

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK  
GARCHING BEI MÜNCHEN

**Epitaxie und Magnetismus  
dünner Schichten**

Epitaxy and Magnetism of  
Thin Films

**Thomas Detzel**

IPP 9/101

Juli 1994

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die  
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

July 1994

**Abstract**

This work represents a multitechnique study of the structural and magnetic properties of ultrathin iron films on Cu(001) using low-energy ion scattering (LEIS), medium-energy electron diffraction (MEED) and spin-polarized as well as conventional appearance-potential spectroscopy (SPAPS, APS). The experiments demonstrate the critical influence of morphology and lattice parameters on magnetic properties. The growth mode of the Fe-on-Cu system turns out to be much more sophisticated and interesting than anticipated from predictions based on simple thermodynamic arguments. The system is characterized by a rich variety of morphological and crystallographic phases depending on preparation conditions and film thickness. Below 2 monolayers (ML), where room temperature growth is dominated by island formation and copper diffusion, no ferromagnetic order is detected. Near 2 ML a relatively smooth fcc iron bilayer can be stabilized exhibiting ferromagnetic behaviour with out-of-plane anisotropy. 5 to 10 ML of fcc Fe show a strongly reduced SPAPS spin-asymmetry. The signal is consistent with a ferromagnetic surface layer on top of non-ferromagnetic fcc iron. For thicknesses larger than 10 ML a structural transition to bcc Fe occurs, which shows ferromagnetic behaviour with in-plane anisotropy.

The line shape of the Fe  $2p_{3/2}$  appearance-potential signal was found to be sensitive to the geometric arrangement of the films providing the possibility of correlating structural and magnetic properties by means of a single measurement.

Juli 1994

**Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit wurden die epitaktischen und magnetischen Eigenschaften ultradünner Eisenfilme auf Cu(001) untersucht. Als Untersuchungsmethoden dienten niederenergetische Ionenstreuung (LEIS), Beugung mittlereenergetischer Elektronen (MEED) und – erstmals auf ein Dünnschichtsystem angewendet – spinpolarisierte sowie konventionelle Auftrittspotential-Spektroskopie (SPAPS, APS). Die Experimente demonstrieren die starke Abhängigkeit magnetischer Eigenschaften von Filmmorphologie und -struktur. Das Wachstum von Fe/Cu(001) erweist sich als viel komplexer und interessanter als anhand einfacher thermodynamischer Theorien erwartet wird. Abhängig von den Präparationsbedingungen und der Schichtdicke ergibt sich eine Vielzahl an morphologischen und strukturellen Phasen. Die Unterschiede in der geometrischen Anordnung der Filmatome spiegeln sich unmittelbar in den magnetischen Eigenschaften wieder. Bei Bedeckungen kleiner als 2 Monolagen (ML) ist das Wachstum von Inselbildung und Cu-Diffusion dominiert. Es wird keine ferromagnetische Ordnung detektiert. Bei 2 ML liegt eine zusammenhängende fcc-Fe-Schicht vor, die ferromagnetisches Verhalten mit Anisotropie senkrecht zur Filmebene zeigt. 5 bis 10 ML fcc-Eisen weisen eine stark reduzierte Spinasymmetrie des SPAPS-Signales auf. Diese ist konsistent mit dem Signal einer ferromagnetischen Oberflächenlage auf nicht ferromagnetischem fcc-Eisen. Der strukturelle Phasenübergang zu bcc-Eisen für Schichtdicken größer als 10 ML wird vom Umklappen der Magnetisierung in die Filmebene begleitet.

© Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Mai 1994 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Festkörperepitaxie</b>	<b>3</b>
2.1	Was bedeutet Epitaxie?	3
2.2	Wachstumsmodus	4
2.3	Ausgleich der Gitterfehlanpassung	8
2.4	Epitaxie bei struktureller Fehlanpassung	11
2.5	Epitaktische Voraussetzungen für Fe/Cu(001)	13
2.6	Untersuchungsmethoden	16
2.6.1	Beugung mittelenergetischer Elektronen (MEED)	16
2.6.2	Niederenergetische Ionenstreuung (LEIS)	19
2.7	Experiment	27
<b>3.</b>	<b>Wachstum, Struktur und Stabilität von Fe/Cu(001)</b>	<b>31</b>
3.1	MEED-Untersuchungen und Bedeckungseichung	31
3.2	Wachstum und Struktur untersucht mit LEIS	35
3.2.1	Präparation bei Raumtemperatur	35
3.2.2	Abbruch des fcc-Wachstums	43
3.2.3	Temperatureffekte	47
3.2.4	Diskussion	52
3.3	Temperaturstabilität	61
3.3.1	Ergebnisse	62
3.3.2	Diskussion	68
3.4	Zusammenfassung	71

<b>4.</b>	<b>Magnetismus ultradünner Filme</b>	<b>73</b>
4.1	Kollektiver Magnetismus in 3d-Übergangsmetallen	73
4.2	Magnetische Phasen von bcc- und fcc-Eisen	77
4.3	Magnetische Eigenschaften ultradünner Filme	79
4.4	Spinpolarisierte Auftrittspotential-Spektroskopie (SPAPS)	85
4.5	Experiment	90
<b>5.</b>	<b>Magnetismus und Struktur von Fe/Cu(001) untersucht mit SPAPS</b>	<b>94</b>
5.1	Spinpolarisierte Messungen	95
5.1.1	Bedeckungsabhängigkeit der Spinasymmetrie	95
5.1.2	Adsorptions- und Diffusionsexperimente	100
5.1.3	Temperaturabhängigkeit der Spinasymmetrie	102
5.1.5	Diskussion	107
5.2	Spinintegrierte Spektroskopie	114
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
	<b>Dank</b>	<b>133</b>

# Kapitel 1

## Einführung

Das Interesse an ultradünnen magnetischen Schichten und Schichtsystemen hat sich in den letzten Jahren stürmisch entwickelt. Kaum ein Gebiet der modernen Festkörper- und Materialforschung verspricht vergleichbare Gewinne sowohl für die Grundlagenphysik als auch für die Hochtechnologie. Die Hauptanwendung finden magnetische Schichten in modernen magneto-optischen Informationsträgern. Der Bedarf der Speicherung immer umfangreicherer Datenmengen und deren rasche Verfügbarkeit, vor allem in der Bildverarbeitung (*Campagna 1986*), begründen die zahlreichen und kostenintensiven Forschungsanstrengungen aller führenden Hersteller. Um in magneto-optischen Datenträgern, die prinzipiell einen sehr schnellen Zugriff erlauben, die Informationsdichte zu erhöhen, sind an die verwendeten magnetischen Materialien besondere Anforderungen gestellt. Die aktive Schicht sollte senkrecht zur Oberfläche magnetisierbar sein und eine hohe Remanenz aufweisen. Die Curie-Temperatur sollte sich im Bereich zwischen 400 - 600 K bewegen, um die notwendige Leistung beim Schreib- und Löschozeß möglichst gering zu halten und um gleichzeitig Datensicherheit auch bei etwas höheren Temperaturen zu gewährleisten. Gegenwärtig richtet sich das Augenmerk auf ferromagnetisch koppelnde Pt/Co- und Pd/Co-Vielfachschichten (*Carcia 1991*). Diese bestehen aus zahlreichen, nur wenige Atomlagen dicken Kobaltfilmen, die durch ultradünne Zwischenschichten aus Platin oder Paladium getrennt sind. Durch Variation der einzelnen Schichtdicken lassen sich die magnetischen Eigenschaften gezielt beeinflussen und den Erfordernissen anpassen. Auch außerhalb der Daten- und Informationstechnik weckte die Entdeckung des Super-Magnetowiderstands-Effektes in antiferromagnetisch koppelnden Vielfachschichten wie Fe/Cr oder Co/Cu (*Baibich 1988, Parkin 1990*) großes Interesse.

Trotz der vielfältigen Anwendungen sind die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse in diesen Materialien oft nur unzureichend verstanden. Um das subtile Wechselspiel zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften zu studieren, läßt man magnetische Schichten auf bestimmten Substraten epitaktisch aufwachsen und erzeugt dabei auch neue strukturelle Phasen, die als Volumenmaterialien nicht vorkommen. Zudem unterscheidet sich das magnetische Verhalten eines ultradünnen (zweidimensionalen) Filmes grundsätzlich von jenem des entsprechenden Volumensystemes.

Ziel ist es, möglichst ideale Schichten herzustellen und deren magnetische Eigenschaften genau zu charakterisieren. Es müssen Fragen nach der Existenz von magnetischer Ordnung, deren Richtung und Temperaturverhalten beantwortet werden. Das Verhalten der künstlich erzeugten Schichten hängt empfindlich von chemischer Zusammensetzung, Morphologie und Struktur ab und wird folglich stark von den Eigenschaften der Substratoberfläche beeinflusst. Die wichtigste Voraussetzung für erfolgreiche Studien ist deshalb eine genaue Kenntnis und Kontrolle des epitaktischen Wachstumsprozesses und der sich daraus ergebenden Anordnung der Atome. Was zunächst als Nachteil erscheint, trägt im Laufe des Erkenntnisprozesses maßgeblich zum Verständnis magnetischer Phänomene bei. Morphologie, Struktur und reduzierte Dimension werden mit Ergebnissen bezüglich des Magnetismus in einen wohldefinierten Zusammenhang gebracht.

Gegenstand dieser Arbeit ist die kontrollierte Herstellung und umfassende strukturelle sowie magnetische Charakterisierung ultradünner Eisenfilme auf einer Cu(001)-Einkristalloberfläche. Diese Materialkombination ist ein wichtiges Modellsystem sowohl für das epitaktische Verwachsen zweier Übergangsmetalle als auch für magnetische Phänomene in ultradünnen Schichten. Bereits Ende der fünfziger Jahre, also noch lange bevor aufwendige Ultrahochvakuum-Anlagen zur Schichtherstellung verfügbar waren, erkannte man, daß Eisen auf Cu(001)-Oberflächen in einer kubisch flächenzentrierten (fcc) Kristallstruktur stabilisiert werden kann (*Haase 1959*). In der Natur kommt diese Modifikation bei Normdrücken nur in einem Temperaturbereich zwischen 1185 K und 1667 K vor. Die Curie-Temperatur von natürlichem kubisch raumzentrierten (bcc) Eisen, das bekanntlich ferromagnetisch ist, liegt jedoch bereits bei 1042 K. Man erwartet und beobachtet deshalb für die fcc-Phase bei den erforderlichen Temperaturen keinen Ferromagnetismus. Welches sind nun die magnetischen Eigenschaften von fcc-Eisen bei tieferen Temperaturen?

Obwohl der "Evergreen" Fe/Cu(001) zu den am häufigsten untersuchten magnetischen Schichtsystemen gehört, wird immer noch kontrovers sowohl über das Wachstum und die Struktur als auch über das magnetische Verhalten diskutiert. Hier scheint das subtile Wechselspiel zwischen geometrischer Anordnung der Atome und Magnetismus besonders deutlich zu werden. Während sich in den vergangenen Jahren die einzelnen Gruppen meist entweder auf strukturelle oder magnetische Studien beschränkten, war das Ziel dieser Arbeit beide Teilstudien durchzuführen und in direkte Beziehung zu setzen.

## Kapitel 2

# Festkörperepitaxie

### 2.1 Was bedeutet Epitaxie?

Scheidet man Atome auf einer Einkristalloberfläche ab, beobachtet man meist eine Orientierungsbeziehung zwischen den Kristallgittern von Substrat und aufgewachsener Schicht. Bereits vor 150 Jahren zeigte *Frankenheim (1839)*, daß Natriumnitratkristallite, die aus der Lösung auf Kalzit abgeschieden wurden, bezüglich der Unterlage eine ausgezeichnete Orientierung annahmen. *Royer (1928)* prägte für derartige Phänomene den Begriff "Epitaxie" (Griechisch  $\epsilon\pi - \tau\alpha\xi\iota\zeta$  = auf - Anordnung) und benutzte Röntgenbeugung, um die notwendigen kristallographischen Voraussetzungen für eine epitaktische Beziehung zu bestimmen. Eine Film/Substrat-Kombination bezeichnet man insbesondere dann als epitaktisch, wenn ein Parallelismus sowohl zwischen spezifischen kristallographischen Ebenen des Film/Substrat-Paares als auch zwischen bestimmten Kristallrichtungen innerhalb dieser Ebenen existiert (*Zangwill 1991*). Gemäß dieser Definition ist epitaktisches Wachstum nicht an übereinstimmende Kristallstrukturen von Substrat und Film gebunden. Eine epitaktische Beziehung erwartet man stets dann, wenn durch das orientierte Aufwachsen eine Grenzfläche mit höherer Bindungsenergie entsteht, als dies bei einer zufälligen Konfiguration der Atome der Fall wäre (*Peercy 1990*).

