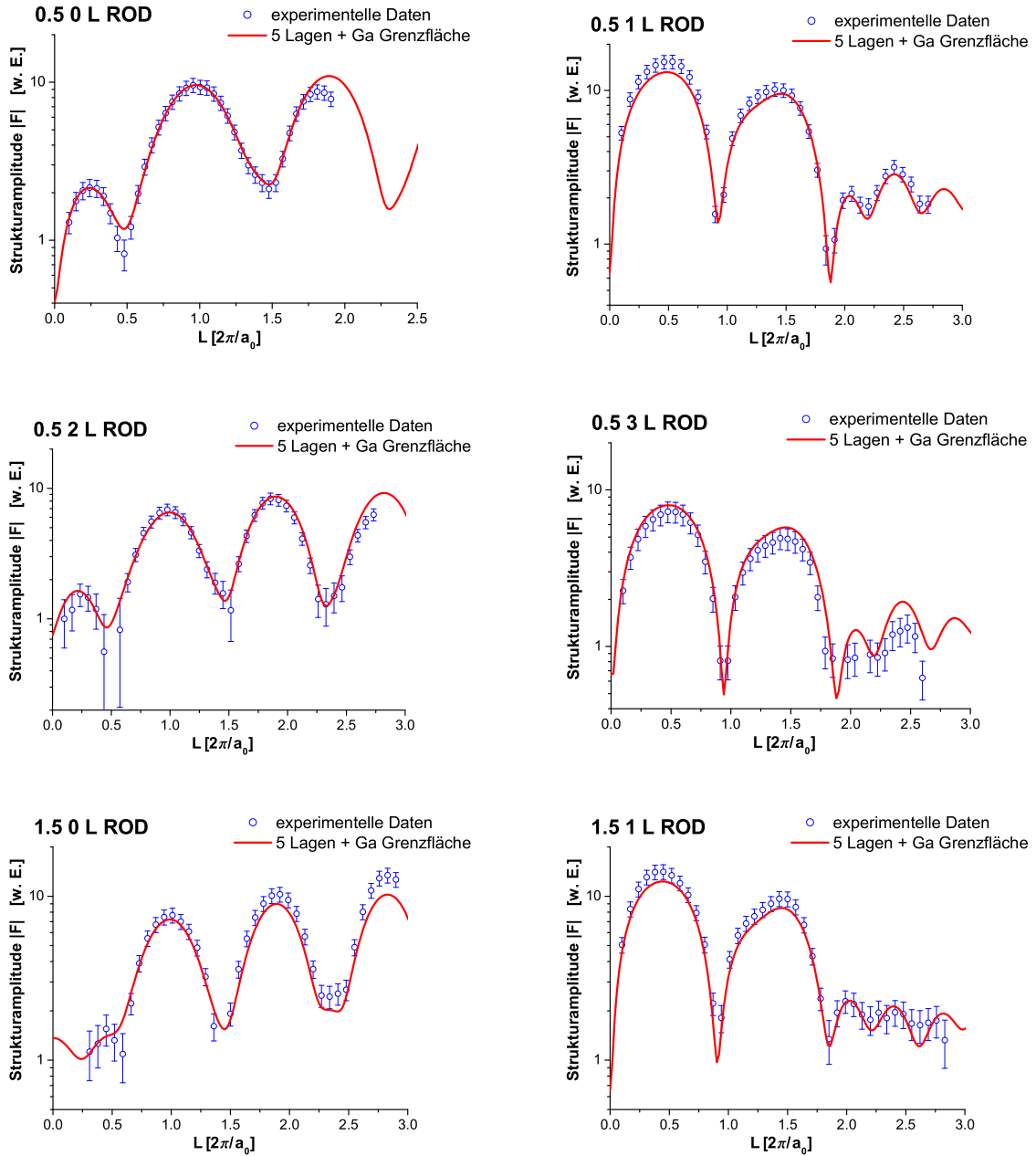


Abbildung 7.23: Überstrukturgitterstäbe der geordneten Oxidschicht (1)

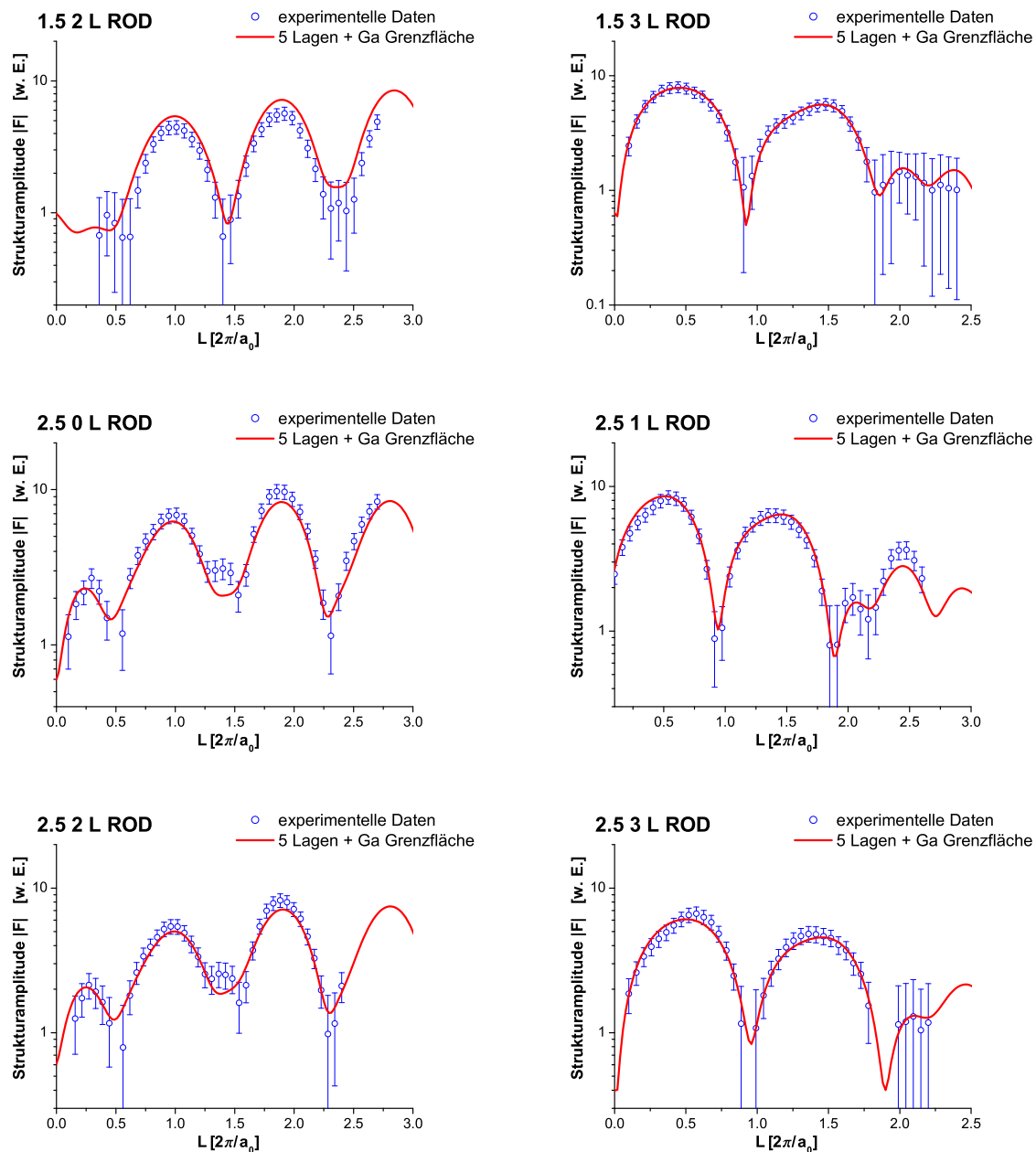


Abbildung 7.24: Überstrukturgritterstäbe der geordneten Oxidschicht (2)

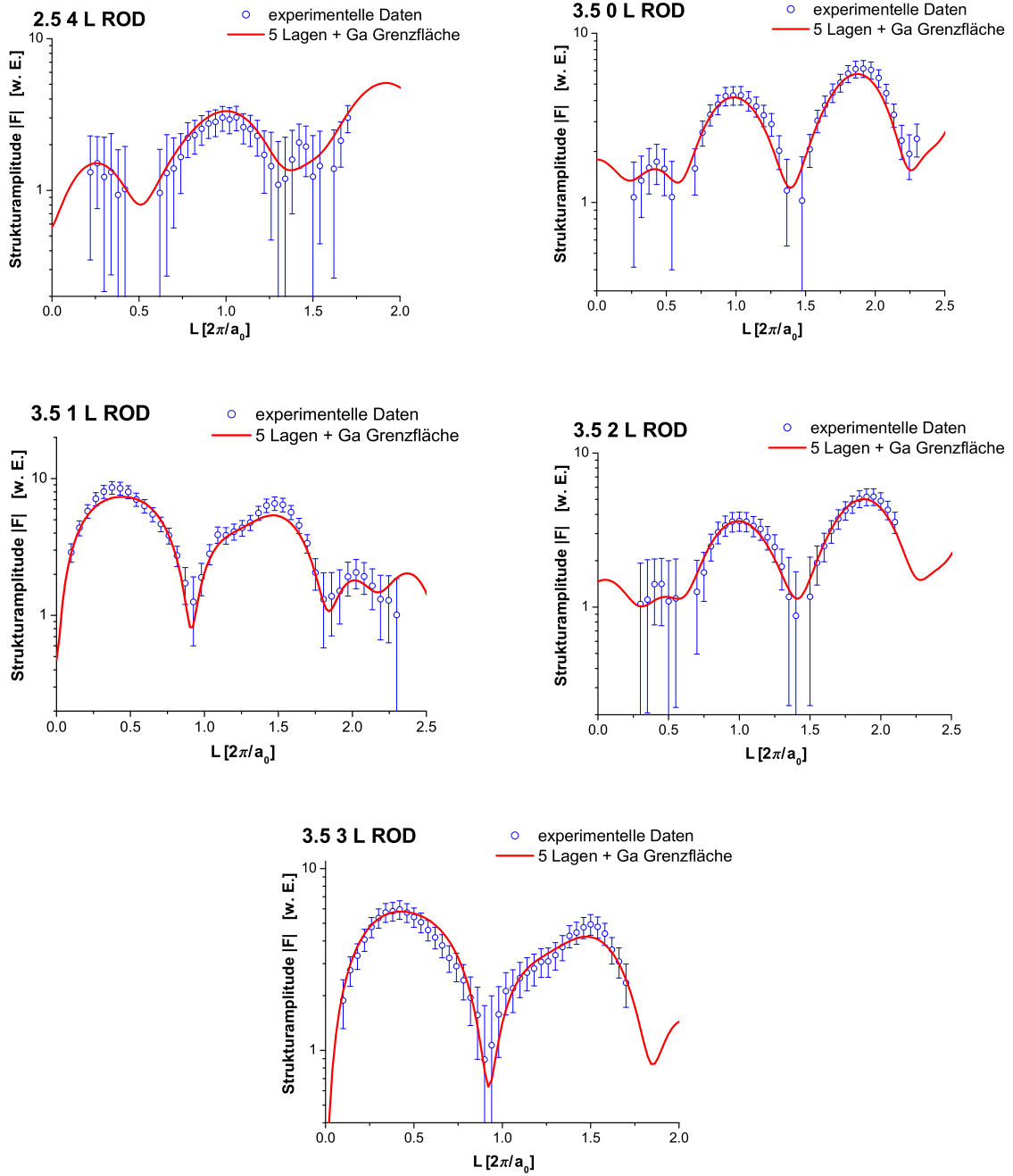


Abbildung 7.25: Überstrukturgitterstäbe der geordneten Oxidschicht (3)

Anzahl Lagen	$(N - P)\chi^2$	$(N - P)\chi^2$	χ^2
Relaxationen in z	ohne	mit	mit
10 Lagen (Einheitszelle)	9982.8	6627.5	10.54
7 Lagen	6639.2	2877.9	4.43
5 Lagen+Ga	6142.3	1037.2	1.59
5 Lagen+Co	6144.3	1038.6	1.63
5 Lagen	7638.3	1434.7	2.21

Tabelle 7.12: Modelle unterschiedlicher $\beta - Ga_2O_3$ -artiger Oxiddicke im Vergleich mit dem Experiment, mit und ohne Relaxationen.

somit deutlich dünner als eine volumenartige Galliumoxideinheitszelle (12.2 Å).

7.3.2 Experimentelle Ergebnisse von Messungen an fundamentalen Gitterstäben

Analog zur Untersuchung der fundamentalen Gitterstäbe an der sauberen Oberfläche, gibt uns die Analyse der fundamentalen Gitterstäbe Informationen über die Grenzfläche zwischen Kristall und ultradünner Galliumoxidschicht.

Abbildung 7.26 zeigt die fundamentalen, reziproken Gitterstäbe eines $\text{CoGa}\{100\}$ Kristalls mit geordneter Oxidstruktur. Zum Vergleich mit den gemessenen, reziproken Gitterstäben

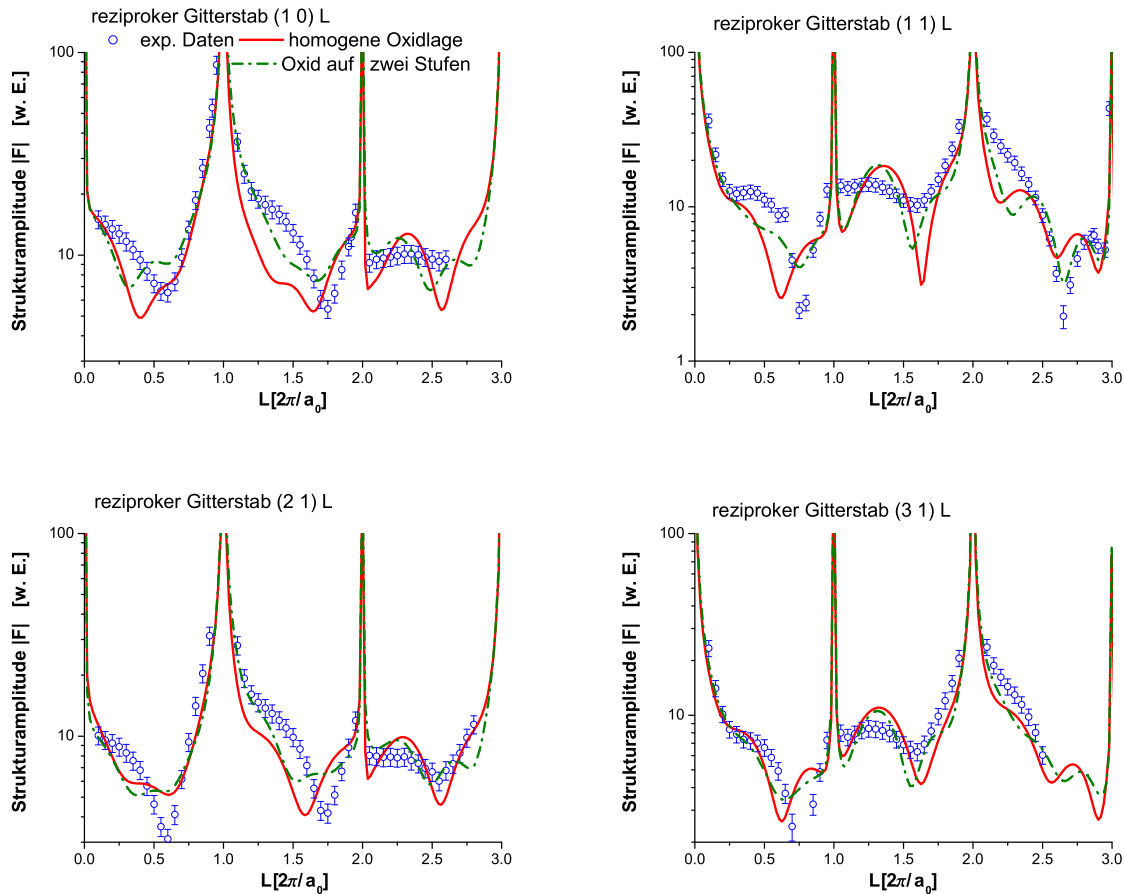


Abbildung 7.26: Fundamentale, reziproke Gitterstäbe nach Oxidation bei 720 K Raumtemperatur - Theorie und Experiment

sind zwei verschiedene Modelle eingezeichnet. Die rote, durchgezogene Linie zeigt ein Modell, das aus einer homogenen Galliumoxidschicht auf einer $\text{CoGa}\{100\}$ Probe besteht. Tabelle 7.13 zeigt die bei den Simulationen der roten Kurve²⁰ verwendeten Parameter. Der Abstand, der ultradünne Oxidschicht von der ersten volumenartigen Lage (Kobaltlage) beträgt etwa 0.58\AA ²¹ und ist damit etwas größer als der Abstand zwischen Kobalt und Galliumlagen im

²⁰durchgezogene Linie

²¹Man beachte die Lage der 1. Galliumatomelage in der Galliumoxidschicht 7.11.

Δz [Å]	Δx [Å]	Δy [Å]	Skalierung [w.E.]	χ^2
-0.6746	0.2471	-0.1583	0.2323	11.1

Tabelle 7.13: Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer vollständig, oxidbedeckten Oberfläche. Laterale und vertikale Verschiebungen zwischen Oxidschicht und Substrat.

Volumen.

Die laterale Verschiebung der Oxidschicht läßt sich an der Position der Gallium Atome an der Grenzfläche analysieren. Folgende Tabelle zeigt den Vergleich zwischen Galliumatomen in Volumenposition und Galliumatomen an der Kristall-Oxid Grenzfläche. Das zweite

Element	x [$2a_0$]	y [a_0]	z [a_0]
Ga (ideal)	0.0	0.0	0.5
Ga (ideal)	0.5	0.0	0.5
Ga (Grenzfläche)	0.0478	-0.0401	0.6034
Ga (Grenzfläche)	0.5312	-0.0361	0.05633

Tabelle 7.14: Galliumatome an der Grenzfläche zwischen Kristall und Oxid.

Modell (grüne, punkt-strich Kurve) beschreibt eine Oberfläche, die aus Galliumoxid auf zwei unterschiedlichen Stufen besteht. Die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert sich dadurch nicht wesentlich und wird daher nicht weiter diskutiert. Es zeigt jedoch, daß ein Modell mit Stufen signifikanten Einfluß auf die fundamentalen Gitterstäbe zeigt.

Ein weiterer signifikanter Einfluß auf die fundamentalen Gitterstäbe ist die Bedeckung der Oberfläche mit Oxid, da alle Bereiche (z.B. ungeordnetes Oxid oder freie Oberflächenbereiche) auch zur Streuung auf den fundamentalen Gitterstäben beitragen.

Insgesamt scheint das Modell jedoch die Komplexität der realen Oberflächen- und Grenzflächenstruktur nur begrenzt zu beschreiben. Ein Modell, das z.B. zu 90 Prozent mit Oxid bedeckt ist und zu 10 Prozent eine reine, rekonstruierte Oberfläche zeigt, kann mit dem verwendeten Simulationsmodell nur eingeschränkt simuliert werden, da bei einer solchen Oberflächenstruktur sowohl unterschiedliche Oxidomänen als auch unterschiedliche Domänen der sauberen Oberfläche auftreten (vgl. Kapitel 7.1), die aber mit dem verwendeten Simulationsprogramm ROD [2] nicht gleichzeitig berücksichtigt werden können.

Fazit: Für eine detaillierte Untersuchung der Grenzfläche eignet sich eine möglichst homogene Oberfläche, um Einfluß von unvollständiger Bedeckung und Bereichen mit unterschiedlicher Ordnung vernachlässigen zu können.

7.3.3 Vergleich mit Ergebnissen aus STM Messungen

Abbildung 7.27 zeigt ein STM Bild nach der Oxidation bei 700 K und einer Sauerstoffexposition von 1 L [31][61]. Das Oxid wächst auf zwei Terrassen (T1, T2). Das Wachstum der Oxidinseln erfolgt in Richtung der (0 1) bzw. (1 0) Richtung. Es entstehen sehr lange

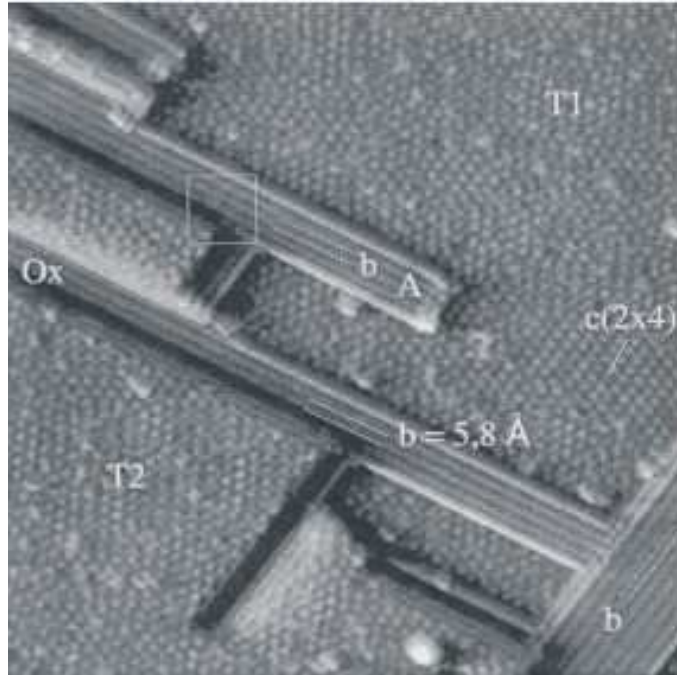


Abbildung 7.27: STM Aufnahme [61] einer bei 700 K und einer Sauerstoffexposition von 1 L oxidierten $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche. Bildgröße $320 \times 320 \text{ \AA}$.

Oxidinseln, deren Breite immer in Vielfachen von 5.8 \AA angegeben werden können [61]. Folgende Tabelle 7.15 zeigt, die Inselparameter des Galliumoxidwachstums aus einer STM Studie [61]. Die Angaben sind mittlere Werte, die aus einer Vielzahl von STM Aufnahmen ermittelt wurden.

O_2 Exposition [L]	mittlere Breite [\AA]	mittlere Länge [\AA]	bedeckte Fläche [Prozent]
0.05	11.6	250	1.0
0.2	11.6	250	2.8
0.6	17.4	500	3.6
1.0	17.4	500	8.5
2.0	29.0	-	13.5
3.0	29.0	-	23.3
5.0	40.6	-	36.4
10.0	69.6	-	61.4

Tabelle 7.15: Inselparameter beim Wachstum von Galliumoxid [61].

Kapitel 8

Experimentelle Ergebnisse bei der in situ Oxidation von CoGa{100}

Im ersten Teil dieses Kapitels werden in situ Ergebnisse zum Wachstum von Galliumoxid vorgestellt. Während der Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen, aber gleichem Sauerstoffpartialdruck ¹ zeigt das entstehende Galliumoxid deutliche Unterschiede hinsichtlich der Ordnung. Während bei Raumtemperatur ungeordnetes Galliumoxid in Form von Clustern entsteht, vgl. Kapitel 7.2.1, Anhang Kapitel A, wachsen bei Temperaturen von 600 K bis 740 K Oxidinseln aus geordnetem Galliumoxid, die entlang der (0 1) bzw. (1 0) Richtung ausgerichtet sind. Die experimentelle Methode zur in situ Untersuchung wurde in Kapitel 6.4 beschrieben.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Abhängigkeit des Oxidwachstums vom Sauerstoffpartialdruck bei konstanter Temperatur untersucht. Im dritten Teil wird die Umwandlung von amorphem in geordnetes Galliumoxid vorgestellt und die thermische Stabilität von ungeordnetem Galliumoxid untersucht. Im vierten Teil wird die thermische Stabilität der geordneten Galliumoxidschicht untersucht.

8.1 Anisotropes Oxidinselwachstum

Während der Oxidation von CoGa{100} bei höheren Temperaturen (600 - 740 K) beobachtet man Oxidbildung in Form von Inselwachstum. Im Realraum wachsen die Oxidinseln bevorzugt entlang der (1 0) bzw. (0 1) Richtung, vgl. Kapitel 7.3.3 [30] [31]. Dabei beobachtet man im reziproken Raum, während der Oxidation, in Richtung von H und K einen Anstieg von diffusen Streubeiträgen (vgl. Abb. 8.1 rechts). Aus den diffusen Streubeiträgen werden, wie in Kapitel 6.4 beschrieben die mittlere Insellänge bzw. -breite bestimmt. Im Gegensatz zu STM Experimenten sind die hier vorgestellten Untersuchungen in situ Analysen.

Abbildung 8.1 zeigt Aufnahmen mit dem 2D Detektor vor und nach der Oxidation mit einem

¹hier: $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar

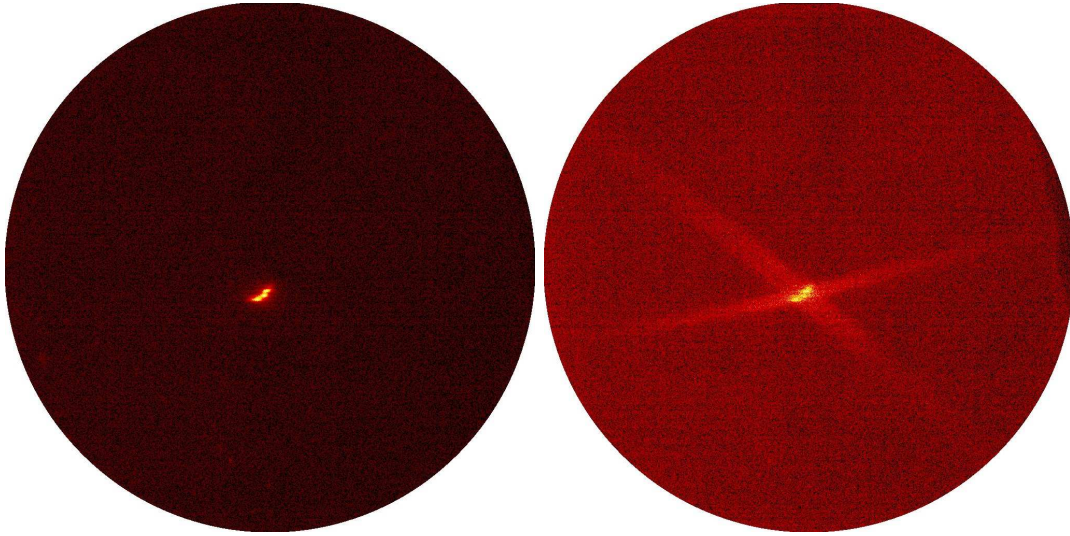


Abbildung 8.1: Oxidation bei $T = 640$ K, nach 0 (links) bzw. 48 Langmuir (rechts).