Die Bedeutung der Festkörperepitaxie für die Herstellung neuer Materialien und Strukturen läßt sich bereits beim Betrachten des Periodensystems der Elemente erkennen. Während die meisten der gegenwärtig bekannten chemischen Verbindungen auf einer kleinen Anzahl von Elementen basieren (H, C, N, O, S, ...), eröffnen die weit zahlreicher vorhandenen Metalle bei entsprechender Kombination nahezu grenzenlose Möglichkeiten (*Egelhoff 1989*). Dennoch ist das Verständnis von epitaktischem Wachstum und die daraus abgeleitete gezielte Kontrolle des mikroskopischen Prozesses sehr begrenzt. Es existiert bislang keine geschlossene Theorie, die es erlaubt aus physikalischen Daten von Substrat- und Adsorbatmaterial einschließlich der Präparationsbedingungen, epitaktisches Wachstum richtig vorauszusagen. *Egelhoff et al. (1989)* bezeichnen den Kenntnisstand der Prozeßkontrolle Ende der 80-er Jahre als vergleichbar mit jenem organischer Chemiker im späten 19. Jahrhundert. Zu jener

Zeit hatte man nur ein primitives Wissen bezüglich der Kontrolle von chemischen Reaktionen, die die Synthese neuer Verbindungen erlaubten. Das lawinenartige Anwachsen an künstlichen chemischen Substanzen beruht unmittelbar auf den Anstrengungen, die elementaren Verbindungsprozesse auf atomarer Ebene zu verstehen und zu kontrollieren. Soll die moderne Festkörperepitaxie diesem Beispiel folgen, ist es notwendig die grundlegenden Prozesse zu verstehen. Im folgenden werden einige theoretische Modelle beschrieben, anhand derer in gewissen Fällen epitaktisches Wachstum interpretiert werden kann.

## 2.2 Wachstumsmodus

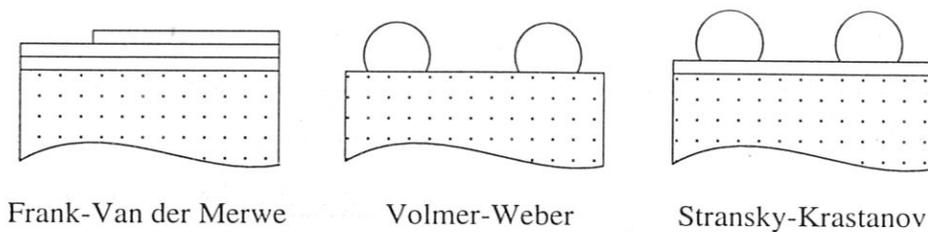
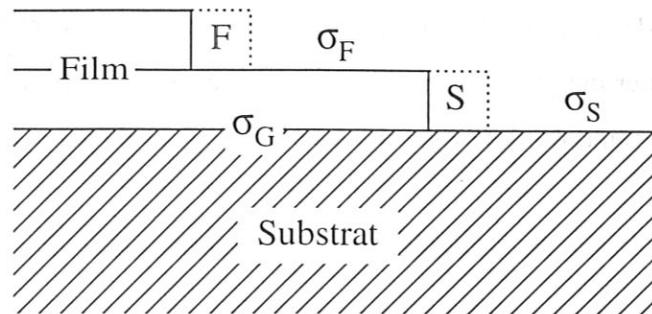


Abb. 1: Die drei fundamentalen Wachstumsformen der Bauer'schen Gleichgewichtstheorie.

Bereits in den Anfängen des Studiums epitaktischen Wachstums zeigte sich, daß abge-schiedene Filme unterschiedliche Morphologien annehmen können. *Bauer (1958)* schlug anhand thermodynamischer Überlegungen drei fundamentale Wachstumsformen vor, die nach ihren Entdeckern benannt sind (Abb. 1): ein zweidimensionales Lagenwachstum (Frank-Van der Merwe (FM)), ein Wachstum von dreidimensionalen Inseln (Volmer-Weber (VW)) und ein zweidimensionales Lagenwachstum gefolgt von einem dreidimensionalen Inselwachstum (Stransky-Krastanov (SK)). In der phänomenologischen Theorie von Bauer wird der Wachstumsmodus durch das Wechselspiel der freien Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Partner bestimmt<sup>1</sup>. Durch Minimierung der gesamten freien Energie ergibt sich die jeweilige Gleichgewichtskonfiguration. In Abb. 2 sind die Bauer'schen Überlegungen veranschaulicht. Jede Stufe sei von monoatomarer Höhe und  $\sigma_S$ ,  $\sigma_F$  und  $\sigma_G$  seien die freien Energien der

<sup>1</sup> Die (spezifische) Oberflächenenergie  $\sigma$  eines Festkörpers ist definiert als die benötigte Energie pro Einheitsfläche, um beim Spalten zwei identische Oberflächen zu erzeugen. Werden zwei Festkörper A und B in Kontakt gebracht, so ergibt sich die (spezifische) Grenzflächenenergie zu  $\sigma_G := \sigma_A + \sigma_B - \beta$ , wobei  $\beta$  die freiwerdende Bindungsenergie ist.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung der Substrat/Film-Konfiguration zur Ableitung des Bauer-Kriteriums. S und F kennzeichnen Adsorptionsplätze auf dem Substrat bzw. auf dem Film.  $\sigma_S$  und  $\sigma_F$  bezeichnen die freien Oberflächenenergien von Substrat und aufwachsender Schicht,  $\sigma_G$  ist die freie Grenzflächenenergie.

Oberflächen von Substrat, Film bzw. deren Grenzfläche. Ist es für die Energiebilanz günstiger, wenn ein auftreffendes Adsorbatatom sich auf dem Substrat (z. B. an der Stelle S) anstatt auf der Filmoberfläche (z. B. am Ort F) niederläßt, wird zweidimensionales (2D) Lagenwachstum bevorzugt. Andernfalls werden die Filmatome das Substrat nicht benetzen, sondern sich zu dreidimensionalen (3D) Inseln zusammenlagern. Definiert man eine Größe  $\Delta\sigma := \sigma_F + \sigma_G - \sigma_S$  als die Energieänderung beim Benetzen der Unterlage, läßt sich das sogenannte "Bauer-Kriterium" ablesen:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma < 0 &\Rightarrow \text{benetzend} && \text{(FM)} \\ \Delta\sigma > 0 &\Rightarrow \text{nicht benetzend} && \text{(VW)} \end{aligned} \tag{1}$$

Günstig für ein 2D-Lagenwachstum ist eine kleine Oberflächenenergie des Adsorbates  $\sigma_F$  bei gleichzeitig großem  $\sigma_S$ . Auch ist ersichtlich, daß eine kleine Grenzflächenenergie  $\sigma_G$  (starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Film) den Lage-für-Lage-Modus unterstützt.

Der Stransky-Krastanov-Mechanismus ergibt sich in der Bauer-Theorie, falls man Spannungen im Film berücksichtigt. Die oben geforderten Voraussetzungen für das vollständige Benetzen des Substrates seien erfüllt. Sind Film- und Substratome chemisch verschieden (Heteroepitaxie) tritt grundsätzlich eine Gitterfehlانpassung auf. Betrachtet man das Substratgitter als starr, muß sich der Film durch elastische Verzerrungen dem Substrat anpassen, wofür Energie aufgewendet werden muß. Wird dieser Energieterm S, der stets positiv ist,

berücksichtigt und wendet man das Bauer-Kriterium Lage für Lage während des Wachstumsprozesses an, so gilt unter der Bedingung, daß die Wechselwirkung mit dem Substrat nur die erste Adsorbatlage beeinflusst, für das Wachstum der zweiten Atomlage die Beziehung,

$$\Delta\sigma = S > 0 \quad (2)$$

Das Aufwachsen dieser Lage ist aus Sicht der Ober- und Grenzflächenenergien homoepitaktisch. Hieraus ergibt sich, daß nur die erste Atomlage das Substrat benetzen kann und sich das darauf deponierte Material zu 3D-Inseln zusammenlagert<sup>2</sup>. Dies bedeutet jedoch, daß bei Heteroepitaxie der Frank-Van der Merwe-Mechanismus niemals ein thermodynamisches Gleichgewicht beinhalten kann, sondern lediglich einen metastabilen Zustand bezüglich der Inselbildung auf einer dünnen benetzenden Schicht darstellt. Ideales Monolagenwachstum kommt in dieser Gleichgewichtstheorie nur bei verschwindender Gitterfehlpassung (Homoepitaxie) vor. Neuere molekulardynamische Rechnungen unterstützen obige Schlussfolgerungen und führen zu einem morphologischen Phasendiagramm, in welchem bei endlicher Fehlanpassung abhängig von der Substrat/Adsorbat-Wechselwirkung nur die SK- und VW-Wachstumsmoden vorkommen (*Grabow 1988*).

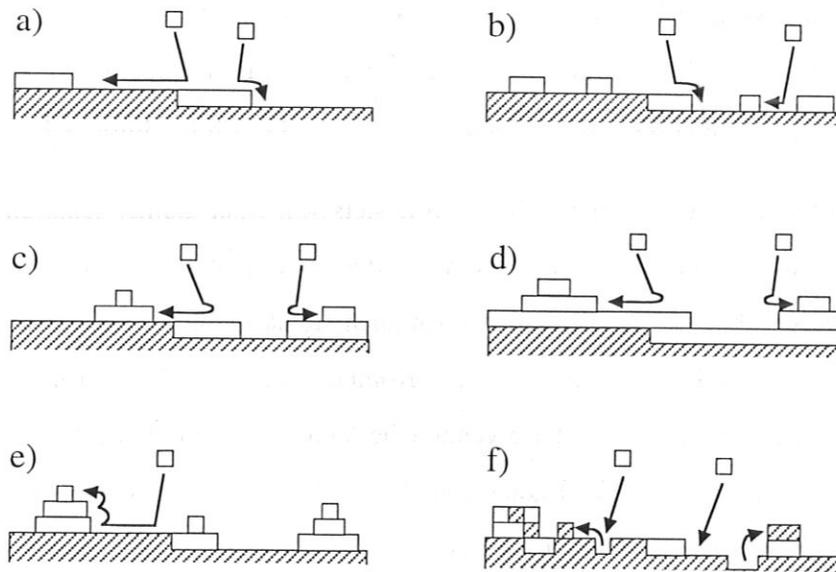
Obwohl thermodynamische Gleichgewichtskonzepte eine zentrale Rolle in der Beschreibung von Wachstumsprozessen spielen, sind sie oft nicht in der Lage die Morphologie richtig vorauszusagen. Dies liegt erstens daran, daß die in die Theorie eingehenden Materialparameter nur unzureichend bekannt sind. Während die freien Oberflächenenergien noch relativ leicht zugänglich sind (*Mezey 1982*), ist es schwierig die Grenzflächenenergien genau zu bestimmen (*Gerkema 1983*). Zudem fehlen die genauen Werte für die Verzerrungsenergien an der Grenzfläche und in den Schichten, die durch die Fehlanpassung der Gitter hervorgerufen werden. Zweitens ist das Übertragen makroskopischer Größen auf mikroskopische Systeme wie Monolagen sehr fragwürdig. Dennoch konnte in zahlreichen experimentellen Arbeiten gezeigt werden, daß Tendenzen des Filmwachstums bereits durch diese einfachen Überlegungen qualitativ richtig wiedergegeben werden (*Bauer 1982*).

Die Morphologie eines dünnen Filmes wird aber nicht nur durch die thermodynamischen Eigenschaften des Film/Substrat-Systemes bestimmt, sondern hängt auch entscheidend

---

<sup>2</sup> Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung mit dem Substrat nicht nur die erste Adsorbatlage beeinflusst, sind auch zwei bis drei Atomlagen in der FM-Morphologie denkbar.

von kinetischen Effekten ab. Damit die auftreffenden Atome überhaupt ihre Gleichgewichts-konfiguration einnehmen können, müssen sie sich mehr oder weniger frei auf der Oberfläche bewegen. Dies setzt eine hohe Mobilität der deponierten Atome, insbesondere auch über Stufen hinweg, voraus. Abb. 3 zeigt schematisch, welche mikroskopischen Vorgänge eine Rolle spielen und welche Filmtopographien sich daraus ergeben können (Argile 1989, Chambliss 1993).



**Abb. 3:** Wachstumsmoden unter Berücksichtigung von mikroskopischen Prozessen. (a) Die hohe Beweglichkeit der Filmatome führt zu Monolagenwachstum durch Stufenfluß. (b) Eine reduzierte Mobilität ist Voraussetzung für ein Monolagen-Wachstum durch Keimbildung. Stufen können überwunden werden. (c) Simultanes-Multilagen-Wachstum; die energetische Bedingung für das Benetzen des Substrates ist erfüllt, die Atome können aber keine Stufen überwinden. (d) Monolage plus simultane Multilagen; Voraussetzung ist eine hohe Mobilität der Atome auf dem Substrat und eine reduzierte auf dem Film. (e) 3D-Inselwachstum erfordert eine hohe Beweglichkeit der Atome auch über Stufen hinweg. (f) Das Substrat nimmt aktiv am Wachstumsprozeß teil. Die Folge ist Interdiffusion oder das Abdecken des Filmes mit Substratomen.