Sauerstoffangebot von zehn Langmuir bei einer Temperatur von 640 K und einem Druck von $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Auswertung der Halbwertsbreite in Scanrichtung S2 (vgl. Abbildung 6.6) ergibt die mittlere Insellänge der Galliumoxidinseln in (0 1) Richtung. Abbildung 8.2 zeigt die Halbwertsbreite von S2 (Abb. 6.6) zu drei verschiedenen Zeitpunkten während

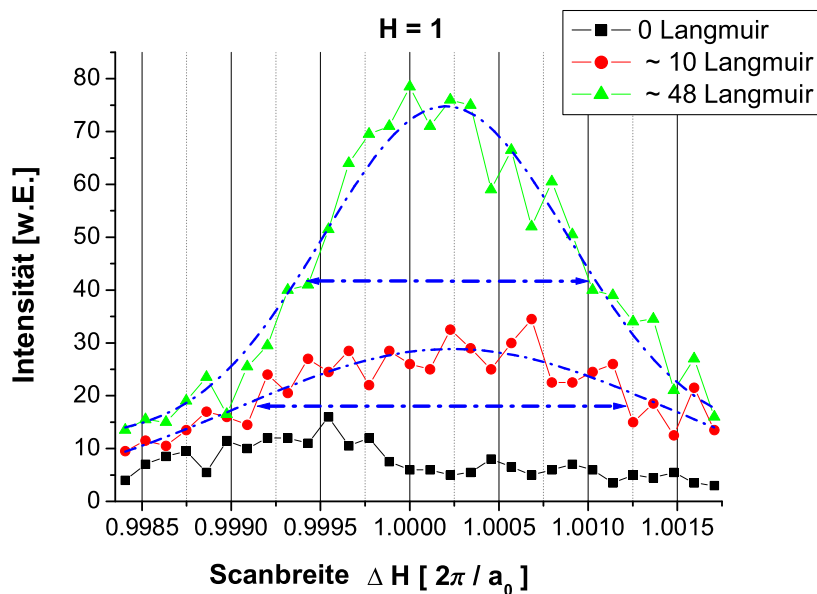


Abbildung 8.2: Diffuse Streubeiträge in Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition. Die Scanrichtung verläuft im reziproken Raum in H Richtung. Die blauen Pfeile zeigen eine abnehmende Tendenz der Halbwertsbreite der S2 Scans nach 10 bzw. 48 Langmuir.

der Oxidation. Aus der Halbwertsbreite wurde mit Gleichung 6.1 die mittlere Insellänge

bestimmt. Die mittlere Inselgröße (Tabelle 8.1) steht in guter Übereinstimmung mit STM

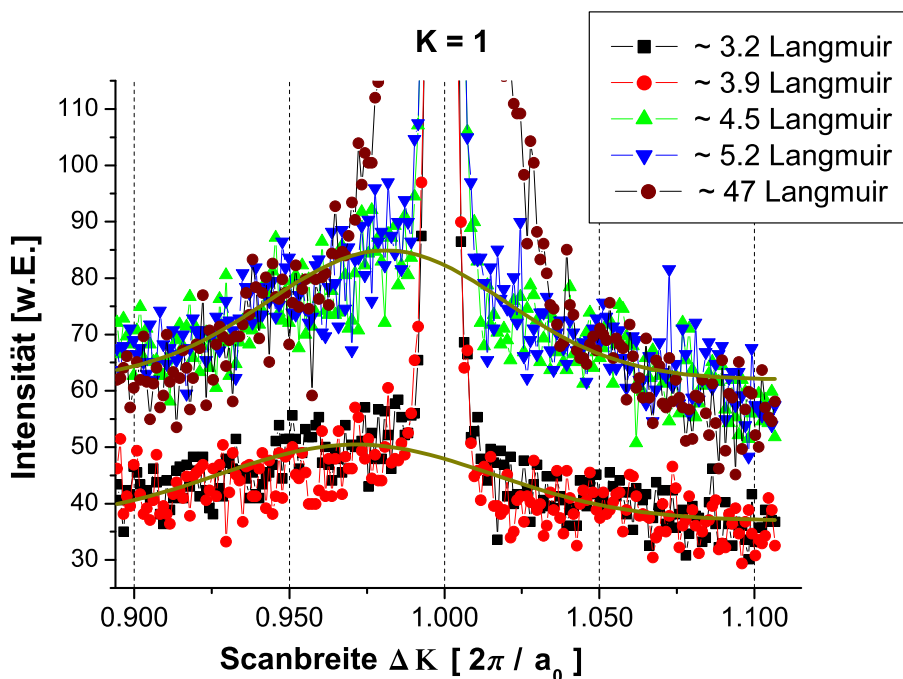


Abbildung 8.3: Intensität entlang der K Richtung (S1). Die Änderung der Halbwertsbreite ist mit Fitkurven durch die diffusen Streubeiträge dargestellt.

Messungen, die bei einer Begasung von 1 L bei einer Temperatur von 700 K eine mittlere Inselgröße von 500 Å angeben [61]. Bei höheren Begasungen gibt es keine wesentliche

Exposition [L]	FWHM (S2) [Å ⁻¹]	$\langle s_l \rangle$ [Å]
0	-	-
10	$2.4 \cdot 10^{-3}$	2600
48	$1.4 \cdot 10^{-3}$	4500

Tabelle 8.1: Mittlere Länge der Galliumoxidinseln nach Oxidation der $CoGa\{100\}$ Oberfläche bei $T = 640K$.

Änderung der mittleren Inselbreite. Abbildung 8.3 zeigt, daß nach einer Sauerstoffexposition von 47 L der diffuse Streubeitrag in etwa gleich ist, im Vergleich zur Exposition von 5.2 Langmuir. Offensichtlich wachsen die Oxidinseln sehr schnell bis zu einer gewissen Breite und anschließend bevorzugt in ihrer Länge. Bei einer höheren Bedeckung kommt hinzu, daß das Wachstum durch benachbarte Inseln zunehmend eingeschränkt wird. Tabelle 8.2 zeigt mittlere Inselbreiten, die größer sind, als bei STM Untersuchungen in Tabelle 7.15, [61]. Allerdings wurde die Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Oxidationsgeschwindigkeit zu untersuchen, wird die Änderung der integrierten Intensität entlang der (0 1) Richtung mit der Zeit betrachtet. Ab-

Exposition [L]	FWHM (S1) [\AA^{-1}]	$\langle s_b \rangle$ [\AA]
0	-	-
3.9	0.09	70
5.2	0.075	84

Tabelle 8.2: Mittlere Breite der Galliumoxidinseln bei Oxidation der $CoGa\{100\}$ Oberfläche bei $T = 640K$ nach etwa 5 L.

Abbildung 8.8 zeigt den Verlauf der integrierten Intensität als Funktion der Zeit in K Richtung. Dabei ist die integrierte Intensität als Funktion einer konstanten Scanbreite ΔK um $K=1$ dargestellt. Zur jeder Zeit t wird die integrierte Intensität durch einen Barscan (Abbildung 6.7) ermittelt. Bevor die Oxidation gestartet wird, bleibt die Intensität am Durchstoßpunkt von Ewaldkugel und dem beobachteten $(1\ 1)$ Gitterstab (erwartungsgemäß) konstant.

Nachdem Öffnen des Leckventils, zeigt die integrierte Intensität entlang von S1 zunächst eine deutliche Abnahme der nichtdiffusen Komponente ($K=1$), die anschließend wieder ansteigt und den ursprünglichen Wert der Intensität vor der Oxidation übersteigt. Das Abfallen der Intensität liegt an der Aufrauhung der Oberfläche durch Nukleation und Bildung von Oxidinseln. Bei halber Bedeckung mit Oxid zeigt die Intensität auf dem Gitterstab ein Minimum

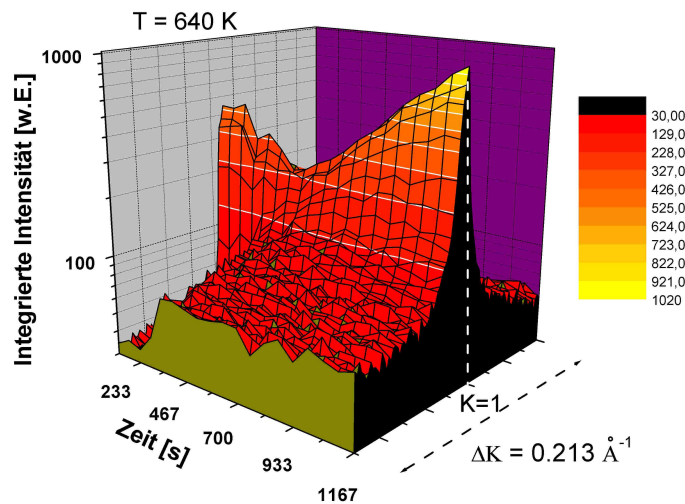


Abbildung 8.4: Integrierte Intensität entlang der $(0\ 1)$ Richtung.

(Anti-Bragg Bedingung). Der Anstieg der Intensität über den Ausgangswert zeigt, daß die Streuung der Oxidschicht kohärent zur Streuung des $CoGa$ -Kristalls beiträgt. Diffuse Streubeiträge verschwinden mit zunehmender Oxidationsdauer, da die Oxidinseln größer werden und zusammen wachsen und die Oberfläche mehr und mehr bedecken.

8.1.1 $T = 600K$

Bei einer niedrigeren Oxidationstemperatur ($T = 600K$) bilden sich unter sonst gleichen Bedingungen kleinere Oxidinseln. Die Kinetik der Oxidation verlangsamt sich, die Zeitdauer, bis die halbe Oberfläche mit Oxid bedeckt ist vergrößert sich. Tabelle 8.3 zeigt, die bei

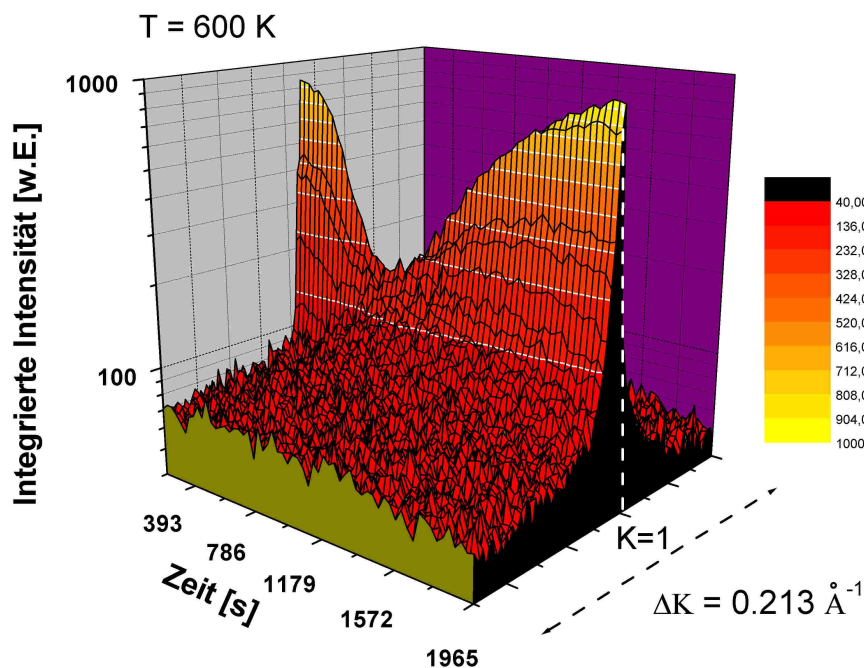


Abbildung 8.5: Integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung, bei $T = 600 K$.

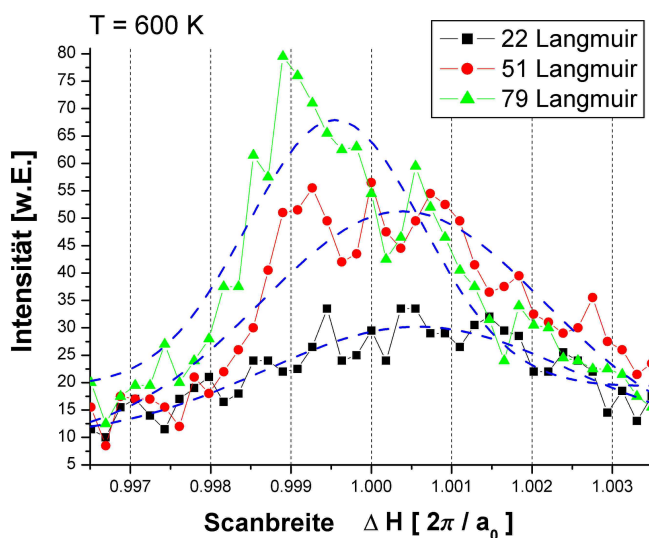


Abbildung 8.6: Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition.

diesen Experimenten gemessenen mittleren Inselbreiten und -längen. Im Gegensatz zu den Messungen bei $T = 640K$ treten bei vergleichbaren Sauerstoffexpositionen kleinere Oxidinseln auf. Die Breite der Oxidinseln scheint sich jedoch mit der Dauer der Oxidation zu

ändern - im Gegensatz zu den Messungen bei $T = 640K$. Hierbei zeigt sich insbesondere für kleine Halbwertsbreiten, eine hohe Messunsicherheit. Einen besseren Überblick über die

Exposition [L]	FWHM (S2) [\AA^{-1}]	$\langle s_l \rangle$ [\AA]	FWHM (S1) [\AA^{-1}]	$\langle s_b \rangle$ [\AA]
22	$3.8 \cdot 10^{-3}$	1600	0.097	65
51	$3.5 \cdot 10^{-3}$	1800	0.027	225
79	$2.5 \cdot 10^{-3}$	2500		

Tabelle 8.3: Mittlere Länge und Breite der Galliumoxidinseln während der Oxidation der $CoGa\{100\}$ Oberfläche bei $T = 600K$.

diffuse Streuung zeigt ein Konturplot. Die diffusen Streubeiträge sind anfangs sehr breit und

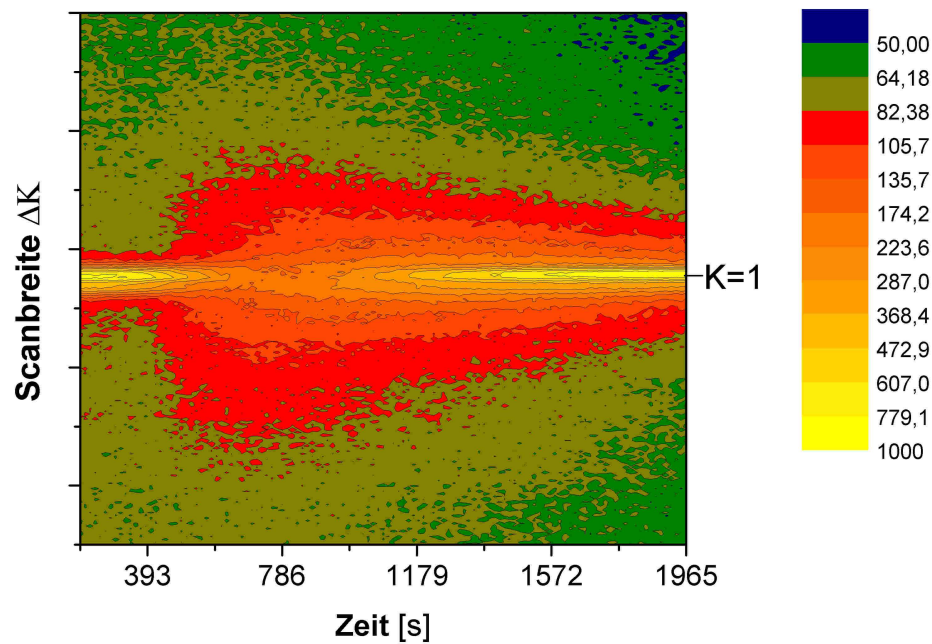


Abbildung 8.7: Diffuse Streubeiträge in Abhängigkeit von Oxidationsdauer.

lassen sich schwer vom Untergrund separieren. Mit zunehmender Oxidationsdauer verringert sich die Halbwertsbreite, da die Inseln breiter werden. Die diffusen Streubeiträge nehmen ab und reduzieren sich auf ein Niveau, das vor der Oxidation beobachtet wurde.

8.1.2 $T = 740K$

Bei einer höheren Temperatur bilden sich unter sonst gleichen Bedingungen größere Oxidinseln. Die Zeitdauer, bis die halbe Oberfläche mit Oxid bedeckt ist verkleinert sich. Die adsorbierten Sauerstoffatome können größere Strecken auf der sauberen Oberfläche zurücklegen, Nukleation findet daher bevorzugt an Stufenkanten statt. Die zentrale Komponente ($K=1$) fällt daher nicht so stark ab, weil es weniger Nukleationszentren auf der Oberfläche gibt und damit eine geringere Aufräumung am Anfangsstadium des Wachstums zu beobachten ist. Die mittlere Breite der Inseln läßt sich bei dieser Temperatur nicht mehr verlässlich

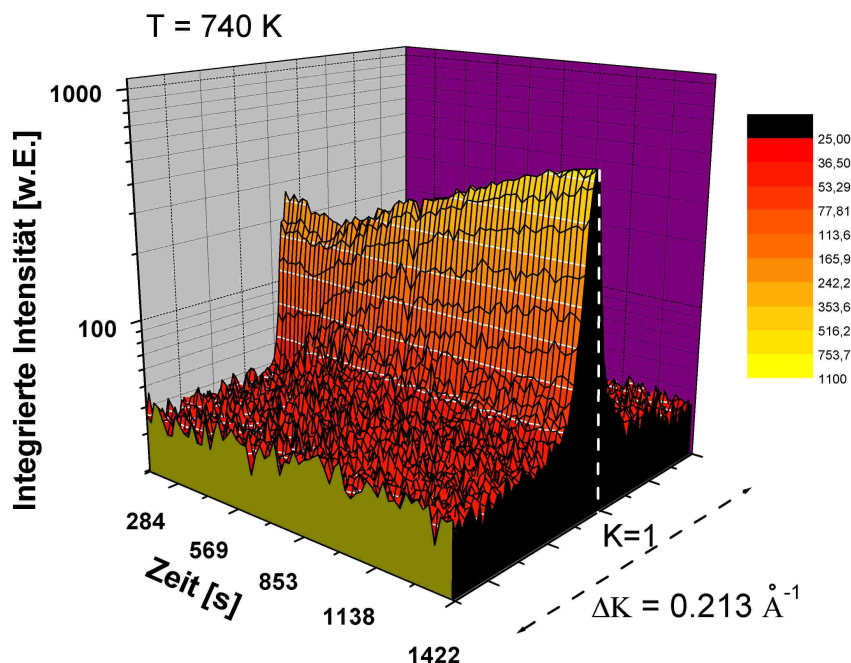


Abbildung 8.8: Integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung, bei $T = 740 K$.

Exposition [L]	FWHM (S2 Scan) [\AA^{-1}]	$\langle s_l \rangle$ [\AA]
7.5	$4.3 \cdot 10^{-3}$	1450
16.7	$2.0 \cdot 10^{-3}$	3000
25.7	$1.9 \cdot 10^{-3}$	4000
34.7	$1.6 \cdot 10^{-3}$	4700

Tabelle 8.4: Mittlere Länge der Galliumoxidinseln nach Oxidation der $CoGa\{100\}$ Oberfläche bei $T = 740K$.

analysieren, da die diffusen Streubeiträge jetzt deutlich kleiner sind. Die Oxidinsellängen erreichen jetzt mittlere Größen, die mit den Terrassengrößen der sauberen $CoGa\{100\}$ Oberfläche vergleichbar sind.

8.1.3 Druckabhängiges Oxidwachstum

Neben dem Einfluß der Temperatur auf das Oxidwachstum soll in diesem Abschnitt die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck untersucht werden. Bei einer Temperatur von

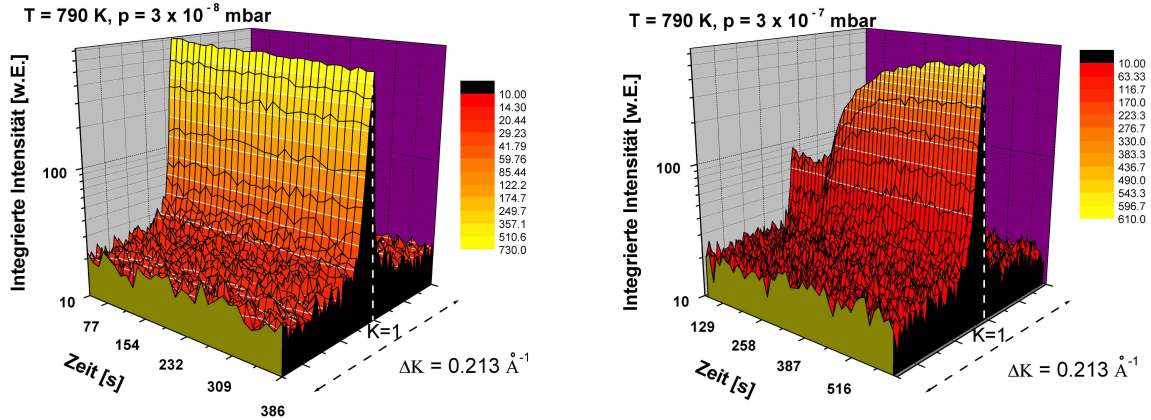


Abbildung 8.9: Sauerstoffexposition bei einer $T = 790 \text{ K}$ und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Oxidbildung findet ab einem Sauerstoffpartialdruck $p \geq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ statt.

$T = 790 \text{ K}$ und einem Sauerstoffpartialdruck von $p = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ beobachtet man keine Oxidbildung. Desorptionprozesse überwiegen gegenüber Nukleation und Oxidbildung. Wird der Druck auf $p \geq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ erhöht, so beobachtet man erneut Oxidbildung. Allerdings beobachtet man keine ausgeprägten diffusen Streubeiträge, sondern nur einen Anstieg der zentralen Komponente des reziproken Gitterstabes. Ein Konturplot (Abb. 8.10) zeigt die Entwicklung der diffusen Intensität bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck. Abbildung 8.10

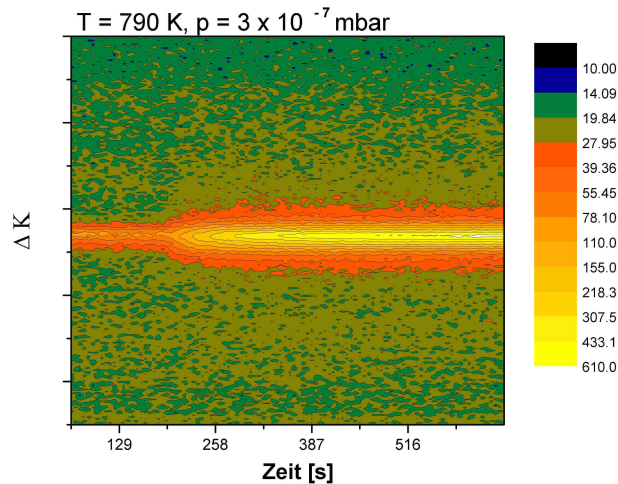


Abbildung 8.10: Oxidation bei $T = 790 \text{ K}$ mit einem Sauerstoffpartialdruck von $p \geq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$.

zeigt außerdem, daß die diffuse Intensität nur schwach ansteigt und im Verlauf der Oxi-

ation auf einem konstanten Niveau bleibt. Das Oxidwachstum findet nicht in Form von Inselwachstum, sondern in Form eines Stufenfließenwachstums.

8.2 Wachstum von amorphem Oxid

Beim Wachstum von amorphem Galliumoxid beobachtet auf dem (1 1 L) Gitterstab nahe der Anti-Bragg Position eine Abnahme der Intensität. Anisotropie, diffuse Streubeiträge treten dabei nicht auf, vgl. Abschnitt 6.4.

Abbildung 8.11 zeigt eine Aufnahme mit dem 2D Detektor der reinen Oberfläche bei Raumtemperatur (Abb. 8.11 - links) und nach der Oxidation bei einer Sauerstoffexposition von etwa 80 Langmuir (Abb. 8.11 - rechts). STM Bilder nach der Oxidation von bei Raumtem-

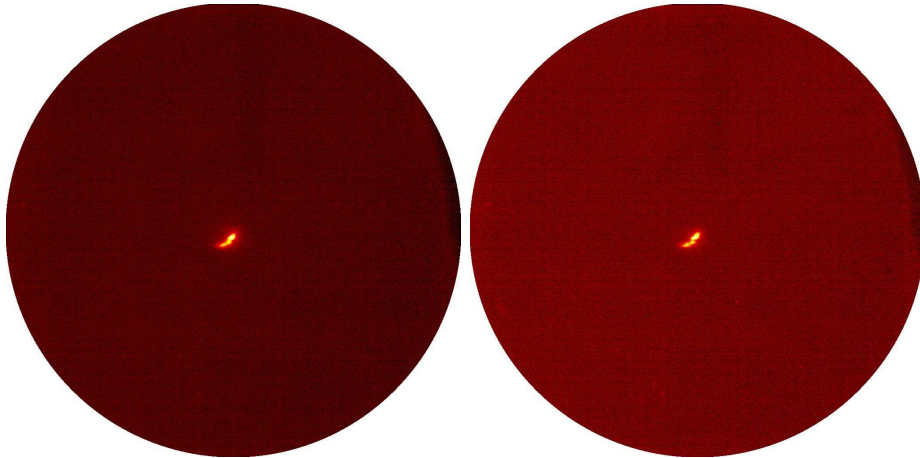


Abbildung 8.11: Oxidation bei Raumtemperatur: 0 L (links), 80 L (rechts).

peratur zeigen, daß es zum Wachstum einer ungeordneten Schicht aus Galliumoxidclustern kommt, vgl. Kapitel 7.2, Abb. 7.14 (Anhang A).

Die integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung zeigt einen Rückgang des Intensitätsmaximums. Anisotrope, diffuse Streubeiträge in (0 1) Richtung treten nicht auf, das Oxid-

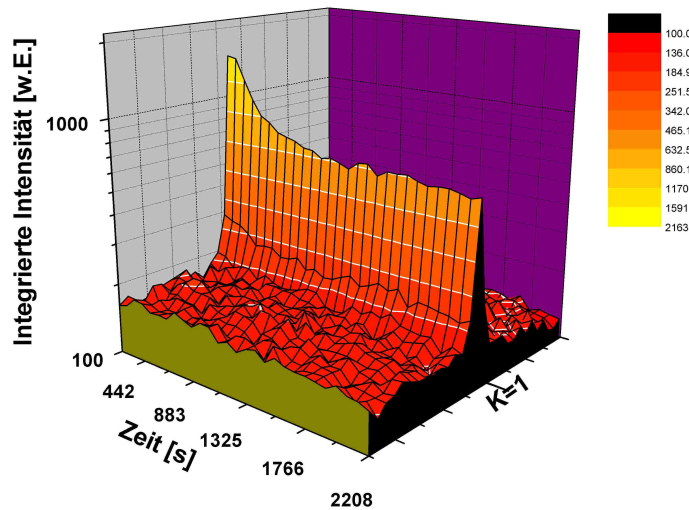


Abbildung 8.12: Integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung.

wachstum erfolgt rein stochastisch, ohne Vorzugsrichtung. Abbildung 8.12 zeigt, daß das Oxidwachstum nach einer Zeit von 2208 Sekunden noch nicht beendet ist, aber deutlich langsamer geworden ist.

8.2.1 Phasenübergang und Desorption von amorphem Oxid

Durch Anlassen einer CoGa{100} Probe mit einer amorphem Galliumoxidschicht auf höhere Temperatur ($T \sim 700$ K) beobachtet man einen Phasenübergang 1. Ordnung bei dem ungeordnetes (amorphes) Oxid in geordnetes Oxid umgewandelt wird. Die Abbildungen

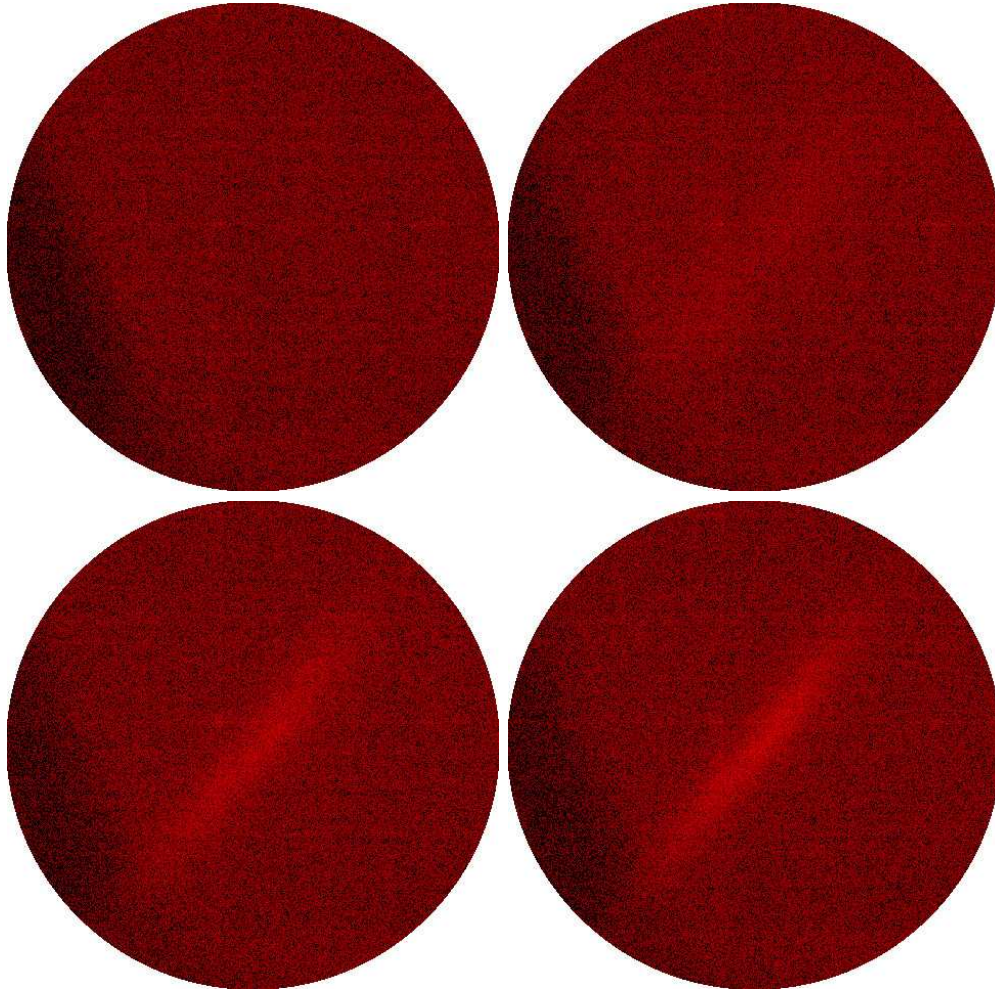


Abbildung 8.13: Änderung des diffusen Streusignals einer amorphen Oxidschicht bei $H = 0.5, K = 0, L = 0.9$ bei ansteigender Proben­temperatur.