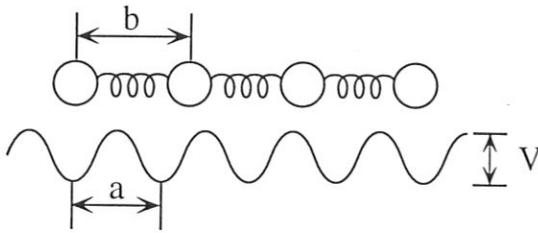
Besitzen die auftreffenden Atome eine ausreichend hohe Mobilität, um an Stufen zu gelangen, resultiert Lagenwachstum durch Stufenfluß (a), falls die energetischen Voraussetzungen dafür erfüllt sind ( $\Delta\sigma < 0$ ). Dies setzt zudem voraus, daß Adsorbatatome sich über Stufenkanten hinwegbewegen können. Eine auf den Terrassen verringerte Mobilität führt hingegen zu einem Frank-Van der Merwe-Wachstum durch "Keimbildung" (b). Beim "Simultanen-Multilagen-Wachstum (SM)" (c) ist die Beweglichkeit der Filmatome so stark verringert, daß

sich neue Lagen ausbilden schon bevor die darunterliegenden vollständig abgeschlossen sind. Im Extremfall findet man eine Poissonverteilung der Atome in den einzelnen Lagen. Ferner ist es denkbar, daß sich die kinetischen Bedingungen während des Wachstumsprozesses verändern. Von "Monolage plus simultane Multilagen (MSM)" (d) wird gesprochen, wenn sich zunächst eine vollständig benetzende Monolage ausbildet, für das weitere Wachstum die Mobilität der Filmatome jedoch klein ist und gleichzeitiges Wachstum mehrerer Lagen auftritt. Denkbar ist auch der umgekehrte Fall. Eine geringe Mobilität der Adsorbataatome auf dem Substrat und eine vergrößerte auf dem Film würden zu Inselbildung gefolgt von gutem Lagenwachstum führen. In (e) sind die energetischen Voraussetzungen für einen Volmer-Weber-Modus gegeben und die Atome können sich auch über Stufen hinweg frei bewegen.

Bei allen bisher beschriebenen Fällen wurde stets von einer atomar scharfen Grenzfläche ausgegangen, d. h. das Substrat bleibt durch die deponierten Atome unbeeinflusst. Sind die Substratome ausreichend beweglich, so können auch sie aktiv am Wachstumsprozeß teilnehmen (f). Möglich ist die Durchmischung beider Komponenten oder die Bedeckung des Filmes mit Substratomen. Eine durchmischte Grenzfläche kann helfen die Gitterfehlanspassung auszugleichen und einen "sanften" Übergang vom Substratgitter zum Filmgitter bewirken (*Van der Merwe 1984*). Aus diesem Grunde besitzt das makroskopische Phasendiagramm nur einen begrenzten Aussagewert bezüglich der Bildung einer Legierung an der Grenzfläche. Die Abdeckung der Filme mit Substratomen bewirkt gegebenenfalls eine Absenkung der gesamten Oberflächenenergie und ist eine weitere Möglichkeit die Volmer-Weber-Bedingung zu erfüllen.

### 2.3 Ausgleich der Gitterfehlanspassung

Obleich 2D-Lagenwachstum in heteroepitaktischen Systemen nie dem Gleichgewichtszustand entspricht, konnte diese Wachstumsform experimentell vor allem bei epitaktischen Systemen mit kleiner Fehlanpassung nachgewiesen werden (*Abu-Joudeh 1986, Hong Li 1990, Schmid 1992*). Der Stransky-Krastanov-Mechanismus ist eine mögliche Antwort auf die Verzerrungsenergie aufgrund der Gitterfehlanspassung. Gibt es für ideales Lagenwachstum ebenfalls einen Mechanismus, um die Spannungen abzubauen?

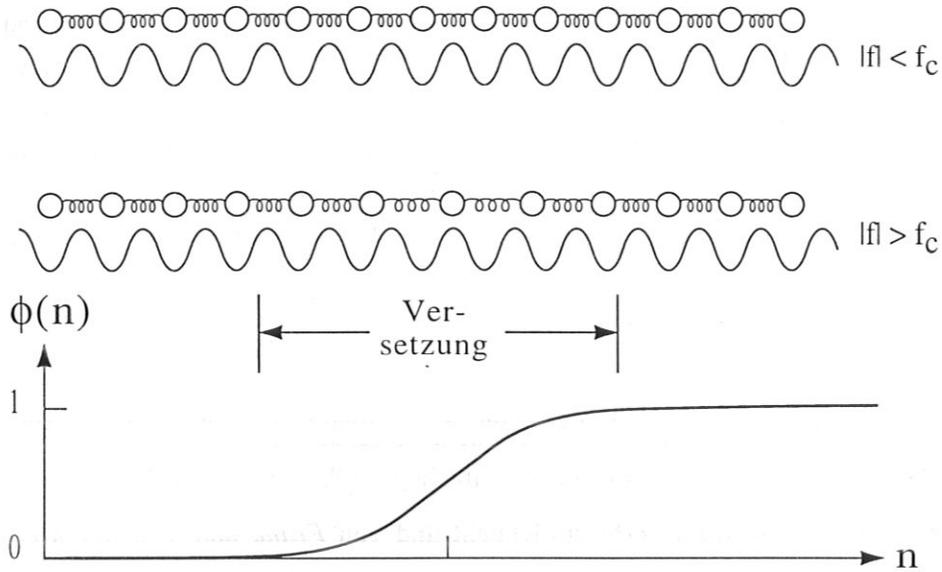


**Abb. 4:** Das Modell von Frenkel und Kontorova für das epitaktische Aufwachsen einer Monolage. Die Wechselwirkung von Substrat und Film wird durch ein periodisches Oberflächenpotential beschrieben.  $a$  bezeichnet die Gitterkonstante der Unterlage. Die Wechselwirkung der Filmatome untereinander wird durch harmonische Federkräfte modelliert. Bei der Gitterkonstanten  $b$  des Filmmaterialies sind diese entspannt.

Wir betrachten zunächst das Verhalten einer einzelnen Monolage auf einem starren Substrat. Wesentliches läßt sich an einem einfachen eindimensionalen Modell erkennen, das auf *Frenkel und Kontorova (1938)* zurückgeht und von *Frank und Van der Merwe (1949)* weiterverfolgt wurde (Abb. 4). Die Wechselwirkung der Filmatome mit dem Substrat wird durch ein sinusförmiges Oberflächenpotential mit der Tiefe  $V$  und der Periode der Gitterkonstanten  $a$  der Unterlage beschrieben. Jedes Potentialminimum entspricht einem Gitterplatz. Die Wechselwirkung der Filmatome untereinander wird durch harmonische Federn modelliert, die beim Gleichgewichtsabstand  $b$  der Atome des Filmmaterialies ihren spannungsfreien Zustand einnehmen. Die geometrische Fehlanpassung ist definiert als,

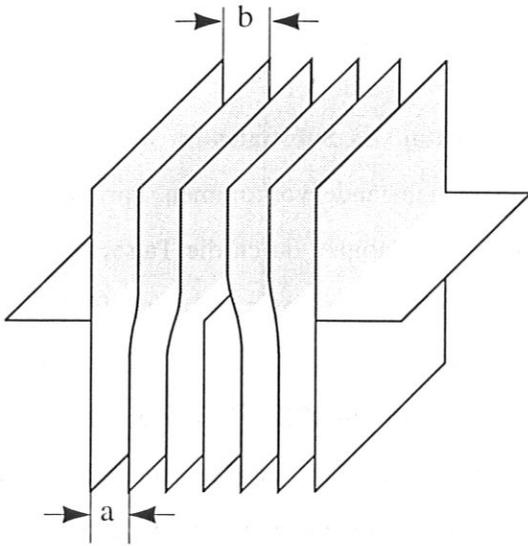
$$f = (b - a)/a \quad (3)$$

Durch Minimierung der Gesamtenergie des Systemes ergeben sich die Positionen der Filmatome. Das Resultat der Rechnung läßt sich wie folgt zusammenfassen (Abb. 5): Bei betragsmäßig kleiner Fehlanpassung  $f$  und einer nicht zu kleinen Wechselwirkung  $V$  befinden sich alle Filmatome in den Potentialminima. Dabei werden alle Federn gleichermaßen gespannt. Dieser Zustand wird als kommensurabel bezeichnet. Ab einem kritischen  $f = f_c$  treten dann aber schmale Bereiche auf, in denen die Filmatome inkommensurabel auf der Unterlage liegen. Durch abzählen der Atome und Potentialperioden erkennt man, daß in diesem Bereich, verglichen mit der Anzahl der Potentialminima, ein Filmatom fehlt (für  $f < 0$  wird ein Filmatom "eingefügt"). Man nennt diesen Bereich deshalb Anpassungsversetzung. Die Rechnung zeigt ferner, daß mit wachsender Fehlanpassung die Anzahl dieser Versetzungen zu- und folglich deren Abstand abnimmt.



**Abb. 5:** Schematische Darstellung der Lösung des Frenkel-Kontorova-Modelles durch Frank und Van der Merwe. Bei kleiner Fehlanpassung (oben) sind die Federn homogen gespannt, alle Filmatome befinden sich in den Potentialminima des Substrates (kommensurabler Zustand). Oberhalb einer kritischen Fehlanpassung  $f_c$  (unten) bilden sich Anpassungsversetzungen. In diesen Bereichen liegen die Atome inkommensurabel auf der Unterlage. Die Funktion  $\Phi(n)$  kennzeichnet die Auslenkung aus den vom Substrat vorgegebenen idealen Gitterpositionen.

Wird auf eine homogen verzerrte Monolage (d. h.  $f < f_c$ ) weiter Filmmaterial deponiert, nimmt die Verzerrungsenergie proportional mit dem Volumen zu. Es ist auch hier zu erwarten, daß die Schicht versuchen wird diese Spannungen abzubauen. *Van der Merwe (1963)* konnte zeigen, daß sich die weiteren Monolagen zunächst kommensurabel der Unterlage anpassen. Ab einer kritischen Schichtdicke  $d_c$  wird es aber energetisch günstiger sukzessive Anpassungsversetzungen einzubauen (Abb. 6). Im einfachsten Bild entspricht eine derartige Versetzung einer fehlenden ( $a < b$ ) bzw. zusätzlichen ( $a > b$ ) Atomlage senkrecht zur Richtung der Fehlanpassung. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Anzahl dieser Versetzungen zu, bis schließlich die gesamte Verzerrungsenergie abgebaut ist; dabei hat sich die Gitterkonstante des Filmes vollständig ihrem Gleichgewichtswert angenähert, so daß der Film bezüglich des Substrates einen inkohärenten Zustand einnimmt. Bei der Epitaxie von Metallen stimmen die experimentellen Daten für die kritische Dicke bis auf einen Faktor zwei mit in dieser Theorie berechneten Werten überein (*Woltersdorf 1982*).



**Abb. 6:** Anpassungsversetzung. Wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Film (hier  $a < b$ ) setzt sich eine Ebene des Substrates nicht in den Film fort.

## 2.4 Epitaxie bei struktureller Fehlanpassung

Bisher wurde vorausgesetzt, daß Substrat und Film die gleiche Kristallstruktur besitzen. Kommen wir nun zu epitaktischen Problemen, bei denen die aufwachsende Schicht als Volumenmaterial eine andere Kristallstruktur annimmt als die Unterlage. Für diesen Fall ergeben sich zwei Möglichkeiten:

### 1. Der Film wächst in seiner Volumenstruktur auf.

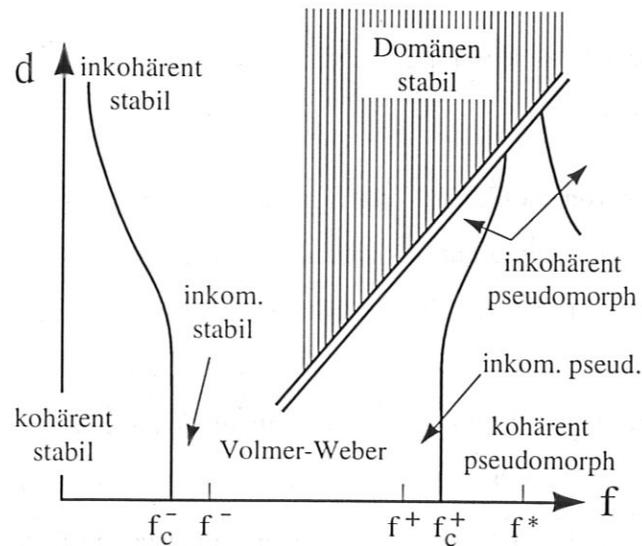
Das Aufeinandertreffen zweier Gitter unterschiedlicher Symmetrie erscheint aus epitaktischer Sicht ungünstig. Läßt man die Schicht aber gegenüber der Unterlage in einer bestimmten Orientierung aufwachsen, kann sich bei geeigneten Verhältnissen der Gitterkonstanten eine nahezu optimale Gitteranpassung an der Grenzfläche ergeben. Experimentelle Beispiele hierfür wurden bisher überwiegend bei der Epitaxie von fcc(111)-Metallfilmen auf bcc(110)-Substraten beobachtet (*Bauer 1982*). Um die auftretenden Orientierungen zu verstehen, berechnet man die Wechselwirkungsenergie zweier in Kontakt stehender starrer Gitter. Abhängig von den Gitterkonstanten werden bei gewissen relativen Orientierungen energetische Minima gefunden (*Van der Merwe 1984*). Diese sind dadurch ausgezeichnet, daß Substrat- und Filmgitter eine große Anzahl gemeinsamer Gitterplätze einnehmen.

## 2. Der Film stellt sich als Fortsetzung des Substratgitters dar.

Setzt sich im epitaktischen Film die Gitterstruktur des Substrates im wesentlichen fort, wobei lediglich vertikale Änderungen der Atomlagenabstände vorkommen, spricht man von **pseudomorphem** Wachstum. Begünstigt wird dieses Phänomen durch die Tatsache, daß viele Metalle in verschiedenen Modifikationen (wenn auch oft nur unter extremen Bedingungen) vorkommen können. Gibt es für das Filmmaterial eine Modifikation mit einer Kristallstruktur, die mit derjenigen der Unterlage übereinstimmt und ist die Gitterfehlpassung klein, ist pseudomorphes Wachstum möglich (*Bruinsma 1986*). Beispiele hierfür sind fcc-Kobalt und fcc-Eisen auf Kupfer (*Gonzalez 1981, Onellion 1987, Hong Li 1989, 1990*), bcc-Nickel auf Fe (*Heinrich 1986, Wang 1987a*) und bcc-Kupfer auf Fe (*Wang 1987b*).

Wachsen solche Filme aber auch noch Lage-für-Lage auf, sind sie in mehrfachem Sinne metastabil. Zum einen wird die Verzerrungsenergie aufgrund der Fehlanpassung proportional bis zu einer Dicke  $d_c$  zunehmen (hier ist mit dem Einbau von Anpassungsversetzungen zu rechnen, die die Spannungen abbauen). Zum anderen stellt die pseudomorphe Phase nicht den günstigsten Zustand des betreffenden Filmmaterials dar. Aus diesen Gründen nimmt die Metastabilität mit der Schichtdicke zu, was zur Folge hat, daß sich das pseudomorphe Wachstum nicht beliebig lange fortsetzen läßt.

Strukturelle Phasendiagramme konnten durch eine Verallgemeinerung der konventionellen Kontinuumstheorie epitaktischer Probleme erstellt werden (*Bruinsma 1986*). In Abb. 7 ist die Situation für eine schwache Substrat/Film-Wechselwirkung gezeigt. Die Kontrollparameter für dieses Phasendiagramm sind die Gitterfehlpassung  $f$  und die Schichtdicke  $d$ . Das Schema ist so zu verstehen, daß für ein gegebenes Filmmaterial das Substrat variiert wird. Die Fehlanpassung  $f$  ist hier derart definiert, daß für  $f = 0$  der Film als Volumenmaterial in derselben Struktur wie das Substrat kristallisiert und die Gitterkonstanten ideal aufeinander abgestimmt sind. Für  $f = f^*$  trifft dies für die metastabile Phase zu. Bei kleinen Fehlanpassungen ist die Theorie von Frank und Van der Merwe gültig. Für eine einzelne Monolage kommt es bei einem kritischen  $f_c^-$  zur Ausbildung von Anpassungsversetzungen (Übergang vom kommensurablen in den inkommensurablen Zustand). Für größere Schichtdicken werden auch für  $0 < f < f_c^-$  Versetzungen eingebaut (Übergang vom kohärenten in den inkohärenten Zustand). Dabei hängt die kritische Dicke vom Betrag von  $f$  ab. Bei Fehlanpassungen, die sowohl stark von der stabilen als auch von der metastabilen Phase abweichen, wird bereits im Monolagen-



**Abb. 7:** Qualitatives Phasendiagramm, das die epitaktische Stabilisierung sowohl von stabilen als auch metastabilen Modifikationen beschreibt. Bei  $f = 0$  ist die stabile Phase des Filmes ideal an das Gitter des Substrates angepaßt. Bei der Fehlanpassung  $f^*$  trifft dies für die metastabile Struktur zu. Genügend dünne Schichten der metastabilen Phase können bei einer Fehlanpassung im Bereich von  $f^*$  stabilisiert werden. Bei einer bestimmten Schichtdicke  $d$  findet der Übergang in die Gleichgewichtsmodifikation statt. Für weitere Einzelheiten siehe *Bruinsma und Zangwill (1986)*.

bereich 3D-Inselwachstum erwartet. Liegt die Fehlanpassung in der Gegend von  $f^*$  können bis zu einer gewissen Schichtdicke, die wieder durch die Größe von  $f$  bestimmt wird, kohärente (frei von Anpassungsversetzungen) pseudomorphe Filme stabilisiert werden. Schließlich kommt es aber zum Abbruch des pseudomorphen Wachstums und es bilden sich Domänen mit der Gleichgewichtsstruktur des Volumenmaterials aus.

## 2.5 Epitaktische Voraussetzungen für Fe/Cu(001)

Eisen liegt bei Normbedingungen in einer kubisch raumzentrierten (bcc) Kristallstruktur als  $\alpha$ -Eisen vor. Bei 1185 K findet ein Phasenübergang in die kubisch flächenzentrierte (fcc) Modifikation, sogenanntes  $\gamma$ -Eisen, statt (*Takahashi 1964*). Um diese Hochtemperaturphase bei Raumtemperatur zu stabilisieren, läßt man Eisen auf fcc-Substraten aufwachsen. Als aus kristallographischer Sicht besonders günstige Unterlage erweist sich das fcc-Gitter von Kupfer. In Tabelle 1 sind die Gitterparameter von  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Eisen und fcc-Kupfer dargestellt (*Donnay 1963*). Die Daten für fcc-Eisen wurden durch Extrapolation auf 293 K anhand der

gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Hochtemperaturphase ermittelt (Pearson 1958, Lu 1989).

Die Kristallgitter von fcc-Fe und fcc-Cu sind nahezu perfekt aufeinander abgestimmt. Die Voraussetzung für pseudomorphes Wachstum sollte erfüllt sein (vgl. Abb. 7, Kap. 2.4). Für die bcc-Modifikation ergibt sich eine wesentlich größere geometrische Fehlanpassung, die jedoch davon abhängt, mit welcher Orientierung die Filme aufwachsen. Soll der Film eindomänig stabilisiert werden, ist aufgrund der vierzähligen Symmetrie der fcc(001)-Oberfläche eine quadratische Einheitsmasche des bcc-Filmgitters notwendig. Hierfür kommt nur die bcc(001)-Fläche in Frage. Die geometrische Fehlanpassung der Einheitsvektoren der aufeinander treffenden primitiven Einheitsmaschen beträgt dann etwa 12%. Kleinere Fehlanpassungen, jedoch nur in einer kristallographischen Richtung in der Oberfläche, erhält man, wenn der Film nicht mit der bcc(001)-Fläche aufwächst. So beträgt der Unterschied in den Abständen nächster Nachbarn von bcc-Fe und fcc-Cu nur etwa 3%. Wegen der unterschiedlichen Symmetrien des Substrat- bzw. Filmgitters führt dies jedoch stets zu einem mehrdomänigen Zustand. Wie im Verlauf dieser Arbeit noch gezeigt werden wird, nehmen Fe-Filme ab einer kritischen Dicke eine solche Konfiguration ein. (siehe Kap. 3.2.2).

Material	Gitterkonstante	Abstand nächster Nachbarn	Fehlanpassung mit fcc-Cu
$\alpha$ -Fe (bcc)	2.87 Å	2.49 Å	12.1 %
$\gamma$ -Fe (fcc)	3.59 Å	2.54 Å	0.8 %
fcc-Cu	3.61 Å	2.56 Å	---

**Tab. 1:** Gitterkonstanten und Abstände nächster Nachbarn für die bcc- und fcc-Modifikation von Eisen sowie für fcc-Kupfer bei 293 K. Die Fehlanpassung wurde für das Aufwachsen von Fe-Filmen mit einer quadratischen Einheitsmasche berechnet.

Eine weitere vorteilhafte Bedingung stellen die Legierungseigenschaften dieser Materialkombination dar (Massalski 1986). Bei Raumtemperatur ist die Mischbarkeit beider Komponenten vernachlässigbar. Im Gegensatz zu anderen epitaktischen Metallpaaren wie Ni/Cu,

die eine starke Tendenz zur Legierungsbildung besitzen, läßt das Fe-auf-Cu-System eine scharfe Grenzfläche zwischen Film und Substrat erhoffen.

Die thermodynamischen Materialparameter, die die Wachstumsform bestimmen, sind dagegen ungünstig für die Herstellung atomar glatter Filme. Die freien Oberflächenenergien betragen  $1.85 \text{ J/m}^2$  für Cu bzw.  $2.15 \text{ J/m}^2$  für fcc-Fe (*Steigerwald 1988*). Das Bauer-Kriterium für 2D-Lagenwachstum kann somit nur durch eine negative freie Grenzflächenenergie mit einem Betrag größer als  $0.3 \text{ J/m}^2$  erfüllt werden. Die vernachlässigbare Mischbarkeit von Fe und Cu bedeutet jedoch, daß Fe/Cu-Bindungen verglichen mit der Ausbildung von Cu/Cu- und Fe/Fe-Bindungen energetisch ungünstig sind und zu einer positiven Grenzflächenenergie führen. Nach der Bauer'schen Theorie sollte Eisen deshalb als 3D-Inseln auf Cu-Substraten aufwachsen. Dieses Ergebnis hält auch wesentlich komplizierteren theoretischen Überlegungen stand, bei denen die Gesamtenergie von Monolagen- bzw. Doppellageninseln (dies sind die kleinsten 3D-Kristallite) mit der gleichen Anzahl an Atomen berechnet wird (*Van der Merwe 1989*). Berücksichtigt werden Inselgröße, Fehlanpassung, Steifigkeit der Schicht und Stärke der Film/Substrat-Wechselwirkung.

Der Versuch Metalle hoher Oberflächenenergie auf Substraten kleiner Oberflächenenergie abzuscheiden ist ein häufig auftretendes Problem bei der Herstellung ultradünner magnetischer Schichten. Ein Blick auf die Karte der freien Oberflächenenergien der Elemente des Periodensystemes verdeutlicht dies (*Zangwill 1988*). Als Beispiele seien Co auf Cu, Ni auf Cu, Fe auf Ag, Fe auf Au und Co auf Pd genannt. Dem epitaktischen Paar Eisen/Kupfer kommt aus diesem Grunde Modellcharakter zu. Man ist stets bestrebt atomar glatte, chemisch reine und wohlgeordnete Filme für die magnetischen Studien zu präparieren.

## 2.6 Untersuchungsmethoden

Für das Studium des Wachstums ultradünner Schichten eignen sich alle Methoden, die eine ausreichende Empfindlichkeit besitzen, um chemische Zusammensetzung, Morphologie und Kristallstruktur von so kleinen Materialmengen wie Monolagen zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde zum einen mit der Beugung mittlereenergetischer Elektronen eine Technik verwendet, die über den reziproken Raum Informationen bezüglich der Filmmorphologie liefert. Zum anderen setzte man die Realraummethode Ionenstreuung zur chemischen, morphologischen und strukturellen Charakterisierung der Schichten ein.

### 2.6.1 Beugung mittlereenergetischer Elektronen (MEED)

Intensitätsszillationen in den Reflexen gebeugter Elektronen sind seit ihrer Entdeckung im Jahre 1981 (*Harris 1981*) zu einem der wichtigsten Hilfsmittel bei der Kontrolle und Charakterisierung epitaktischen Wachstums geworden. Während vor allem in der Molekularstrahlepitaxie (MBE)<sup>1</sup> von Halbleitermaterialien die Beugung hochenergetischer Elektronen im Energiebereich zwischen 5 und 50 keV (RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction) eingesetzt wird (*Neave 1983*), eignen sich aber auch mittel- und niederenergetische Elektronen (MEED, LEED: Medium (3 keV - 5 keV) bzw. Low (50 - 500 eV) Energy Electron Diffraction) (*Thomassen 1992a, Henzler 1988*), um den Wachstumsprozeß zu verfolgen<sup>2</sup>.

Bei allen Beugungsmethoden ergibt sich konstruktive Interferenz in die Richtungen, bei denen der Streuvektor  $S$  einem Vektor des reziproken Kristallgitters  $G$  entspricht (*Kittel 1988*),

$$S = G \quad (4)$$

Abb. 8 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung bei MEED. Aufgrund der hohen Elektronenenergien sind verglichen mit LEED nur kleine Streuwinkel nötig, um beim Beugungsprozeß ein kleines Vielfaches des kürzesten reziproken Gittervektors auszutauschen.

<sup>1</sup> Abkürzung für Engl. Molecular Beam Epitaxy

<sup>2</sup> Eine ausführliche Einführung in die Theorie der Elektronenbeugung findet man bei *Henzler und Göpel (1991)*.

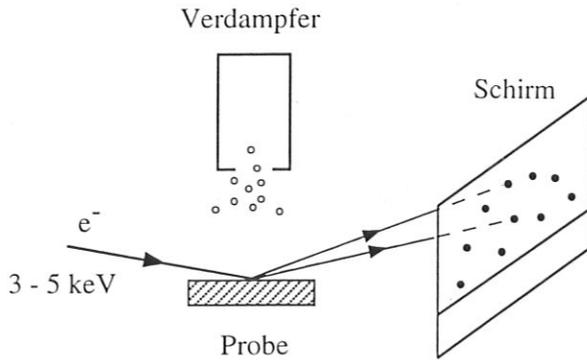


Abb. 8: Geometrische Anordnung bei MEED.