8.13 zeigen, den Schnittpunkt von Ewaldkugel und reziprokem Oberflächengitterstab bei $H = 0.5, K = 0, L = 0.9$. Die erste Abbildung zeigt erwartungsgemäß nur diffusen Untergrund, da wir bei einer ungeordneten, amorphen Oxidschicht keine Oberflächengitterstäbe beobachten, vgl. Kapitel 4 bzw. Abbildung 4.13.

Mit ansteigender Temperatur und zunehmender Zeit beobachtet man einen anisotropen, diffusen Untergrund, dessen Ausdehnung im reziproken Raum mit der Zeit abnimmt. Dies zeigt, daß anisotropes Inselwachstum stattfindet, obwohl keine gasförmige Sauerstoffumgebung ($p(O_2) \leq 1 \cdot 10^{-12}$ mbar) vorhanden ist. Im Gegensatz zur in situ Oxidation, die auf einem fundamentalen, reziproken Gitterstab untersucht wurde, sieht man auf einem Oberflächengitterstab nur den Beitrag von zwei der vier Oxiddomänen, so daß nur ein diffuser

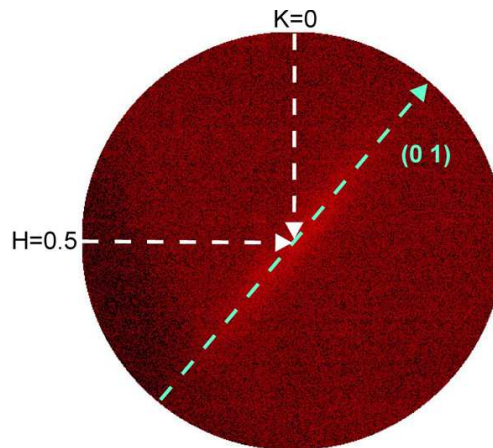


Abbildung 8.14: Diffuse Streubeiträge von zwei äquivalenten Domänen.

Streifen beobachtet wird.

Die Messung wurde auf dem $(0.5\ 0)$ L Oberflächengitterstab durchgeführt, da dieser bei der geordneten Oxidschicht bei $L = 0.9$ ein Maxima zeigt (siehe Abbildung 7.23) und daher insbesondere auf geordnetes Oxid sensitiv ist.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur desorbiert das Oxid von der Oberfläche, siehe Abbildung 8.15. Eine quantitative Auswertung des Inselwachstums aus den experimentellen

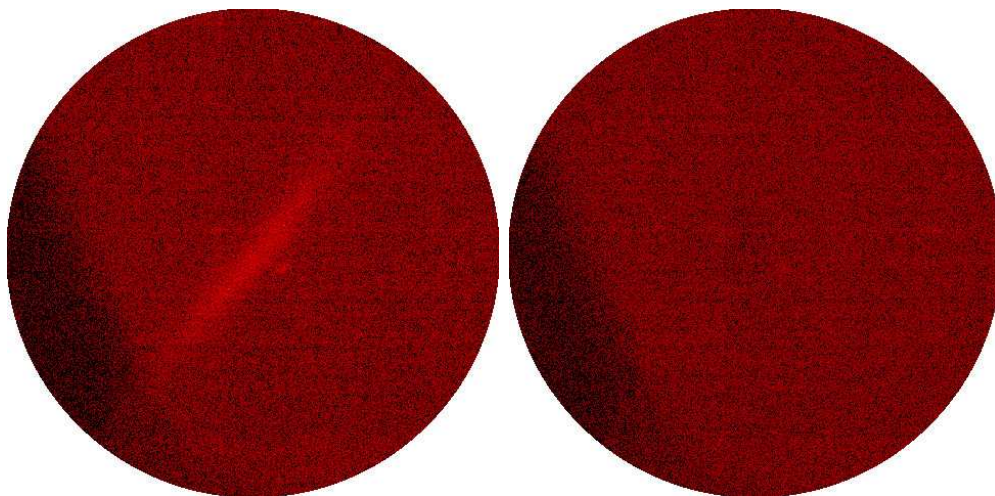


Abbildung 8.15: Vollständige Desorption des sich geordneten Oxides, bei $T \sim 850\text{ K}$.

Daten ist nur mit Einschränkungen möglich. Ein Grund dafür ist, daß die Position von Probe bzw. Probenhalter durch die thermische Expansion empfindlich beeinflusst wird. Bei starken Temperaturänderung muß die Position der Probe gelegentlich nachjustiert werden. Dadurch schwankt auch die diffus, gestreute Intensität und erschwert eine präzise Analyse. Die Zeitdauer des Desorptionsprozesses hängt von der Heizgeschwindigkeit ab, mit der die Probe auf Desorptionstemperatur gebracht wird; im obigen Experiment etwa 10 Minuten. Der Temperaturunterschied beträgt etwa 750 K, die Temperatur der Probe wird von 300 K auf 850 K erhöht.

8.2.2 Desorption von geordnetem Oxid

Erhöht man die Temperatur einer Probe, auf der zuvor durch Oxidation geordnetes Galliumoxid erzeugt wurde (Oxidation bei $T = 740 \text{ K}$, $p = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$), so beobachtet man mit dem 2D Detektor auf dem $(0.5 \ 0 \ 0)$ L Oberflächengitterstab bei $L = 0.9$ einen Reflex, der durch die geordnete Galliumoxidschicht verursacht wird, vgl. Abbildung 7.23. Eine Temperaturerhöhung bringt keine Änderung des diffusen Streubeitrages. Bei erreichen

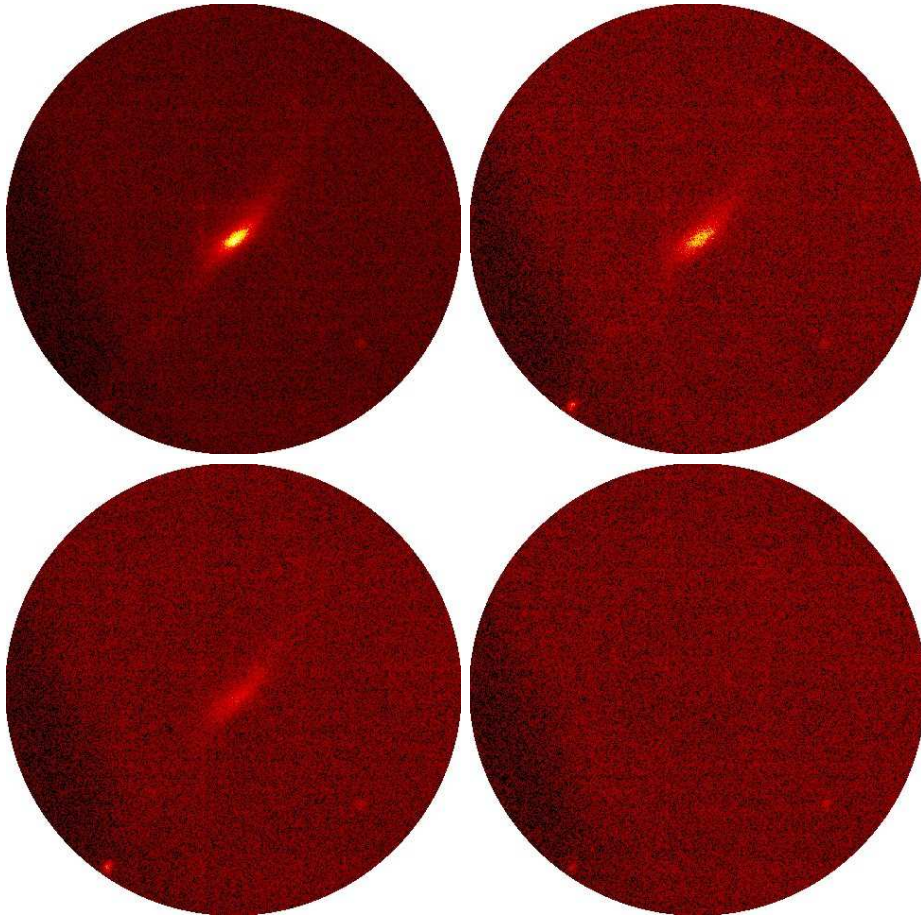


Abbildung 8.16: Desorption der geordneten Oxidschicht auf dem $(0.5 \ 0 \ 0)$ L Oberflächengitterstab - Zeitdauer der Bildfolge 180 s mit einer Temperaturerhöhung von 740 K auf 850 K.

der Desorptionstemperatur verschwindet der Reflex und somit das geordnete Galliumoxid von der Oberfläche. Die Abbildungen 8.16 zeigen die Desorption über ein Zeitintervall von $\Delta T = 180 \text{ s}$. Während dieser Zeitspanne findet eine Temperaturerhöhung um 310 K (von 740 K auf 850 K) statt.

Kapitel 9

Diskussion der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente brachten Ergebnisse hinsichtlich der Struktur einer ultradünnen Galliumoxidschicht auf $\text{CoGa}\{100\}$ und deren Wachstumskinetik in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Darüber hinaus wurde mit in situ Oxidationsexperimenten ein anisotropes Oxidinselnwachstum beobachtet. Dabei wurde die mittlere Oxidinselgröße als Funktion der Temperatur und Sauerstoffexposition untersucht.

9.1 Strukturelle Analysen

Folgende strukturellen Analysen, wurden in dieser Arbeit vorgestellt

- die Struktur der sauberen, $c(4 \times 2)$ rekonstruierten $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche
- die Grenzflächenstruktur zwischen amorpher Oxidschicht und $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche
- die Struktur einer ultradünnen, geordneten Galliumoxidschicht auf $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche

9.1.1 Saubere, rekonstruierte $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche

Die Struktur der sauberen, $c(4 \times 2)$ rekonstruierten $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche, die unter UHV Bedingungen präpariert und untersucht wurde zeigt ein ausgeglichenes, stöchiometrisches Verhältnis von Kobalt und Gallium Atomen in den obersten Lagen der Oberfläche. Die oberste Lage besteht aus mit 0.25 ML Kobalt Atomen. Zusammen mit der dritten Lage (0.75 ML Kobalt Atome) und der vollständig besetzten Gallium Lage (2. Lage) zeigt die Oberfläche ein stöchiometrisches Verhältnis wie im Volumen.

Laterale und vertikale Relaxationen innerhalb der ersten vier Lagen zeigen, daß die Struktur deutliche Unterschiede im Vergleich zu einer „ideal“ terminierten Oberfläche aufweist.

Ein Strukturmodell der Oberfläche auf atomarer Skala wurde durch Messung von 23 unabhängigen reziproken Oberflächengitterstäben gefunden und vorgestellt.

Diese Untersuchungen geben, im Unterschied zu STM Untersuchungen und Helium Streuexperimenten, Auskunft über die Anzahl der an der Oberflächenstruktur beteiligten Lagen und liefern ein 3D Modell der $c(4 \times 2)$ rekonstruierten Oberfläche.

9.1.2 Amorphe Oxidschicht auf CoGa{100} Oberfläche

Die Oxidation bei Raumtemperatur führt zu einer amorphen bzw. ungeordneten Galliumoxidschicht. Die fundamentalen, reziproken Gitterstäbe erlauben Informationen über die Grenzfläche zu gewinnen. Ein einfaches Modell der Grenzfläche beschreibt eine Aufrauung der ersten Lagen der CoGa{100} Volumenstruktur, die durch Besetzungswahrscheinlichkeiten der Atome auf ihren Idealpositionen modelliert wird. Das Oxidwachstum findet lokal statt, da die adsorbierten Sauerstoffatome bei Raumtemperatur geringe Mobilität besitzen. Das Ergebnis stimmt gut mit STM Untersuchungen [61] überein.

9.1.3 Geordnete Galliumoxidschicht auf CoGa{100} Oberfläche

Die Oxidation von CoGa{100} bei einer Temperatur von $T = 720$ K und einem Sauerstoffpartialdruck von $p = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar führt zur Bildung einer ultradünnen, geordneten Oxidschicht.

Aus der Messung von 17 unabhängigen, reziproken Oberflächengitterstäben wurde ein 3D Strukturmodell für die Oxidschicht abgeleitet. Die Stöchiometrie des Oxides entspricht der Stöchiometrie der Volumenstruktur von $\beta - Ga_2O_3$.

Die Oxidation erweist sich als selbstlimitierend. Bei der Oxidation bei $T = 720$ K und $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar entsteht ein Galliumoxidfilm mit einer Dicke von 6.6 \AA . Auger-Experimente bestätigen ebenfalls ein limitiertes Oxidwachstum.

9.2 In situ Oxidation

Die in situ Experimente der Oxidation von CoGa{100} erlauben eine Analyse des Oxidinsellwachstums bei Temperaturen von 600 - 740 K und Sauerstoffpartialdrücken von $p \sim 10^{-6}$ bis $p \sim 10^{-8}$ mbar.

Es zeigt sich, daß die Oxidinseln bei höherer Temperatur (740 K) und kleinem Sauerstoffpartialdruck ($p \sim 3 \cdot 10^{-8}$ mbar) extrem anisotropes Wachstumsverhalten zeigen und mittlere Oxidinsellängen von 4700 \AA entstehen lassen. Bei höherem Sauerstoffpartialdruck erhöht sich die Anzahl der Nukleationszentren und die mittlere Oxidinsellänge wird kleiner.

Bei Temperaturen unter 520 K beobachtet man amorphes Oxidwachstum, da die Mobilität des Sauerstoff bei tieferen Temperaturen abnimmt. Der Übergang von geordnetem zu

amorphem Oxidwachstum findet bei der selben Temperatur statt, bei der die $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion der sauberen Oberfläche verschwindet.

Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit ex situ STM Experimenten. Bezüglich der mittleren Inselbreite zeigen STM Messungen eine größere Genauigkeit als Röntgenbeugungsmessungen. Gleichzeitig zeigen sich jedoch Grenzen bei der Bestimmung der mittleren Oxidinsellänge.

9.3 Ausblick

Um die gefundene Struktur der reinen, rekonstruierten Oberfläche mit anderen Methoden zu überprüfen, könnten quantitative LEED Experimente [39][44] durchgeführt werden, wie z.B. bei der Strukturanalyse von $\text{CoAl}\{100\}$ [14]. Die Ergebnisse könnten dann mit dem in dieser Arbeit gefundenen Modell verglichen werden.

Eine weitere Möglichkeit die Struktur zu überprüfen, besteht in der Durchführung von ab initio Berechnungen der freien Oberflächenenergie. Darüber hinaus werden bei metallischen Legierungen auch Monte Carlo Simulationen zur Bestimmung des Oberflächenkonzentrationsprofils in Abhängigkeit von der Temperatur angewendet [23].

Um maßgeschneiderte Schichtdicken von geordnetem Galliumoxid herzustellen ist der Einfluß von oberflächenaktiven Atomen (engl. surfactants) zu untersuchen. Sie beeinflussen den Wachstumsprozeß ändern die Rauigkeit, Schichtdicke und werden auch gezielt beim Wachstum von Halbleiterheteroschichten eingesetzt [42].

Anhang A

Oxidclustergröße von amorphem Galliumoxid

Die in Kapitel sechs untersuchte amorphe Galliumoxidschicht zeigt Oxidclustergrößen von 10 bis 40 Å. Abbildung A.1 zeigt einen „Linescan“ (gelb) entlang der [100] Richtung eines STM Bildes nach 25 L Oxidation (Abbildung 7.14). Das Rechteck stellt den Bereich eines sog. „Barscans“ dar - ein „Linescan“ mit variabler Breite entlang der [100] Richtung. Dabei wird senkrecht zur gelben Linie integriert.

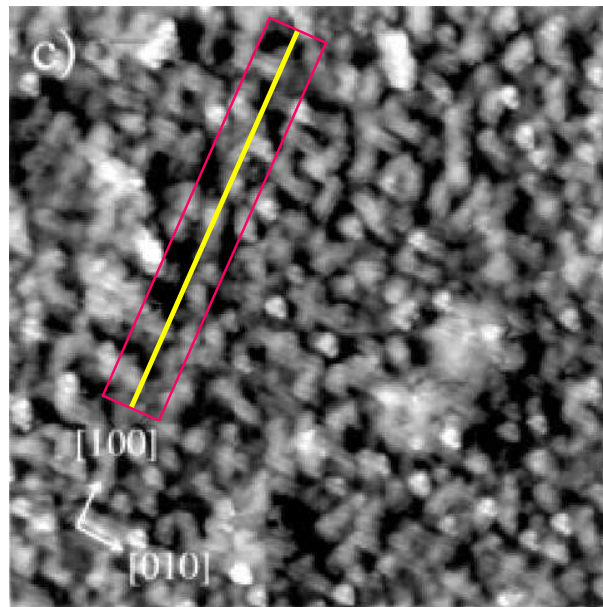


Abbildung A.1: STM Bild Bildgröße 360 Å x 360 Å [36] - mit Line- bzw. Barscan

Falls die Scanbreiten, größer sind als die typischen Objektgrößen, ändert sich die Anzahl der Maxima auf dem Barscan. Aus der Anzahl der Maxima, entlang eines Scans und aus

der Halbwertsbreite, kann eine einfache Abschätzung der Größe der Oxidcluster gemacht werden.

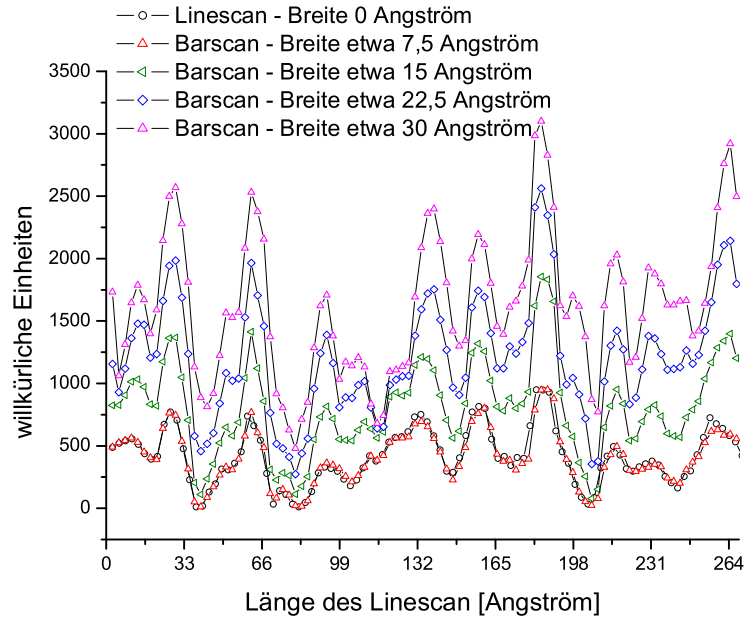


Abbildung A.2: Vergleich von Barscans mit unterschiedlicher Breite. Bei einer gewissen Scanbreite (Clustergröße) verbreitern sich die Maxima bzw. nimmt deren Anzahl ab.

Auf einer Länge von etwa 268 Å zeigen sich etwa 11 Maxima mit Halbwertsbreiten von 10 bis 40 Å. Die mittlere Clustergröße entlang [100] Richtung beträgt etwa 24 Å. Die Werte bestätigen sich unabhängig von der Richtung auf der Oberfläche.

Anhang B

Akronymliste

AES	Auger electron spectroscopy
AFM	atomic force microscopy
CTR	crystal truncation rod
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FWHM	full-width at half maximum
LEED	low-energy electron diffraction
EELS	electron energy loss spectroscopy
ML	monolayer
MRAM	magnetoresistive random access memory
QCM	quartz crystal microbalance
QMS	quadrupole mass spectrometer
STM	scanning tunneling microscopy
TFEL	thin-film electro luminescent
TMR	tunneling magnetoresistance effect
UHV	ultra-high vacuum

Abbildungsverzeichnis

1	Real space (left) and reciprocal space (right): Crystal truncation rods and fractional order rods are used to determine the structure of surfaces, interfaces and thin films on atomic an scale.	viii
2	Schematic setup of ID 32 at ESRF, Grenoble. The sample is mounted inside a UHV chamber (figure 3).	ix
3	The UHV chamber mounted on a diffractometer in the experimental setup for surface x-ray diffraction at ID 32 (ESRF). On the lower left side is a picture of the CoGa{100} crystal (\emptyset 1cm) mounted on a sample station used inside the UHV system.	x
4	Experimental data of different fractional order rods in comparison to three different models of surface structures (L in reciprocal space units $2\pi/a_0$).	x
5	Surface structure of a clean, reconstructed $c(4 \times 2)$ CoGa{100} surface. Surface top view (left) and the first six layers in [010] direction (right). The third layer (orange) shows Co vacancies!	xi
6	surface rods of the ordered gallium oxide layer	xii
7	Left figure: Bulk unit cell (side view). Right figure: structure of the ultra-thin gallium oxide film (side view). Oxygen ions (large blue circles) and gallium ions (small red circles). The square is plotted to show the size of a CoGa bulk unit cell as a benchmark. Ga at the interface (right figure) is supposed to be not ionic - therefore the stoichiometry of β -Ga ₂ O ₃ is conserved.	xiii
8	Left figure: In situ experiments with 2D detector schematic view in reciprocal space. Right figure: Intersection of CTR and Ewald sphere the (1 1) rod at $L \sim 1.2$ in reciprocal space.	xiv
9	Left figure: In situ experiments with 2D detector schematic view in reciprocal space. Right figure: Intersection of CTR and Ewald sphere the (1 1) rod at $L \sim 1.2$ in reciprocal space (oxidation conditions $T = 640$ K, $p(O_2) = 3 \cdot 10^{-8}$ mbar).	xiv
10	LEED pattern of the clean CoGa{100} surface from 300 K up to 570 K.	xvi
11	LEED pattern of the clean CoGa{100} surface from 450 K up to 340 K.	xvii

1.1	Prinzip eines MRAM-Speicherbausteins mit einer ultradünnen Oxidschicht als Tunnelbarriere zwischen magnetischen Schichten [27]. Beim TMR-Effekt (Tunneling Magnetoresistance Effect) ändert sich, abhängig von den Magnetisierungsrichtungen der ferromagnetischen Lagen, der Tunnelstrom durch den Isolator.	2
2.1	Molekül an einer Oberfläche: Die potentielle Energie (E_{pot}) als Funktion des Abstandes z [40].	6
2.2	a) Physisorption von Sauerstoffmolekülen b) Chemisorption von Molekülen (O_2^- , O_2^{2-}) bzw. dissoziative Chemisorption von Atomen O und Ionen O^- bzw. O^{2-} ; abhängig von der Position auf der Oberfläche: Brückenplatz, Fehlstelle, Stufenkante etc.	7
2.3	Chemisorption abhängig vom Platz an der Oberfläche führt zu verschiedenen Bindungsenthalpien [35].	7
2.4	Ehrlich-Schwöbel Potentialbarriere - Modulation des Oberflächenpotentials an einer Stufenkante.	8
2.5	Oxidschicht an einer Oberfläche - der Fortgang der Oxidbildung ist abhängig von der Diffusion der Metall- oder Sauerstoffionen sowie dem Ladungstransfer der Elektronen.	9
2.6	Oxidation von Magnesiumeinkristallen mit (0001)- und (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche im Vergleich [62].	11
2.7	Oxidschicht an einer Oberfläche mit den zwei Grenzflächen (Gas/Oxid und Oxid/Metall bzw. Legierung) - die Pfeile stellen Ionen- und Elektronen- bzw. Löcherströme dar.	13
2.8	Das Bänderschema für ein Metall-Oxid-Sauerstoff System [43] . ϕ_0 ist die Austrittsarbeit und χ_0 der Abstand vom Fermi-Niveau E_F zum Leitungsband. χ_L beschreibt das Niveau der chemisorbierten Sauerstoffionen relativ zum Leitungsband.	15
2.9	Berechnete Oxiddicken $L(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (Kurve 1: 200 K, Kurve 2: 250 K, Kurve 3: 300 K, Kurve 4: 350 K, Kurve 5: 400 K, Kurve 6: 450 K). Die Kurven mit gestrichener Numerierung wurden mit einem rein ionischen, nichtlinearen Mott-Cabrera Modell berechnet [43].	16
2.10	Oxidation von Aluminium bei verschiedene Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur [9]. Die Schmelztemperatur von Aluminium beträgt 933 K. . . .	18
3.1	Die kubische B2 Struktur von Kobaltgallium (CoGa)	22
3.2	CoGa{100} Einkristall Probe auf einem Molybdän Probenhalter	22
3.3	Phasendiagramm von CoGa [11]	23

3.4 $\beta - Ga_2O_3$ Volumenstruktur [4]. Die Radien sind nicht maßstabsgetreu gezeichnet. Die Galliumionen (blau bzw. grün) sind tetraedrisch und oktaedrisch von Sauerstoffionen (rot) umgeben. (Es sind mehr Ionen dargestellt als in einer Einheitszelle vorhanden sind.) 25

4.1 Zunahme der Leuchtstärke mit der Entwicklung neuer Röntgenstrahlungsquellen. Vorhandene Röntgenquellen (z.B. ESRF) und zukünftige Quelle TESLA-XFEL. (Quelle: www.desy.de) 29

4.2 Klassische Beschreibung der Streuung von Röntgenstrahlung an einem Elektron [5]. 30

4.3 Streuung an einem Atom. \vec{k} einfallender Wellenvektor, \vec{k}' gestreuter Wellenvektor [5]. 31

4.4 Reziproke Gitterstäbe durch Streuung an einer Monolage [59][5]. 33

4.5 Streuung an einem Kristall mit Oberfläche: Bragg-Reflexe (blau) und Intensität zwischen den Reflexen (grün) in Richtung L. 34

4.6 Zwei reziproke Gitterstäbe einer idealen, kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur. 34

4.7 Streuung an einem CoGa Kristall: Neben den reziproken Gitterstäben gibt es zwei Kategorien von Bragg-Reflexen. 35

4.8 Zwei reziproke Gitterstäbe eines idealen CoGa Kristalls. 35

4.9 Realraum und reziproker Raum: Rekonstruierte Oberflächen mit unterschiedlicher Periodizität der Oberflächenstruktur verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe. 36

4.10 Realraum und reziproker Raum: Oberfläche mit einer halben Monolage - die Oberflächenstruktur führt auf zusätzliche reziproke Gitterstäbe - analog Abbildung 4.9. 37

4.11 Relaxationen der ersten Lage nach innen u. außen am Beispiel eines idealen CoGa{100} Kristalls - ohne Berücksichtigung einer Rekonstruktion. 37

4.12 Inkommensurable Schichten oder Monolagen verursachen zusätzliche reziproke Gitterstäbe. 38

4.13 Amorphe und geordnete Oxidschicht - Vergleich im realen und reziproken Raum. 39

4.14 Schematische Abbildung einer Oberfläche auf einem Kristall. Eine Oberfläche kann z.B. aus einer rekonstruierten oder unrekonstruierten Submonolage, Monolage oder auch mehreren Lagen bestehen. 41

4.15 Die aktive Fläche A ist die 'beleuchtete' Fläche, die für den Detektor bei entsprechenden Schlitzstellungen 'sichtbar' ist. 45