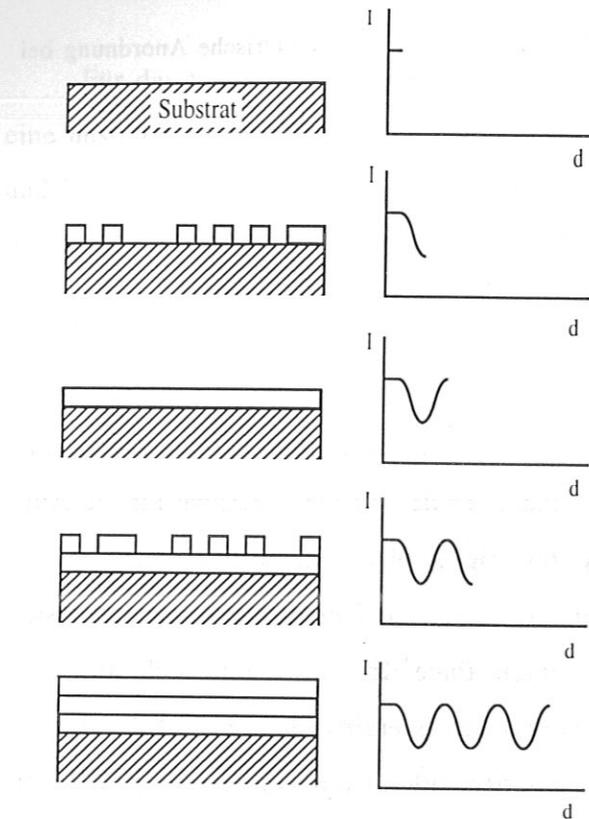
Dies bedeutet, daß bei streifendem Einfall gearbeitet werden kann. Hierin liegt der Vorteil dieser Methode. Bei Epitaxieexperimenten wird der Platz vor der Probenoberfläche für die Aufdampfquellen benötigt. Die annähernd lineare Geometrie ist platzsparend und erlaubt es, die Probe während der Messung von vorne zu bedampfen. Das charakteristische Beugungsmuster mit den einzelnen Reflexen auf den sogenannten Laue-Kreisen ergibt sich aus den Schnittpunkten der Ewaldkugel (aufgrund der relativ hohen Energien (3-5 keV) ist der Radius der Kugel sehr viel größer als ein Vektor des Fourier-Gitters) mit dem reziproken Gitter (Henzler 1991). Nur die Schnittpunkte in der oberen Halbkugel sind beobachtbar. Als Beugungsfigur der ebenen idealen Oberfläche ergibt sich ein Muster aus Punkten. Vielfach werden statt runder Reflexe Streifen beobachtet, die entweder von einer Verkippung einzelner Kristallbereiche oder von Unebenheiten der Oberfläche herrühren können.

Zeichnet man die Intensitäten einzelner Reflexe während der Filmdeposition auf, findet man bei Monolagenwachstum charakteristische Oszillationen (Abb. 9). Diese werden innerhalb einer kinematischen Näherung auf Oszillationen der Stufendichte zurückgeführt (Van Hove 1983, Cohen 1986). Besonders ausgeprägt sollten diese Intensitätsvariationen sein, wenn die "Anti-Bragg"-Bedingung für destruktive Interferenz zwischen zwei benachbarten Terrassen gegeben ist,

$$(n + 1/2) \lambda = 2 h \sin \psi \quad (5)$$

wobei  $n$  eine ganze Zahl,  $\lambda$  die Elektronenwellenlänge,  $\psi$  den Einfallswinkel relativ zur Probenoberfläche und  $h$  die Stufenhöhe bezeichnen. Maxima in der Reflexintensität entsprechen damit der Beugung an atomar glatten Oberflächen ( $d = 0, 1, 2, \dots ML$ ) bei Monolagenwachstum, während Minima durch Streuung an maximal ungeordneten Flächen zustandekommen ( $d = 0.5, 1.5, 2.5, \dots ML$ ). Für den Fall eines Lage-für-Lage-Wachstums erwartet man

## 2.6 Untersuchung



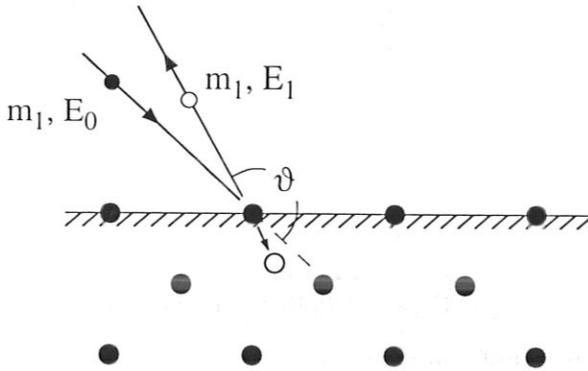
**Abb. 9:** Verlauf der Reflexintensitäten bei Monolagenwachstum. Jede abgeschlossene Monolage bewirkt ein Maximum in der Intensität der gebeugten Strahlen.

deshalb regelmäßige Oszillationen mit der Periode einer nominellen Monolage. Durch die Messung der Zeit zwischen zwei Maxima läßt sich der Fluß der Aufdampfquelle sehr genau eichen. Bei nicht-idealem Lagenwachstum, bei dem die Bevölkering der obersten Lage bereits beginnt bevor die darunterliegende vollständig aufgefüllt ist (Simultanes-Multilagenwachstum), wird eine Reduzierung der Intensität und eine Abrundung der Maxima beobachtet (Lent 1984). Nimmt die Rauigkeit der Schicht während des Aufwachsens kontinuierlich zu, findet man eine fortschreitende Dämpfung der Oszillationsamplitude. Für ein reines 3D-Inselwachstum bleiben die Oszillationen gänzlich aus und man erhält lediglich einen exponentiellen Abfall der Intensität (Cohen 1989).

Daß aber auch Lage-für-Lage-Wachstum nicht notwendigerweise zu Oszillationen führen muß, konnte in MBE-Experimenten auf vicinalen GaAs-Oberflächen demonstriert werden (Neave 1985). Besitzen die deponierten Atome eine ausreichende Mobilität, um rasch an Stufen zu adsorbieren, bleibt die Stufendichte während des Bedampfens konstant (Stufenfluß), was keine Oszillationen zur Folge hat. Bei verringerter Substrattemperatur vollzieht sich das Wachstum jedoch über die Ausbildung von Inseln auf den Terrassen (Keimbildungs-Mechanismus) und führt zu Veränderungen in der Stufendichte.

### 2.6.2 Niederenergetische Ionenstreuung (LEIS)

Die Streuung von Edelgasionen im Energiebereich zwischen 100 eV und 10 keV, kurz LEIS (Low-Energy Ion Scattering) ist ein vielseitiges Hilfsmittel zur chemischen und strukturellen Analyse von Oberflächen und dünnen Schichten (Aono 1984, Fauster 1988, Taglauer 1991, Niehus 1991, Yi-sha Ku 1992).



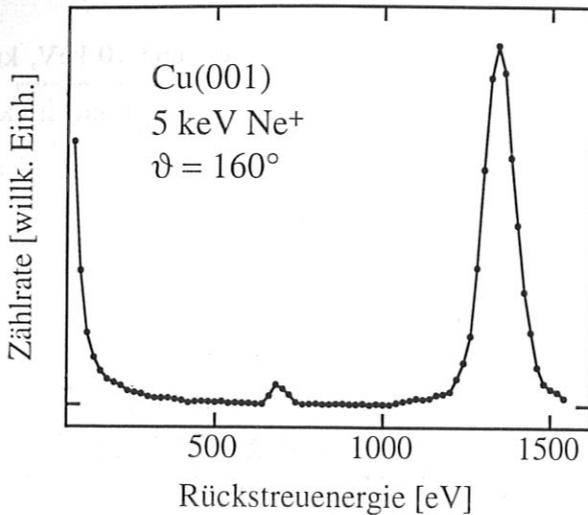
**Abb. 10:** Ein Ion mit Masse  $m_1$  und Energie  $E_0$  wird an einem Oberflächenatom der Masse  $m_2$  mit einem Streuwinkel  $\vartheta$  gestreut. Nach dem Stoß besitzt es die Energie  $E_1$ .

Bei dieser Methode wird ein monoenergetischer Ionenstrahl auf die Probe gerichtet und die gestreuten Ionen unter einem bestimmten Winkel  $\vartheta$  energieselektiv nachgewiesen (Abb. 10). Bei den verwendeten Energien läßt sich der Streuprozess rein klassisch unter Anwendung des Energie- und Impulserhaltungssatzes behandeln<sup>3</sup>. Nutzt man ferner aus, daß bei großen Streuwinkeln  $\vartheta$  (nahe  $180^\circ$ ) die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstöße stark verringert ist (Mashkova 1968), ergibt sich das Verhältnis zwischen Rückstreuenergie  $E_1$  und Primärenergie  $E_0$  in einem einfachen Zweierstoßmodell zu (Fauster 1988),

$$\frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{\cos \vartheta + \left( \frac{m_2^2}{m_1^2} - \sin^2 \vartheta \right)^{1/2}}{1 + (m_2 / m_1)} \right)^2 \quad (6)$$

$E_1/E_0$  hängt für einen durch das Experiment vorgegebenen Streuwinkel  $\vartheta$  nur vom Verhältnis  $m_2/m_1$  zwischen Target- und Projektilmasse ab. In Abb. 11 ist die Intensität von Neonionen als Funktion ihrer verbleibenden kinetischen Energie nach der Streuung an einer Cu(001)-Oberfläche gezeigt. Die Primärenergie betrug 5 keV. Man erkennt das Rückstreusignal des Kupfers bei etwa 1330 eV. Die natürlich vorkommenden Isotope der Masse 63 und 65 sind nicht als Einzelpeaks aufgelöst, sondern äußern sich in einer energetischen

<sup>3</sup> Die De Broglie-Wellenlänge der einfallenden Ionen ( $10^{-13}$  m) ist verglichen mit typischen Gitterabständen ( $10^{-10}$  m) um Größenordnungen kleiner.

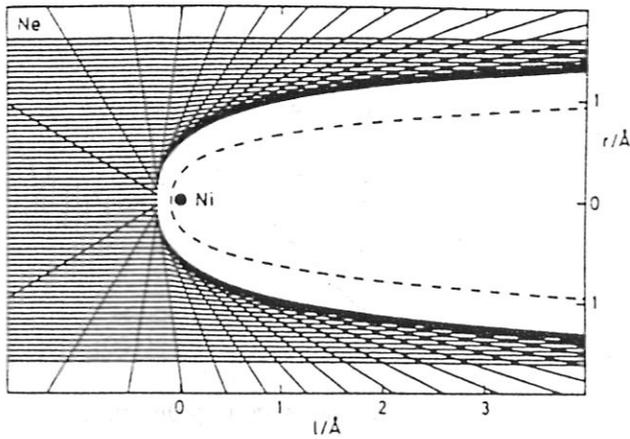


**Abb. 11:** Energiespektrum von 5 keV  $\text{Ne}^+$ -Ionen, die an einer Kupferoberfläche unter einem Streuwinkel von  $160^\circ$  gestreut wurden. Die Ionen trafen entlang der [100]-Richtung senkrecht auf die Oberfläche. Die Intensität bei kleinen Rückstreuenergien wird von zerstäubten Teilchen der Probe hervorgerufen.

Verbreiterung des Signales. Der schwach ausgeprägte Peak bei halber Streueenergie rührt von Neonionen her, die während des Stoßes mit Kupferatomen ein Elektron abgaben und als  $\text{Ne}^{2+}$ -Ionen auf den elektrostatischen Analysator treffen. Aufgrund der Massenabhängigkeit ist LEIS elementspezifisch und erlaubt die an der Oberfläche vorhandenen Atome zu identifizieren. Bei der quantitativen Analyse ist zu beachten, daß die Rückstreuintensitäten sowohl von Neutralisationseffekten als auch geometrischen Faktoren beeinflusst werden.

Das kontrollierte Ausnutzen von Abschattungseffekten erlaubt es einerseits, die Informationstiefe der Ionen gezielt zu variieren und andererseits die Probenoberfläche kristallographisch zu charakterisieren. Die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen Projektil- und Oberflächenatomen bewirkt, daß es hinter dem getroffenen Atom Bereiche gibt, in die keine Ionen eindringen können. Abb. 12 zeigt die berechneten asymptotischen Bahnen für Neonionen mit 1 bzw. 5 keV Primärenergie, die auf ein Nickelatom treffen (*Fauster 1988*). Hinter dem Streuzentrum ist ein trajektorienfreier Raum, Schattenkegel genannt, zu erkennen. Der Radius des Kegels beträgt bei diesen Energien ungefähr  $1 \text{ \AA}$ , was einer typischen Längenskala an Oberflächen entspricht. Diese verhältnismäßig großen Schattenkegel machen LEIS zu einer extrem oberflächensensitiven Methode. Nur unter bestimmten Umständen dringen Ionen überhaupt in den Festkörper ein und werden nicht bereits an der obersten Atomlage zurückgestreut.

Neben diesen Abschattungseffekten lassen die hohen Neutralisationswahrscheinlichkeiten Edelgasionen bei der Wechselwirkung mit dem Festkörper eine nur sehr kleine Informati-

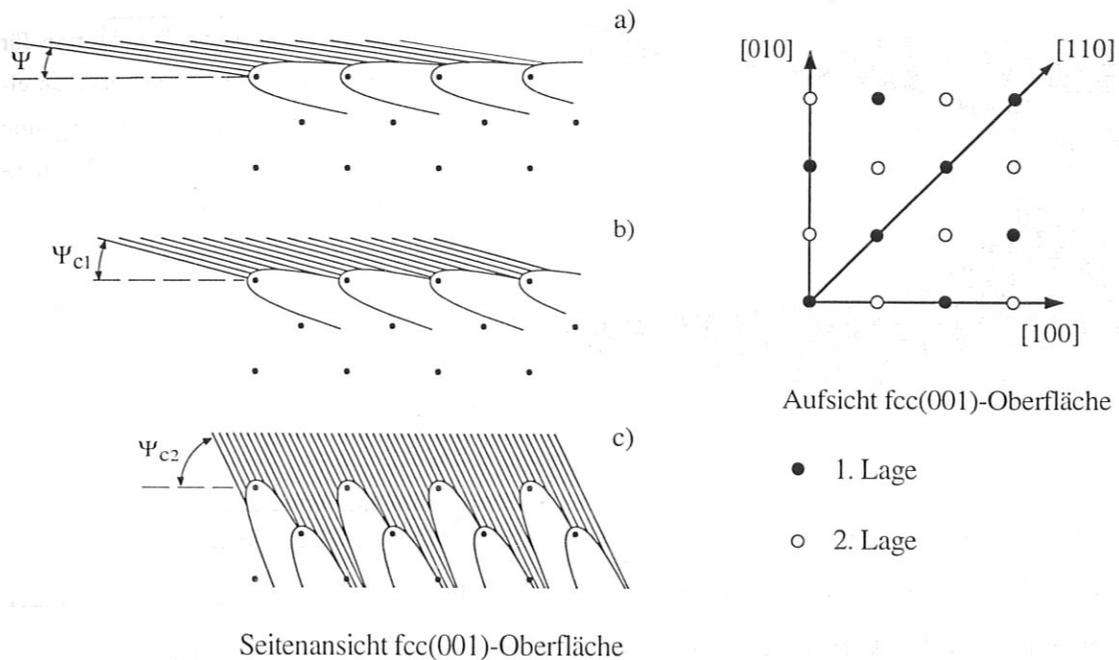


**Abb. 12:** Asymptotische Trajektorien für die Streuung von 1 keV Neonionen an einem Nickelatom. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den entsprechenden Schattenkegel für eine Primärenergie von 5 keV.

onstiefe zu (Taglauer 1992). Die Neutralisation hat zudem den günstigen Effekt, daß fast ausschließlich Ionen den Festkörper verlassen, die keine Mehrfachstöße erfahren haben. Je länger die Verweilzeit im Festkörper ist, desto wahrscheinlicher ist ein Ladungsaustausch. Mehrfachstöße verschmieren die Energieauflösung und sind die Ursache für hohe Untergrundsignale (Dürr 1990).

Wie das Schattenkegelkonzept bei der sogenannten ICISS-Methode<sup>4</sup> (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) zur gezielten Kontrolle der Informationstiefe und zur Oberflächenkristallographie eingesetzt wird, soll am Beispiel der Cu(001)-Oberfläche verdeutlicht werden. Abb. 13 zeigt diese Oberfläche in der Aufsicht und im Schnitt entlang der [100]-Richtung. Ein paralleler Ionenstrahl sei längs dieser Richtung zunächst unter streifendem Einfall ( $\psi \approx 0^\circ$ ) auf die Probe gerichtet (Abb. 13a). Alle Atome liegen im Schatten ihrer Nachbarn und können nicht (auch nicht annähernd) zentral getroffen werden. An solch einer idealen Oberfläche verschwindet deshalb bei streifendem Einfall die Intensität der in große Winkel gestreuten Teilchen. Dies ist in Abb. 14a zu erkennen, in welcher das Signal von Neonionen, die an Cu-Atomen gestreut wurden, als Funktion des Einfallswinkels aufgezeichnet ist. Die Primärenergie des Ionenstrahles betrug 5 keV, der Streuwinkel  $160^\circ$ . Erhöht man den Einfallswinkel, treten bei einem bestimmten Winkel  $\psi = \psi_{c1}$  die Atome der ersten Lage aus dem Schatten ihrer Nachbarn heraus (Abb. 13b). Rückstreuung an Oberflächenatomen ist jetzt möglich. Im Winkelspektrum macht sich dies durch einen starken Anstieg der Intensität bemerkbar. Das ausgeprägte Maximum kommt durch die Trajektorienverdichtung am Rande

<sup>4</sup> Diese Methode setzt voraus, daß große Streuwinkel verwendet werden, d. h. das streuende Atom muß annähernd zentral getroffen werden (Aono 1984, Taglauer 1992).



**Abb. 13:** Das Schattenkegelkonzept von ICISS an der fcc(001)-Oberfläche. Es sind nur die Trajektorien der einfallenden Ionen gezeigt. (a) Alle Atome befinden sich im Schatten ihrer nächsten Nachbarn. Es ist keine Rückstreuung möglich. (b) Die Atome der ersten Lage treten aus dem Schatten heraus. (c) Auch die Atome tieferer Lagen verlassen den Schattenkegel.

des Schattenkegels zustande<sup>5</sup>. Der sogenannte kritische Winkel  $\psi_c$  wird gewöhnlich beim halben Anstieg der Flanke ausgelesen und beträgt hier  $\approx 13^\circ$ . Eine weitere Erhöhung des Einfallswinkels beinhaltet ein abfallendes Rückstreusignal als Folge des abnehmenden Ionenflusses, wenn man sich vom Kegelrand entfernt. Schließlich verlassen auch die Atome der zweiten Lage den Schatten, der von den darüberliegenden Streuzentren geworfen wird (Abb. 13c).

Dies führt zu einem zweiten charakteristischen Intensitätsanstieg bei  $\psi_{c2} \approx 63^\circ$ . Gleichzeitig fokussieren Atome der zweiten Lage Ionen auf Gitterplätze in der dritten Lage. Projektile, die an dieser Ebene unter  $160^\circ$  gestreut werden, können jedoch den Detektor nicht erreichen, da sie auf der auslaufenden Trajektorie von Atomen in der ersten Lage geblockt werden. Die Informationstiefe für 5 keV Neonionen bei einem Streuwinkel von  $160^\circ$  beschränkt sich damit auf die ersten beiden Atomlagen an dieser Oberfläche. Es ist ferner zu erkennen, daß der Signalanstieg aufgrund der Rückstreuung an Atomen aus der zweiten Lage nur noch etwa einem Viertel der Ausbeute in der obersten Lage entspricht. Dieser Umstand ist auf eine er-

<sup>5</sup> Die aus dem Schattenbereich verdrängten Bahnen tauchen bevorzugt am Schattenkegelrand wieder auf.

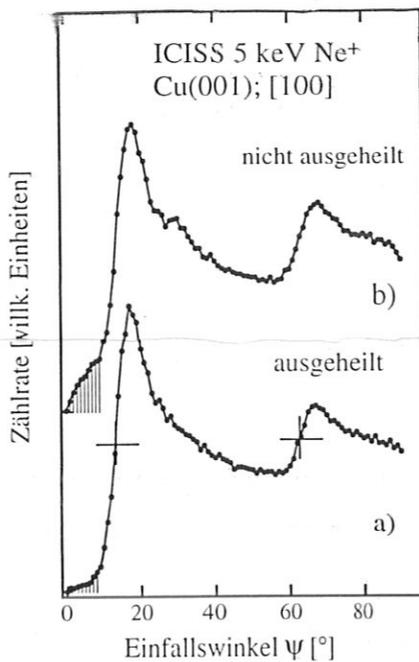


Abb. 14: ICISS-Spektren der Cu(001)-Oberfläche entlang der [100]-Richtung. (a) Spektrum der ausgeheilten Probe. (b) Spektrum aufgezeichnet nach der Probenreinigung ohne anschließendes Ausheilen der Defekte.

höhte Neutralisationsrate zurückzuführen. Je länger die Verweildauer im Festkörper ist, desto wahrscheinlicher ist die Neutralisation der Edelgasionen, die damit einem Nachweis im elektrostatischen Energieanalysator entgehen.

Das Auftreten der charakteristischen Intensitätsmaxima und deren genaue Lage läßt sich zur Strukturbestimmung ausnutzen. Abb. 15 veranschaulicht, wie aus dem kritischen Winkel  $\psi_c$  die Gitterabstände an der Oberfläche bestimmbar sind. Hierzu muß die geometrische Dimension des Schattenkegels, d. h. der Radius  $r$  in einem bestimmten Abstand  $l$  vom Streuzentrum, bekannt sein. Berechnungen des Schattenkegels unter Verwendung abgeschirmter Coulomb-Potentiale wurden von *Oen (1983)* und *Fauster (1988)* durchgeführt. Letzterer gibt für den Zusammenhang zwischen kritischem Winkel (in Grad) und Bindungslänge  $d$  zweier Oberflächenatome entlang der Einschubrichtung bei Anwendung eines Thomas-Fermi-Potentiales folgenden Ausdruck an,

$$\ln \psi_c = 4.6239 + \ln(d/a) (-0.0403 \ln A - 0.6370) + \ln A (-0.0158 \ln A + 0.4647) \quad (7)$$

$$\text{mit } A = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 E a}$$

$Z_1$  und  $Z_2$  bezeichnen die Kernladungszahlen von Projektil- bzw. Targetatom;  $a$  ist die Firsov'sche Abschirmlänge. Meist wird  $a$  noch durch einen Fitparameter  $\xi$  modifiziert, um eine

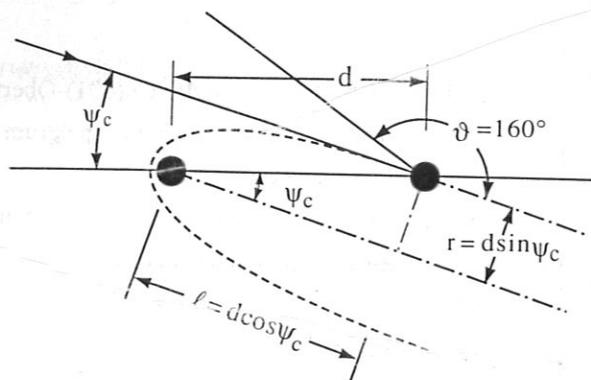


Abb. 15: Bestimmung der Atomabstände mit Hilfe des Schattenkegelkonzeptes.

Übereinstimmung der errechneten kritischen Winkeln mit den experimentell bestimmten Werten zu erreichen. Der Schattenkegel läßt sich damit über den Fitparameter  $\xi$  mit Hilfe bekannter Oberflächengeometrien experimentell kalibrieren. Es müssen jedoch zusätzlich die thermischen Atomschwingungen berücksichtigt werden. Diese bewirken eine Verbreiterung der Anstiegsflanke beim Heraustreten aus dem Schatten und eine Verschiebung der kritischen Winkel zu kleineren Werten um (Fauster 1988),

$$\psi_{th} = \arctan \left( \sqrt{\frac{6 h^2 T}{m_2 k_B \theta_D^2}} / d \right) \quad (8)$$

Hierbei ist  $m_2$  die Masse des Targetatoms,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $\theta_D$  die Debyetemperatur und  $T$  die Proben temperatur. Aufgrund der geringeren Koordination treten an der Oberfläche erhöhte Schwingungsamplituden auf, die zu einer gegenüber dem Volumenwert erniedrigten Oberflächendebyetemperatur führen.

Die Cu(001)-Oberfläche wurde mit LEED genau vermessen und kann zur Eichung des Schattenkegels verwendet werden (Davis 1983, Heinz 1985). Neben einer unrekonstruierten obersten Lage wird eine kleine Kontraktion des ersten Interlagenabstandes von etwa 1% gefunden.

Tabelle 2 zeigt die gemessenen und berechneten kritischen Winkel der Cu(001)-Oberfläche in der [100]- und [110]-Richtung. Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit  $\xi = 0.78$ . Für die Atomschwingungen der ersten Lage wurde die Debyetemperatur  $\theta_D = 280$  K benutzt (Bayer 1994). Für die Abschätzung von der ersten auf die zweite Lage wurde eine aus Oberflächen- und Volumenwert (343 K (Kittel 1988)) gemittelte Debyetemperatur  $\theta_D = 307$  K

eingesetzt<sup>6</sup>. Bei der Bestimmung des kritischen Winkels  $\psi_{c1}$  in [110]-Richtung ist zu beachten, daß sowohl die erste als auch die zweite Atomlage zum Signal beiträgt und sich wegen der unterschiedlichen Debyetemperaturen verschiedene Werte für die beiden Lagen ergeben. Der Winkel wurde deshalb als arithmetisches Mittel beider Signale bestimmt. Die Abweichungen der gerechneten von den gemessenen Winkeln betragen maximal  $\pm 0.3^\circ$  und sind kleiner als die experimentellen Fehler, die etwa  $0.5^\circ$  betragen. Diese resultieren hauptsächlich aus der Ungenauigkeit der Absoluteichung des Einfallswinkels. Mit dem auf diese Weise kalibrierten Schattenkegel kann nun mit Hilfe von Winkelspektren auf die kristallographische Struktur einer unbekannt Probe geschlossen werden.

Einschußrichtung	$\psi_{c1}^{\text{exp}}$	$\psi_{c1}^{\text{th}}$	$\psi_{c2}^{\text{exp}}$	$\psi_{c2}^{\text{th}}$
[100]	$13.2^\circ$	$13.5^\circ$	$62.4^\circ$	$62.3^\circ$
[110]	$17.6^\circ$	$17.3^\circ$	----	----

Tab. 2: Experimentell und theoretisch bestimmte kritische Winkel der reinen Cu(001)-Oberfläche entlang von zwei unterschiedlichen azimutalen Einschußrichtungen.