4.16 Korrektur aufgrund der Polarisation der Strahlung. 46

4.17 Korrektur bei der Integration über einen Gitterstab. 47

5.1	Auger-Effekt a) strahlender Zerfall durch Abstrahlung eines Photons b) KLL - Übergang c) KLM - Übergang	50
5.2	Charakteristische Auger Elektronenenergien der Elemente. Schwarze Punkte zeigen die Energien der intensivsten Auger-Übergänge an. Die drei Linien der LMM Übergänge entsprechen den Triplets, die für d-Übergangsmetalle typisch sind.	51
5.3	Fluoreszenz- und Auger-Elektronen Ausbeute in Abhängigkeit von der Ordnungszahl [47].	52
5.4	Auger-Spektrum einer mit Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigten CoGa{100} Oberfläche. Die intensivsten Übergänge der jeweiligen Elemente sind durch gestrichelte Linien angedeutet.	53
5.5	Auger-Spektrum einer sauberen CoGa{100} Oberfläche. Die LMM-Übergänge von Co und Ga sind deutlich ausgeprägt.	54
5.6	Auger Spektrum einer mit Galliumoxid bedeckten CoGa{100} Oberfläche mit dem intensiven KLL-Übergang (503 eV) des Sauerstoff.	54
5.7	Bedeckungsprofil der Sauerstoff-Adsorption auf CoGa{100} bei Raumtemperatur [36].	55
5.8	Kombiniertes LEED, Auger-Spektroskopie System (SPECS GmbH, Berlin).	56
5.9	Prinzip der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) Quelle: www.desy.de	57
5.10	Domänen der rekonstruierten, sauberen CoGa{100} Oberfläche.	60
5.11	Experimentelle LEED Aufnahme einer reinen, rekonstruierten, $c(4 \times 2)$, $c(2 \times 4)$ CoGa{100} Oberfläche (links) im Vergleich mit einem simulierten LEED Bild einer perfekten, rekonstruierten, $c(4 \times 2)$ Oberfläche mit zwei Domänen (rechts).	60
5.12	LEED Bilder der sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ CoGa {100} Oberfläche bei $T = 300$ K und $T = 340$ K.	61
5.13	LEED Bilder der sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche von $T = 470$ K bis $T = 770$ K.	62
5.14	LEED Bilder der sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche - beim Abkühlen $T = 450$ K und $T = 340$ K.	63
5.15	LEED Aufnahme einer mit Galliumoxid bedeckten CoGa{100} Oberfläche bei $T = 300$ K. Die Oxidation wurde bei 720 K durchgeführt. Die Simulation zeigt die zwei Domänen (rot, blau) der $p(2 \times 1)$ bzw. $p(1 \times 2)$ Überstruktur.	64
6.1	Schematischer Aufbau von ID 32 am ESRF in Grenoble mit einer Gesamtlänge von etwa 41 Metern.	66
6.2	Diffraktometer mit UHV-Kammer. Experimenteller Aufbau zur Oberflächenröntgenbeugung an ID 32 (ESRF).	67

6.3	Zeitaufgelöste Oxidationsexperimente mit 2D Detektor. Abbildung der Schnittfläche von reziprokem Gitterstab und Ewaldkugel.	70
6.4	Schnittpunkt von Ewaldkugel und (1 1) L Gitterstab der sauberen CoGa{100} Oberfläche bei $L = 1.2$	71
6.5	Schnittpunkt von Ewaldkugel und (1 1) L Gitterstab und diffuse Streifen entlang von H und K Richtung während der Oxidation der sauberen CoGa{100} Oberfläche.	72
6.6	Quantitative Analyse der diffusen Streuung entlang von S1 und S2. Die Richtung von S1 entspricht der (0 1) Richtung.	73
6.7	Barscan zur quantitative Analyse der diffusen Streuung entlang einer gewählten Richtung.	73
7.1	Experimentelle Ergebnisse von Messungen an reziproken Gitterstäben der sauberen CoGa{100} Oberfläche (L in reziproken Gittereinheiten $2\pi/a_0$) und die berechneten Strukturamplituden von drei verschiedenen Oberflächenmodellen.	76
7.2	Ideale, rekonstruierte $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche von oben bzw. in $[00\bar{1}]$ Richtung (links) und als Schnitt, die ersten sechs Lagen in $[010]$ Richtung (rechts).	77
7.3	Schema einer sauberen, rekonstruierten $c(4 \times 2)$ Oberfläche mit atomaren Verschiebungen. A) laterale B) vertikale Relaxationen. Die gestrichelte Linie zeigt die primitive Oberflächeneinheit.	77
7.4	Einfaches Oberflächenmodell einer $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche in $[00\bar{1}]$ Richtung (von oben) (links) und als Schnitt, die ersten sechs Lagen in $[010]$ Richtung (rechts). Nur die ersten drei Lagen unterscheiden sich von der Volumenstruktur.	79
7.5	Simulationsergebnis der $c(4 \times 2)$ CoGa{100} Oberfläche in $[00\bar{1}]$ Richtung (von oben) (links) und die ersten sechs Lagen in $[010]$ Richtung - die ersten vier Lagen bestimmen das Oberflächenmodell (rechts). Atompositionen in Tabelle 7.2. Man beachte das in der 2. Kobaltlage jedes vierte Atom fehlt!	80
7.6	Karte im reziproken Raum - Simulation der sauberen, rekonstruierten CoGa{100} Oberfläche (leere Halbkreise) und experimentelle Daten (gefüllte Halbkreise) im Vergleich bei $L = 0.1 [2\pi/a_0]$	81
7.7	reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (1)	82
7.8	reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (2)	83
7.9	reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (3)	84
7.10	reziproke Gitterstäbe - experimentelle Daten und Simulation (4)	85

7.11	Fundamentale, reziproke Gitterstäbe der sauberen CoGa{100} Oberfläche, (L in reziproken Gittereinheiten angegeben $2\pi/a_0$) - weitere Beschreibung sieht Text.	86
7.12	Grenzfläche zwischen Volumen- und Oberflächenstruktur. Die Werte in Tabelle 7.3 und 7.3 sind relative Angaben zu einer beliebig, gewählten Startkonfiguration.	89
7.13	Rekonstruktionen der reinen CoGa{100} Oberfläche [61]	89
7.14	STM Bild nach Sauerstoffexposition von 25 L bei Raumtemperatur; Bildgröße $360 \text{ \AA} \times 360 \text{ \AA}$ [36].	92
7.15	Vier reziproke Gitterstäbe nach Oxidation bei Raumtemperatur - Theorie und Experiment	93
7.16	Statistische Zusammensetzung der atomaren Lagen an der Grenzfläche zum amorphen Galliumoxid nach Oxidation bei Raumtemperatur.	94
7.17	Überstrukturreflex vor und nach der Oxidation bei Raumtemperatur	95
7.18	Die epitaktische Oxidschicht kann eine $p(2 \times 1)$ oder $p(1 \times 2)$ Überstruktur bilden. Für jede $p(2 \times 1)$ bzw. $p(1 \times 2)$ Domäne gibt es aufgrund der monoklinen Struktur des Oxides zwei Orientierungen.	99
7.19	$\beta - Ga_2O_3$ mehrere Einheitszellen in Seitenansicht. Zum Vergleich ein Quadrat mit der Größe einer CoGa Einheitszelle; blau - Sauerstoffionen (O^{2-}), rot - Galliumionen (Ga^{3+}). Gleiche Abstände sind durch Verbindungslinien gleicher Farbe dargestellt.	100
7.20	Zwei reziproke Überstrukturgitterstäbe im Vergleich mit Modellen unterschiedlicher Oxiddicke (mit Relaxationen senkrecht zur Oberfläche).	101
7.21	Modell einer Oxidschicht (unrelaxiert) mit fünf Lagen zuzüglich einer Galliumlage. Das Quadrat dient als Maßstab, es besitzt die Größe einer CoGa Einheitszelle ($a_0 = 2.878 \text{ \AA}$).	102
7.22	Modell der geordneten Galliumoxidschicht auf CoGa{100}. Große Kugel entsprechen Sauerstoffionen (blau), kleine rote Kugel sind Galliumionen, wobei die Galliumlage an der Grenzfläche aus ungeladenen Atome besteht!	103
7.23	Überstrukturgitterstäbe der geordneten Oxidschicht (1)	104
7.24	Überstrukturgitterstäbe der geordneten Oxidschicht (2)	105
7.25	Überstrukturgitterstäbe der geordneten Oxidschicht (3)	106
7.26	Fundamentale, reziproke Gitterstäbe nach Oxidation bei 720 K Raumtemperatur - Theorie und Experiment	108
7.27	STM Aufnahme [61] einer bei 700 K und einer Sauerstoffexposition von 1 L oxidierten CoGa{100} Oberfläche. Bildgröße $320 \times 320 \text{ \AA}$	110
8.1	Oxidation bei $T = 640 \text{ K}$, nach 0 (links) bzw. 48 Langmuir (rechts).	112

8.2 Diffuse Streubeiträge in Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition. Die Scanrichtung verläuft im reziproken Raum in H Richtung. Die blauen Pfeile zeigen eine abnehmende Tendenz der Halbwertsbreite der S2 Scans nach 10 bzw. 48 Langmuir. 112

8.3 Intensität entlang der K Richtung (S1). Die Änderung der Halbwertsbreite ist mit Fitkurven durch die diffusen Streubeiträge dargestellt. 113

8.4 Integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung. 114

8.5 Integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung, bei T = 600 K. 115

8.6 Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Sauerstoffexposition. 115

8.7 Diffuse Streubeiträge in Abhängigkeit von Oxidationsdauer. 116

8.8 Integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung, bei T = 740 K. 117

8.9 Sauerstoffexposition bei einer T = 790 K und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken. Oxidbildung findet ab einem Sauerstoffpartialdruck $p \geq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ statt. 118

8.10 Oxidation bei T = 790 K mit einem Sauerstoffpartialdruck von $p \geq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. 118

8.11 Oxidation bei Raumtemperatur: 0 L (links), 80 L (rechts). 120

8.12 Integrierte Intensität entlang der (0 1) Richtung. 120

8.13 Änderung des diffusen Streusignals einer amorphen Oxidschicht bei $H = 0.5, K = 0, L = 0.9$ bei ansteigender Proben temperatur. 122

8.14 Diffuse Streubeiträge von zwei äquivalenten Domänen. 123

8.15 Vollständige Desorption des sich geordneten Oxides, bei T ~ 850 K. 123

8.16 Desorption der geordneten Oxidschicht auf dem (0.5 0) L Oberflächengitterstab - Zeitdauer der Bildfolge 180 s mit einer Temperaturerhöhung von 740 K auf 850 K. 124

A.1 STM Bild Bildgröße 360 Å x 360 Å [36] - mit Line- bzw. Barscan 129

A.2 Vergleich von Barscans mit unterschiedlicher Breite. Bei einer gewissen Scanbreite (Clustergröße) verbreitern sich die Maxima bzw. nimmt deren Anzahl ab. 130

Tabellenverzeichnis

1	parameters used for oxidation of a clean $\text{CoGa}\{100\}$ surface.	xii
2	Mean length and mean width of the gallium oxide islands during growth on a $\text{CoGa}\{100\}$ clean surface at a temperature of $T = 600\text{K}$	xv
3.1	Ausgewählte Eigenschaften Co, Ga und CoGa [11],[55]	21
3.2	Einige Eigenschaften CoO, Co_3O_4 und $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ [73],[54]	24
4.1	Relaxationen in den ersten Lagen von $\{100\}$ Oberflächen.	38
5.1	Parameter bei der Oxidation der $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche für LEED Bild 5.15.	63
6.1	Einstellungen der Energie, Strahleigenschaften und Eingangsschlitze.	67
6.2	Parameter für einen typischen Sputtervorgang bei der Reinigung einer $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche.	68
6.3	Parameter für Oxidations- und Desorptionsprozesse bei der Reinigung der $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche.	68
7.1	Parameter des einfachen Oberflächenmodells mit zwei spiegelsymmetrischen Domänen.	78
7.2	Simulation der realen Oberfläche mit vier Domänen.	81
7.3	Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer zu 100 Prozent rekonstruierten Oberfläche.	87
7.4	Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer zu 50 Prozent rekonstruierten (Zeile 1 und 2) und 50 Prozent unrekonstruierten, relaxierten Oberfläche (Zeile 3 und 4).	87
7.5	Grenzfläche zwischen Volumen und rekonstruierter Oberfläche.	88
7.6	Parameter bei der Oxidation einer $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche bei Raumtemperatur.	91
7.7	Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche mit einer amorphen Galliumoxidschicht.	94
7.8	Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche mit einer amorphen Galliumoxidschicht.	96
7.9	Parameter bei der Oxidation einer $\text{CoGa}\{100\}$ Oberfläche bei 720 K.	97

7.10	CoGa und β -Ga ₂ O ₃ Einheitszellen im Vergleich [4].	98
7.11	Koordinaten der ultradünnen Galliumoxidzelle auf CoGa{100} in Einheiten von a_0 bzw. $2a_0$	103
7.12	Modelle unterschiedlicher β -Ga ₂ O ₃ -artiger Oxiddicke im Vergleich mit dem Experiment, mit und ohne Relaxationen.	107
7.13	Parameter für die Beschreibung der fundamentalen, reziproken Gitterstäbe einer vollständig, oxidbedeckten Oberfläche. Laterale und vertikale Verschiebungen zwischen Oxidschicht und Substrat.	109
7.14	Galliumatome an der Grenzfläche zwischen Kristall und Oxid.	109
7.15	Inselparameter beim Wachstum von Galliumoxid [61].	110
8.1	Mittlere Länge der Galliumoxidinseln nach Oxidation der CoGa{100} Oberfläche bei $T = 640K$	113
8.2	Mittlere Breite der Galliumoxidinseln bei Oxidation der CoGa{100} Oberfläche bei $T = 640K$ nach etwa 5 L.	114
8.3	Mittlere Länge und Breite der Galliumoxidinseln während der Oxidation der CoGa{100} Oberfläche bei $T = 600K$	116
8.4	Mittlere Länge der Galliumoxidinseln nach Oxidation der CoGa{100} Oberfläche bei $T = 740K$	117

Literaturverzeichnis

- [1] *Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer*, J. Appl. Cryst. **30** (1997), 532–543.
- [2] *Rod: A program for surface x-ray crystallography*, J. Appl. Cryst. **33** (2000), 401–405.
- [3] A. T. Fromhold and E.L.Cook, *Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals: Electron Tunneling and Ionic Diffusion*, Phys. Rev. **158(3)** (1966), 600–612.
- [4] Johan Ahman, Göran Svenson, and Jörgen Albertson, *Reinvestigation of β -Gallium Oxide*, Acta Crystallography **C52** (1996), 1336–1338.
- [5] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2001.
- [6] J.N. Andersen, H.B. Nielsen, L. Petersen, and D.L. Adams, *Oscillatory Relaxation of the Al(110) surface*, Journal of Physics C **17** (1984), 173.
- [7] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editions, Philadelphia, Saunders College, 1987.
- [8] A.T. Fromhold , JR., *Theory of metal oxidation - Volume 2 - Space Charge; Series 'Defects in crystalline solids', Volume 12, S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1980.
- [9] A.T. Fromhold and E.L. Cook, *Schottky Emission as a rate-limiting factor in thermal oxidation of metals*, Phys. Rev. Lett. **17** (1966), 1212–1216.
- [10] P. Auger, *Rückblick auf den Auger-Prozeß*, Surface Science **48** (1975), 1–8.
- [11] Massalski T. B., *Binary Alloy Phase Diagrams (American Society for Metals)*, Metals Park, OH, 1986.
- [12] M. Bäumer and H. J. Freund, *Metal deposits on well-orderd oxide films*, Progress in Surface Science **61** (1999), 127–198.