Obwohl sich bei kleinen Winkeln alle Oberflächenatome im Schatten ihrer Nachbarn befinden sollten, wird auch hier eine geringe Rückstreuung beobachtet. Diese ist auf Defekte wie Leerstellen, Stufen und Adatome zurückzuführen (Aono (1984), Niehus (1984)) Abb. 16 zeigt schematisch den Streuprozess an einer Oberfläche mit Leerstellen (a) und Stufenatomen (b). Der Einfallswinkel ist so gewählt, daß alle Oberflächenatome mit einem linken Nachbarn innerhalb des Schattenkegels liegen. Befindet sich ein Atom jedoch neben einer Leerstelle, wird dieses nicht abgeschattet und Rückstreuung ist möglich. Ähnliches gilt für Ad- bzw. Stufenatome. Diese können als "nullte Oberflächenlage" bezeichnet werden und nehmen bezüglich des Ionenstrahles eine exponierte Lage ein. Die Intensität bei streifendem Einfall gibt also Auskunft über die Defektkonzentration an der Oberfläche. Die Defektintensitäten

<sup>6</sup> Aus dem Zusammenhang zwischen mittlerem Auslenkungsquadrat der Atomschwingungen und der Debyetemperatur (Reissland 1973) und der Tatsache, daß bei der Abschattung die Schwingungen beider Atome berücksichtigt werden müssen ergibt sich für die effektive Debyetemperatur folgende Mittelungsvorschrift:  $1/\theta_{\text{eff}}^2 = 1/\theta_1^2 + 1/\theta_2^2$ .  $\theta_1$  und  $\theta_2$  bezeichnen die Debyetemperaturen der ersten bzw. zweiten Atomlage.

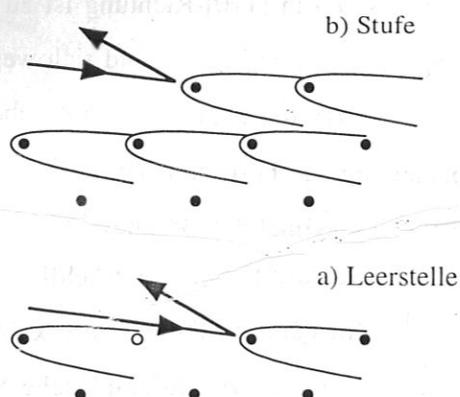


Abb. 16: Streuung an einer Oberfläche mit Defekten. Auch wenn sich die Nachbaratome der obersten Atomlage abschatten ist Rückstreuung an nicht-idealen Proben möglich. Diese verursacht die Intensität bei streifendem Einfall.

auf dem wohlpräparierten Substrat sind entweder auf eine kleine Fehlorientierung des Kristalles bezüglich der  $[001]$ -Richtung oder auf intrinsische Defekte zurückzuführen. Eine Fehlorientierung führt zu charakteristischen Stufen entlang bestimmter Richtungen. In Abb. 14b ist ein Winkelspektrum gezeigt, welches direkt nach der Probenreinigung durch Zerstäubung mit Argon aufgenommen wurde, wobei man auf das anschließende Ausheilen der strahlinduzierten Fehlstellen verzichtete. Wie erwartet tritt eine stark erhöhte Intensität bei streifendem Einfall auf.

Zur Aufnahme der Winkelspektren wird der Energieanalysator auf die entsprechende Rückstreuenergie eingestellt und der Einfallswinkel variiert. Wie eingangs erläutert, hängt die Rückstreuenergie von der Masse des getroffenen Atomes ab. ICISS erlaubt damit einerseits die lagenaufgelöste chemische Analyse der Probe und andererseits eine elementspezifische Strukturbestimmung der Oberfläche.

Eine weitere Variante der ICISS-Methode ist die Aufzeichnung der Streuintensität als Funktion der azimuthalen Einfallsrichtung. Hieraus ergibt sich eine ideale Möglichkeit, um einen Überblick über die kurzreichweitige kristallographische Ordnung an der Oberfläche zu gewinnen. Wählt man den polaren Einfallswinkel  $\psi$  so, daß entlang von dichtgepackten Atomketten gerade noch vollständige Abschattung auftritt, trifft dies für andere Kristallrichtungen nicht mehr zu. Fällt der Ionenstrahl entlang einer Hochsymmetrierichtung (mit kleinen Atomabständen) ein, kann keine Rückstreuung stattfinden. Abb. 17 zeigt ein Azimutspektrum der  $\text{Cu}(001)$ -Oberfläche. Der polare Einfallswinkel  $\psi$  betrug  $11^\circ$  und lag somit etwas unter dem kritischen Wert für die Abschattung entlang des  $[100]$ -Azimuts. Es sind ausgeprägte Minima zu erkennen, die sich leicht den ausgezeichneten Kristallrichtungen zuordnen lassen. Wegen der vierzähligen Symmetrie der  $\text{fcc}(001)$ -Oberfläche genügt ein Winkelbereich von

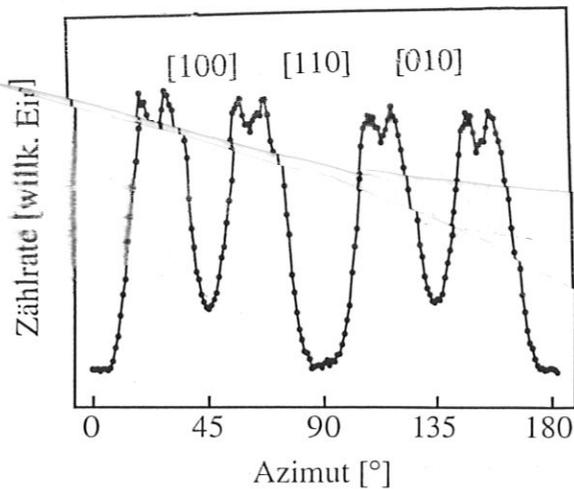


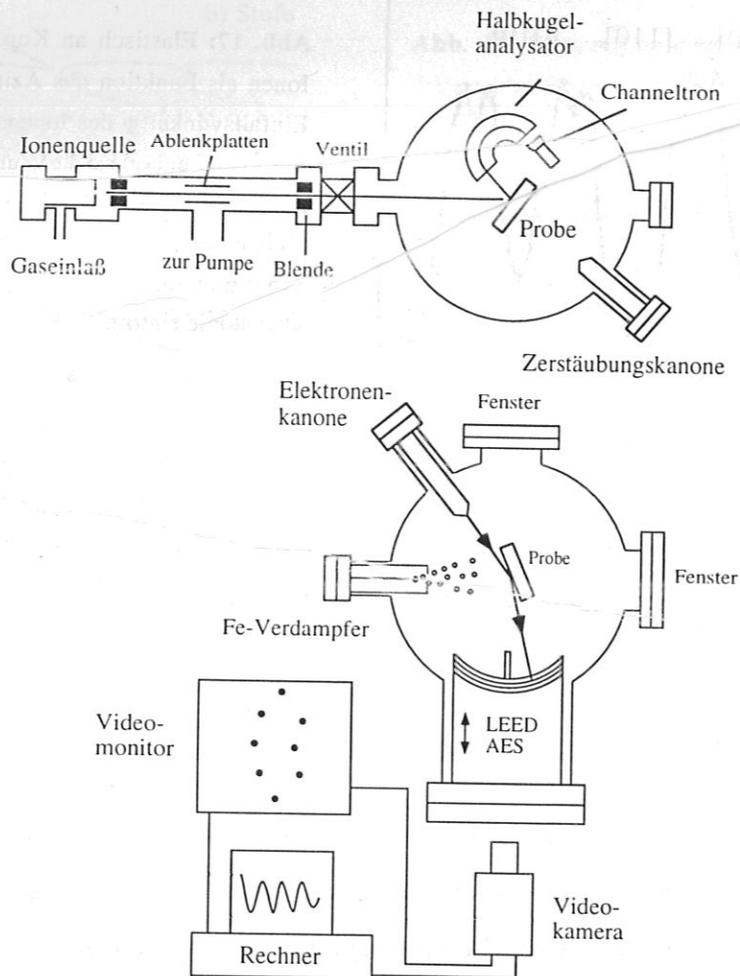
Abb. 17: Elastisch an Kupfer gestreute  $\text{Ne}^+$ -Ionen als Funktion des Azimutwinkels  $\phi$ . Der Einfallswinkel  $\psi$  des Ionenstrahles betrug  $11^\circ$ , die Primärenergie 5 keV und der Streuwinkel  $160^\circ$ . Die Rückstreuminima lassen sich Kristallrichtungen zuordnen, entlang denen Abschattung der dort dichtgepackten Oberflächenatome eintritt.

$90^\circ$  für die vollständige Charakterisierung. Man hat somit eine experimentell einfache Methode, um die kristallographische Orientierung der Probe zu bestimmen.

## 2.7 Experiment

Die Präparation von dünnen Schichten und deren Untersuchung muß im Ultrahochvakuum (UHV) stattfinden, um eine Kontamination mit Atomen und Molekülen aus dem Restgas zu verhindern. Der Einfluß von Verunreinigungen auf das Filmwachstum kann sehr groß sein (Steigerwald 1988, Egelhoff 1989, Thomassen 1992b). Das Übergangsmetall Eisen erweist sich als extrem reaktiv gegenüber Adsorbaten aus dem Restgas. Deshalb ist für Studien an diesem Material ein besonders gutes Endvakuum notwendig. Die verwendete UHV-Apparatur erlaubte in-situ Arbeiten bei einem routinemäßigen Basisdruck von  $3 \cdot 10^{-9}$  Pa. Auch mehrere Stunden nach der Filmherstellung wurden unter diesen Bedingungen nur Spuren von Verunreinigungen auf der Probenoberfläche detektiert. Das dazu erforderliche Pumpsystem besteht aus einer Turbomolekularpumpe, einer Ionenzerstäuberpumpe und einer Titan-Sublimationspumpe mit Kaltflächen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Drucke unter  $10^{-7}$  Pa können jedoch nur durch ein mehrtägiges Ausheizen der gesamten Apparatur auf ca.  $200^\circ\text{C}$  und ein sorgfältiges Ausgasen aller Filamente erreicht werden.

Abb. 18 zeigt schematische Schnitte der beiden Analyseebenen der verwendeten Apparatur. Vor jeder Eisendeposition wurde die  $\text{Cu}(001)$ -Substratoberfläche durch Beschuß mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (600 eV) aus einer Zerstäubungskanone von Eisen und anderen Verunreinigungen



**Abb. 18:** Schematische Darstellung der Ultrahochvakuum-Anlage zur Herstellung und Charakterisierung ultradünner Schichten. Gezeigt sind Schnitte durch die beiden Analyseebenen.

befreit. Die dabei entstandenen Defekte heilte man anschließend durch Heizen des Kristalles auf  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus. Dieser Reinigungsvorgang wurde solange wiederholt bis sowohl AES (ausführliche Beschreibungen der Standardmethode "Auger-Elektronen-Spektroskopie" finden sich bei *Ertl und Küppers (1985)*) als auch LEIS keine Fremdatome mehr an der Oberfläche detektieren konnten und ein scharfes  $(1 \times 1)$ -LEED-Muster mit geringer Hintergrundintensität sichtbar war. Ferner wurde die Defektdichte mit ICISS kontrolliert. Durch Messung des kritischen Winkels  $\psi_{c1}$  entlang äquivalenter Azimute konnte die Fehlorientierung des Kristalles abgeschätzt werden (*Fauster 1988*). In Übereinstimmung mit Laue-Aufnahmen ergab sich eine Fehlorientierung von weniger als  $0.3^{\circ}$ .

Zur Herstellung der Filme wurde hochreines Eisen (99.999%) durch Elektronenbeschuss verdampft. Um die dabei freiwerdende Strahlungswärme abzuführen (sich erhitzende Teile würden das Vakuum beeinträchtigen) ist das Aufdampfgerät mit einem wassergekühlten Kühlschirm ummantelt. Nach langem Ausgasen des Eisenstiftes konnte der Druck während des Verdampfens kleiner als  $3 \cdot 10^{-8}$  Pa gehalten werden. Eine Restgasanalyse mit einem Quadrupol-Massenspektrometer zeigte, daß der Druckanstieg hauptsächlich auf Wasserstoff zurückzuführen war.

Gleichzeitig konnten MEED- und AES-Analysen zur Bedeckungsseichung und Filmcharakterisierung durchgeführt werden. Die MEED-Beugungsreflexe wurden dabei auf dem Fluoreszenzschirm der LEED-Optik sichtbar gemacht und die Intensität der Reflexe mit einem rechnergestützten Videosystem aufgezeichnet. Ferner diente die 4-Gitteroptik als Gegenfeldanalysator zur Aufnahme von Auger-Spektren.

In der zweiten Meßebeine befinden sich die Einrichtungen für die Streuung von Edelgasionen. Die Ionenquelle und die Optik zur Strahlführung sind Teil eines vom Meßrezipienten getrennten Vakuumsystemes. Die Ionen werden in einer Elektronenstoßionisationsquelle erzeugt, die mit isotoopenreinen Edelgasen ( $^4\text{Helium}$  und  $^{20}\text{Neon}$ ) betrieben wird. Blenden trennen differentiell gepumpte Bereiche damit der Edelgaspartialdruck während der Messung nur geringfügig im Rezipienten zunimmt ( $< 3 \cdot 10^{-8}$  Pa). Elektrostatische Ablenkplatten erlauben das Durchfädeln des Strahles durch die Optik. Das Strahlprofil (2 mm horizontal und 10 mm vertikal) wird im wesentlichen durch die letzte Blende vor der Probe bestimmt. Bei diesem Querschnitt wird die Ionenintensität (bei streifendem Einfall) auf die gesamte Probe (Pfeinnigkristall,  $\varnothing 10$  mm) verteilt und die strahlinduzierte Defektdichte stark verringert. Um Strahlungsschäden möglichst zu vermeiden, wurden die Ionendosen klein gehalten. Der Ionenfluß für die Untersuchung einer Filmpräparation war stets kleiner als  $1 \cdot 10^{13}$  Ionen/cm<sup>2</sup>, was etwa 1% einer Monolage entspricht. LEIS ist selbstkontrollierend und Strahlungsschäden können leicht abgeschätzt werden. Bei den genannten Dosen wurden aber keine Strahleinflüsse beobachtet. Zur Energieanalyse der gestreuten Ionen wird ein elektrostatischer Halbkugelanalysator verwendet, der auf einem Drehteller montiert ist und variable Streuwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $165^\circ$  erlaubt. Größere Streuwinkel sind nicht zugänglich, da der einfallende Strahl durch den Analysator abgeschattet wird. Der quantitative Nachweis der energiewahlbaren Ionen erfolgt mit einem Channeltron.