- [13] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *7 × 7 Reconstruction of Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 120–123.
- [14] V. Blum, *On the Interplay of Surface Segregation and Bulk Order in Binary Alloys*, Ph.D. thesis, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2001.
- [15] H. Brune, Y. Wintterlin, R.J. Behm, and G. Ertl, *Surface migration of hot adatoms in the course of dissociative chemisorption of oxygen on Al(111)*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 624.
- [16] S. A. Chambers, *Epitaxial growth and properties of thin film oxides*, Surface Science Reports **39** (2000), 105–180.
- [17] H.G. Che and C.T. Chan, *Surface atomic structures, surface energies and equilibrium crystal shape of molybdenum*, Phys. Rev. B **57** (1998), 1875.
- [18] K.D. Childs, B.A. Carlson, and LaVanier L.A. et al., *Handbook of auger electron spectroscopy, 3rd edition*, Physical Electronics Industries, 1994.
- [19] F. Comin, *A cryogenically cooled, sagittal focusing scanning monochromator for ESRF*, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995), 2082–2084.
- [20] H.L. Davis and J.R. Noonan, *in: J.F. van der Veen, M.A. van Hove (Eds.) The structure of surfaces II*, Springer Series in Surface Science Vol. 11, Springer Verlag, 1988.
- [21] C. Davisson and L.H. Germer, *Diffraction of Electrons by a crystal of Nickel*, Physical Review **30** (1927), 705–740.
- [22] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer Tracts in Modern Physics - Vol. 126, Springer Verlag, 1992.
- [23] V. Drchal, A. Pasturel, R. Monnier, J. Kudrnovsk, and P. Weinberger, *Theory of surface segregation in metallic alloys: The general perturbation method*, Comp. Mat. Sci. **15** (1999), 144–168.
- [24] E. Vlieg, *Manual: From beam time to structure factors*, Solid State Chemistry, University of Nijmegen.
- [25] P. R. Emtage and W. Tantraporn, *Schottky emission through thin insulating films*, Phys. Rev. Letters **8** (1962), 267.
- [26] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, 1985.

- [27] Reiss G. et al., *Riesenmagnetowiderstand-Transfer in die Anwendung*, Phys. Bl. **54** (1998), 339, Wiley Verlag.
- [28] M. Fleischer, *Präparation und Charakterisierung von Ga_2O_3 -Dünnschichten. Untersuchung der gassensitiven elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften*, Ph.D. thesis, Technische Universität München, 1992.
- [29] M. Fleischer and H. Meixner, *Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors*, Sensors and Actuators **B 52** (1998), 179–187.
- [30] R. Franchy, *Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces*, Surface Science Reports **38** (2000), 195–204.
- [31] R. Franchy, M. Eumann, and G. Schmitz, *Elemental steps in the growth of thin $\beta - Ga_2O_3$ films on $CoGa(100)$* , Surf. Sci. **470** (2001), 337–346.
- [32] H.-J. Freund and M. Bäumer, *Metal deposits on well-ordered oxide films*, Progress in Surface Science **61** (1999), 127–198.
- [33] W. Friedrich, P. Knipping, and von Laue, *Interferenzererscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Annalen der Physik (series 4) **61** (1913), 971–988.
- [34] A. T. Fromhold and E. L. Cook, *Kinetics of Oxide film growth on metal crystals: Thermal Electron Emission and Ionic Diffusion*, Phys. Rev. **163** (1967), 650–664.
- [35] E. Fromm, *Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1998.
- [36] P. Gassmann, *Ultra dünne Oxid- und Nitridschichten auf den intermetallischen Verbindungen $NiAl$ und $CoGa$* , Ph.D. thesis, RWTH Aachen, 1997.
- [37] S. Geller, *Structure of $\beta - Ga_2O_3$* , Journal of Chemical Physics **33** (1960), 676–684.
- [38] A. Guinier, *X-ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals & Amorphous Bodies*, Dover Publications, Inc., New York, 1994.
- [39] K. Heinz, *Structural analysis of surfaces by LEED*, Progr. Surf. Sci. **27** (1988), 239–326.
- [40] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1994.
- [41] V. Holý, W. Pietsch, and T. Baumbach, *High Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [42] G.G. Jernigan, C.L. Silvestre, M. Fatemi, M.E. Twigg, and P.E. Thompson, *Composition and morphology of $SiGe$ alloys grown on $Si(1\ 0\ 0)$ using an Sb surfactant*, Journal of Crystal Growth **213** (2000), 299–307.

- [43] A.T. Fromhold, JR., *Theory of metal oxidation - Volume 1 - Fundamentals; Series 'Defects in crystalline solids', Volume 9, S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [44] K. Heinz, *LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination*, Rep. Prog. Phys. **58** (1995), 637–704.
- [45] M. Kaisermayr, J. Combet, H. Ipsier, H. Schicketanz, B. Sepiol, and G. Vogl, *Determination of the elementary jump of Co in CoGa by quasielastic neutron scattering*, Phys. Rev. B **63** (2001), 054303.
- [46] C. Kittel, *Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, München, Wien, 1996.
- [47] M. O. Krause, *Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells*, J. Phys. Chem. Ref. Data **8(2)** (1979), 307.
- [48] M. Lohmeier and E. Vlieg, *Angle Calculations for a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer*, J. Appl. Cryst. **26** (1993), 706–716.
- [49] N. T. McDevitt and W. L. Baun, *Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700 – 240cm⁻¹)*, Spectrochimica Acta **20** (1964), 799–807.
- [50] T. Miyata, T. Nakatani, and T. Minami, *Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors*, Journal of Luminescence **87-89** (2000), 1183–1185.
- [51] F.M. Pan, C. Pflitsch, R. David, L.K. Verheij, and R. Franchy, *Reconstruction of the CoGa(100) surface studied by thermal-energy helium atom scattering, LEED and AES*, Physical Rev. B **63** (2001), 125414.
- [52] N. Pander and M. Holtz, *Schlaglichter von der ISSCC in San Francisco*, c't Magazin **5** (2001), 24.
- [53] J.S. Pedersen, *Surface relaxation by the keating model: A comparison with ab-initio calculations and x-ray diffraction experiments*, Surf. Sci. **210** (1989), 238–250.
- [54] W. Pies and A. Weiss, *Landolt-Börnstein - Volume 7 Crystal Structure Data of Inorganic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [55] B. Predel and W. Vogelbein, *Thermodynamische Untersuchung der Systeme Eisen-Gallium, Kobalt-Gallium*, Thermochemica Acta **13** (1975), 133.
- [56] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Press Syndicate of University of Cambridge, 1988.

- [57] G. Renaud, *Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering*, Surface Science Reports **32** (1998), 1–90.
- [58] K. A. Ritley, M. Schlestein, and H. Dosch, *Datascan: An extensible program for image analysis in Java*, Computer Physics Communications **137** (2001), 300–311.
- [59] I.K. Robinson and D.J. Tweet, *Surface x-ray diffraction*, Rep. Prog. Phys. **55** (1992), 599–651.
- [60] Bergmann Schäfer, *Festkörperphysik*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992.
- [61] G. Schmitz, *Neuartige Dünnschichtsysteme auf Basis der intermetallischen Verbindungen CoGa und InPd*, Ph.D. thesis, RWTH Aachen, 1999.
- [62] R. L. Schwöbel, *Oxide Formation on Magnesium Single Crystals. I. Kinetics of Growth*, Journal of Applied Physics **34** (1963), 2776.
- [63] PD Dr. Ulrich Starke, *persönliche Mitteilung*, MPI für Festkörperforschung.
- [64] A. Stierle, V. Formoso, F. Comin, and R. Franchy, *Surface X-ray diffraction study on the initial oxidation of NiAl(100)*, Surf. Sci. **467** (2000), 85–97.
- [65] A. Stierle, F. Renner, R. Streitl, and H. Dosch, *Observation of bulk forbidden defects during the oxidation of NiAl(110)*, Phys. Rev. B **64** (2001), 165413.
- [66] A. Thompson, D. Attwood, and E. Gullikson et al., *X-RAY DATA BOOKLET*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkley, CA, 2001.
- [67] A. Titov and W. Moritz, *Structure of the clean Ta(100) surface*, Surface Science **123** (1982), L706–L716.
- [68] X. Torrelles, H. van der Vegt, V.H. Etgens, P. Fajardo, J. Alvarez, and S. Ferrer, *The structure of the Ge(001)-(2x1) reconstruction investigated with X-ray diffraction*, Surf. Sci. **364** (1996), 242–252.
- [69] E. Vlieg, *A (2+3)-Type Surface Diffractometer: Mergence of the z-Axis and (2+2)-Type Geometries*, J. Appl. Cryst. **31** (1998), 198–203.
- [70] Z.D. Wang, Y.S. Li, and F. Jona adn P.M. Marcus, *Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron*, Solid State Commun. **61** (1987), 623–626.
- [71] B.E. Warren, *X-RAY Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York, 1990.
- [72] WWW-Adresse, *X-ray interactions with matter*, www-cxro.lbl.gov.
- [73] R. W. G. Wyckhoff, *Crystal Structures (Second Edition)*, Wiley and Sohns, NY, 1963.

- [74] R. Yu and H. Krakauer, *Equilibrium geometry and electronic structure of the low-temperature W(001) surface*, Phys. Rev. B **45** (1992), 8671–8678.
- [75] T. Zambelli, *Dissoziationsvorgänge, Diffusion und Phasenbildung bei der Adsorption an Oberflächen: Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop*, Ph.D. thesis, Freien Universität Berlin, 1996.
- [76] T. Zambelli, J.V. Barth, J. Wintterlin, and G. Ertl, *Complex pathways in dissociative adsorption of oxygen on platinum*, Nature **390** (1997), 495–497.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Dosch danke ich sehr herzlich für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung und für die interessante, herausfordernde Themenstellung, die die vorliegende Arbeit in einem exzellenten, internationalen Umfeld ermöglicht hat.

Herrn Prof. Dr. M. Dressel danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Mitberichts.

Mein besonderer Dank gilt den Mitgliedern der Oxidationsgruppe, insbesondere Herrn Dr. A. Stierle für die Betreuung dieser Arbeit und die Einführung in das Gebiet der Oberflächenröntgenbeugung. F. Renner, G. Kumaragurubaran, C. Tieg und I. Costina für deren Hilfe bei Experimenten am Synchrotron und die sehr gute Zusammenarbeit.

Frau Annette Weißhardt danke ich für die Hilfe bei der Probenpräparation, Frank Adams, Stefan Weber und Ernst Günter für die hervorragende Zusammenarbeit in technischen Angelegenheiten, sowie die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Marion Kelsch danke ich für Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen.

Meinen Bürokollegen Dina Carbone und Oleg Shchyglo für eine sehr angenehme, freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, gelegentliche Arbeitspausen mit Eis oder Kaffee und vielen lustigen Momenten im Büroalltag.

Den Mitarbeitern von ID 32 an der ESRF in Grenoble, insbesondere Herrn Dr. J. Zegenhagen und Herrn Dr. B. Cowie für die Unterstützung an der Beamline.

Prof. R. Franchy vom Institut für Oberflächen und Grenzflächen am Forschungszentrum Jülich für das Überlassen eines CoGa Kristalls, sowie seinem Mitarbeiter W. Babik für die Unterstützung bei der Präparation der Proben bei Synchrotronexperimenten und die offene Kooperation.

Prof. S. Moss für sein Interesse an dieser Arbeit, hilfreichen Diskussionen über dünne Oxid-

schichten und seinen Ratschlägen.

Dr. Ken A. Ritley für die Entwicklung des Programms Datascan, das professionelle Bildverarbeitung von 2D Röntgendaten ermöglicht und für die Auswertung sehr wichtiger Beitrag war.

Andreas Schöps, Matthias Denk, Ingo Ramsteiner, Simon Engeman, Dr. Bärbel Krause, Dr. Arndt Dürr, Dr. Matthias Linde, Dr. Christian Ern und Dr. Bert Nickel für deren gute Zusammenarbeit und die Aktivitäten jenseits des Arbeitsalltags.

Den Mitgliedern der Abteilung Dosch und den Mitgliedern aller anderen Abteilungen am MPI für Metallforschung für deren Hilfsbereitschaft, zahlreiche Diskussionen und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Den Sekretärinnen Petra Neziraj und Iris Wittman danke ich insbesondere für deren Unterstützung während meiner Tätigkeit als Doktorandensprecher und die immer gute und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern der Werkstätten von MPI und ITAP für ihre flexible und kompetente Hilfe bei der Lösung technischer Probleme.

Meinen Eltern für deren fürsorgliche Unterstützung, da sie mein Studium und damit diese Arbeit ermöglicht haben.

Lebenslauf

Reinhard Streitl

geboren am 3. Juli 1971 in Mussenhausen, Bayern
Familienstand, Religion ledig, r.-k.
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulische Ausbildung

1977 – 1981 Grundschule Sontheim
1981 – 1982 Hauptschule Erkheim
1982 – 1984 Realschule Maristenkolleg Mindelheim
1984 – 1991 Gymnasium Maristenkolleg Mindelheim
Abitur Juli 1991

Wehrdienst

07/1991 – 09/1992 Wehrdienst bei der Luftwaffe

Studium

10/1992 – 12/1998 Physikstudium an der Universität Ulm
Hauptseminare:
-*Experimentelle Methoden der Festkörperphysik*
-*Spezielle und Allgemeine Relativitätstheorie*
Nichtphysikalisches Wahlfach: *Wahrscheinlichkeitsrechnung*

10/1997 – 12/1998 Diplomarbeit: *Ramanspektroskopie an III-V Halbleitern*

03/1999 – heute Doktorand am Max-Planck-Institut für Metallforschung
in Stuttgart

Thema der Dissertation:
Oxidation von CoGa Oberflächen untersucht mit
oberflächensensitiver Röntgenbeugung

Auslandsaufenthalt

März - April 2001: HERCULES Kurs in Grenoble, Frankreich