Um die Probe in den Meßebenen zu positionieren, ist diese an einem Manipulator mit drei Translations- und drei Rotationsfreiheitsgraden montiert (*Dürr 1990*). Es handelt sich hierbei um einen hochpräzisen schrittmotorgesteuerten Manipulator, der die automatische Aufnahme von polaren sowie azimuthalen ICISS-Spektren ermöglicht. Ferner kann die Probe durch ohmsche Heizung der Halte-drähte auf über 1300 K erhitzt und durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf 120 K abgekühlt werden.

## Kapitel 3

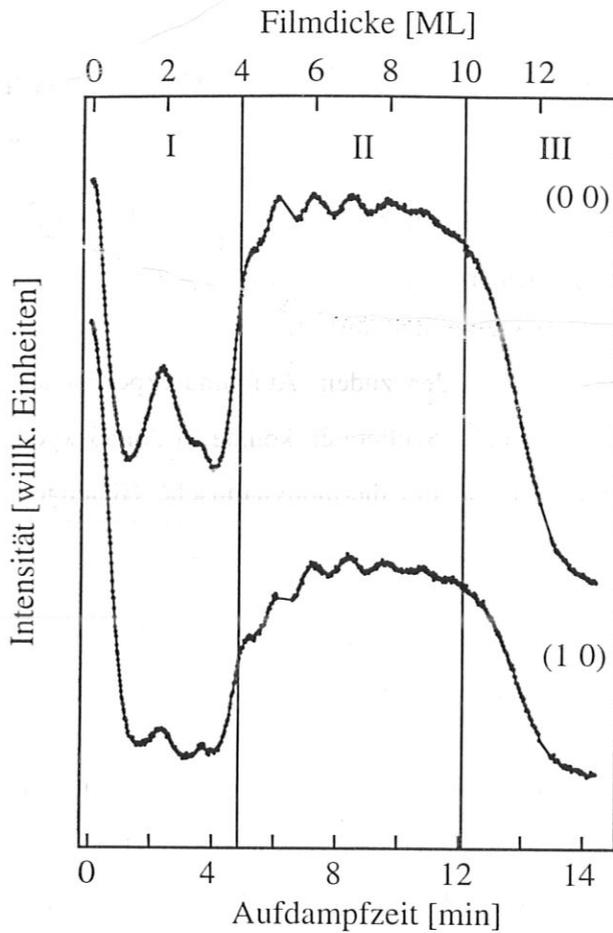
### Wachstum, Struktur und Stabilität von Fe/Cu(001)

Im folgenden Kapitel sind alle Experimente zum Studium des epitaktischen Systemes Fe/Cu(001) zusammengefaßt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei in der Charakterisierung des Wachstumsprozesses auf dem Raumtemperatur-Substrat. Um den Einfluß der Proben temperatur auf das Wachstum zu analysieren, wurden zudem Aufdampfexperimente bei erniedrigten und erhöhten Temperaturen durchgeführt. Schließlich konnte in Anlaßexperimenten die Temperaturstabilität der Eisenschichten und die thermodynamische Gleichgewichtskonfiguration ermittelt werden.

#### 3.1 MEED-Untersuchungen und Bedeckungseichung

Anhand von MEED-Experimenten wurde eine erste Charakterisierung des Filmwachstums von Eisen auf Cu(001) vorgenommen. Die Intensität der gebeugten Strahlen ist in einfachster Näherung ein Maß für die Stufendichte an der Filmoberfläche. Für den Fall eines idealen Monolagenwachstums erwartet man als Funktion der Aufdampfzeit regelmäßige Intensitätsoszillationen mit konstanter Amplitude und Frequenz. Die Zeit, die zwischen zwei Maxima verstreicht entspricht der Dauer, um bei gleichbleibender Depositionsrate eine Monolage auf dem Substrat abzuschneiden. Wenn Oszillationen auftreten, eröffnet MEED die Möglichkeit, den Fluß der Aufdampfquelle genau zu eichen.

In Abb. 19 sind die Intensitätsverläufe des (0,0) und des (1,0)-Reflexes als Funktion der Bedampfungszeit dargestellt. Die Substrattemperatur wurde auf  $298 \pm 2$  K eingestellt. Die Elektronenenergie betrug 4 keV und der Einfallswinkel  $10.5^\circ$ . Unter diesen Bedingungen interferieren Wellenbeiträge destruktiv, die an durch eine monoatomare Stufe getrennten Inseln und Terrassen gebeugt werden. Die azimutale Einschubrichtung lag entlang einer [100]-Richtung. Die MEED-Kurven lassen sich in drei charakteristische Bereiche einteilen. Direkt nach dem Beginn des Aufdampfens fällt die Intensität in beiden Reflexen steil ab und erreicht ein tiefes Minimum bei etwa 1 ML. In der Mitte des ersten Bereiches erkennt man ein Zwischenmaximum bei etwa 2 ML, das im (1,0)-Strahl nur schwach ausgeprägt ist. Desweiteren ist eine schwache Intensitätserhöhung bei 3 ML sichtbar. Zwischen 3.5 und 4 ML beobachtet



**Abb. 19:** MEED-Intensitätskurven des (0,0)- und (1,0)-Reflexes. Die Intensitäten sind gegen die Aufdampfzeit (untere Skala) aufgetragen. Die Kurven wurden mit einer Elektronenenergie von 4 keV und einem Einfallswinkel von  $10.5^\circ$  aufgenommen. Die verschiedenen Wachstumsbereiche sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Aus den regelmäßigen Oszillationen im Bereich II läßt sich die Filmdicke genau bestimmen (obere Skala).

man einen steilen Anstieg der Intensität. Im mittleren Bereich II zwischen 4 und 10 ML treten regelmäßige Intensitätssoszillationen relativ kleiner Amplitude mit äquidistanten Maxima auf. Dies läßt auf ein Lage-für-Lage-Wachstum in diesem Abschnitt schließen. Aus der Periode kann direkt die Aufdampfrate zu 0.8 ML pro Minute bestimmt werden. Der dritte Wachstumsbereich ist gekennzeichnet durch einen steilen Abfall der Reflexintensitäten oberhalb von ungefähr 10 ML.

Die Intensitäten beider Reflexe verlaufen über den gesamten Bedeckungsbereich sehr ähnlich. Dennoch gibt es signifikante Unterschiede in den Bereichen I und II. So sind die Maxima bei 2 und 3 ML verschieden stark ausgebildet. Zwischen 5 und 10 ML erreicht die Intensität des spekulären Strahles fast den Wert der reinen Oberfläche. Im (1,0)-Reflex hingegen steigt das Signal nur noch etwa auf die Hälfte des Ausgangswertes an. Das unterschiedliche Verhalten der beiden MEED-Reflexe ist ein Zeichen dafür, daß die Intensitäten nicht allein durch die Morphologie bestimmt sind. MEED-Intensitäten werden stark von dynamischen Effekten beeinflusst (Larsen 1986). Diese Mehrfachstreuung führt zu einer komplizierten Abhängigkeit der Intensität von der detaillierten Kristallstruktur der Filme. Während strukturelle

Effekte sich in den verschiedenen Reflexen unterschiedlich auswirken können, sollten morphologische Veränderungen in allen Beugungsmaxima zum Ausdruck kommen. Zu den charakteristischen Merkmalen der MEED-Kurven morphologischen Ursprungs gehören die rasch abfallende Intensität zu Beginn des Wachstums mit dem Minimum bei 1 ML, der steile Anstieg bis 2 ML, die regelmäßigen Intensitätsszillationen zwischen 5 und 10 ML und schließlich der Signalabfall bei noch höheren Bedeckungen. Das Intensitätsmaximum bei 2 ML kann dagegen nicht eindeutig morphologischen Ursachen zugeordnet werden, da der Anstieg in den beiden Reflexen stark unterschiedlich ausfällt.

Von ähnlichen MEED-Ergebnissen berichten *Thomassen et al. (1992 a, b)*. Nach Ansicht der Autoren ist das Wachstum bis zu einer Schichtdicke von 5 ML von starker Inselbildung dominiert. Ab etwa 5 ML sind die Inseln schließlich zusammengewachsen und es tritt im Anschluß daran Lage-für-Lage-Wachstum auf. Oberhalb einer kritischen Dicke wird ein exponentieller Abfall der Intensität gefunden, der als Übergang zu dreidimensionalem Wachstum gedeutet wird. Für die kritische Dicke, oberhalb der das 2D-Wachstum abbricht, werden Werte zwischen 11 und 15 ML angegeben. Auch konnte gezeigt werden, daß die kritische Dicke von den Vakuumbedingungen abhängt. Wurden die Filme in einer CO-Atmosphäre präpariert, verlängerte sich der Bereich II um 2 ML. Die in den einzelnen Reflexen unterschiedlich ausfallenden Maxima im Bereich I sind hingegen nach Ansicht der Autoren nicht auf morphologische Ursachen, sondern auf bedeckungsabhängige Veränderungen der Kristallstruktur zurückzuführen. Bekräftigt wird diese Hypothese durch LEED-Untersuchungen, die in dieser Region mehrere bedeckungsabhängige Überstrukturen zeigen.

Ogleich die kristallographische Struktur den Verlauf der gezeigten MEED-Intensitätskurven beeinflußt, lassen die Daten keine eindeutigen Rückschlüsse bezüglich der Struktur zu. Ferner gibt MEED nur bedingt Auskunft über die Morphologie. Man erhält keine Informationen über das Benetzungsverhalten und die chemische Zusammensetzung der Filme im Bereich der Grenzfläche. Zur genauen Charakterisierung des Filmwachstums und der sich daraus ergebenden Morphologie und Struktur sind weitere Studien mit Methoden nötig, die elementspezifische morphologische und strukturelle Informationen liefern. Nichtsdestotrotz, belegen die MEED-Experimente, daß das Raumtemperatur-Wachstum von Eisen auf Cu(001) in Abhängigkeit von der Schichtdicke mehrere charakteristische Phasen aufweist.

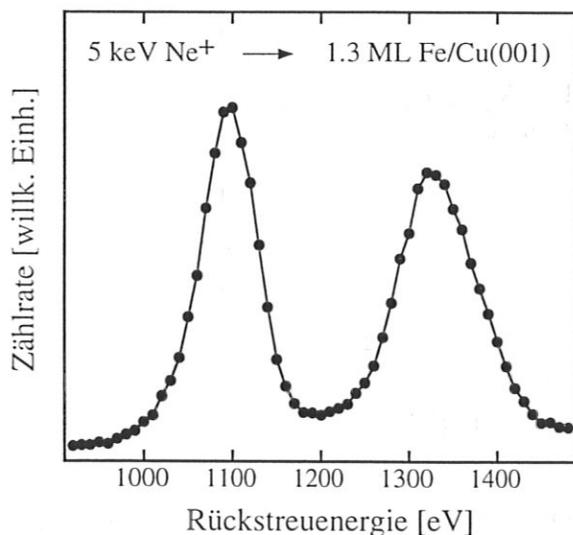
Um die mit MEED erhaltene Bedeckungseichung zu überprüfen, wurden die Intensitäten der 705 und 920 eV Auger-Übergänge von Fe bzw. Cu für mehrere Schichtdicken aufgenommen und mit den Werten von *Glatzel et al. (1991)* verglichen. Die Autoren benutzten Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie, um die nominelle Bedeckung bei bestimmten Auger-Intensitäten absolut zu kalibrieren. Es zeigt sich, daß beide Eichmessungen (MEED und AES) gut übereinstimmen. Dies überrascht, da *Glatzel et al.* andere Meßgeometrien und Anregungsenergien verwendeten (*Glatzel et al.*: Anregung mit 3 keV Elektronen bei einem Einfallswinkel von  $10^\circ$ . Nachweis mit Gegenfeldanalysator (RFA) mit einem mittleren Nachweiswinkel von  $61^\circ$ . Diese Arbeit: Anregung mit 5 keV Elektronen bei ebenfalls  $10^\circ$  Einfallswinkel. Nachweis mit RFA bei einem mittleren Winkel von  $48^\circ$ ). Anhand der MEED- und AES-Experimente läßt sich die Filmdicke mit einer Genauigkeit von besser als 10% angeben. Die im folgenden vorgestellten Untersuchungen mit niederenergetischer Ionenstreuung legen zusätzlich eine untere Grenze für die deponierte Eisenmenge fest. Die Bedeckung wird in der vorliegenden Arbeit in Einheiten einer nominellen Monolage (ML) der Cu(001)-Oberfläche ( $1.53 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>) angegeben.

## 3.2 Wachstum und Struktur untersucht mit LEIS

### 3.2.1 Präparation bei Raumtemperatur

Um die Wachstumsform von Eisen auf Cu(001) bei Raumtemperatur zu untersuchen, wurden Experimente mit Edelgasionenstreuung für Bedeckungen zwischen 0.1 und 14 ML ausgeführt. Das Interesse konzentrierte sich zunächst auf den Beginn des Wachstumsprozesses. Bei welcher Bedeckung wird das Substrat benetzt? Welche Rolle spielt die Diffusion von Substratomen?

In Abb. 20 ist die Intensität rückgestreuter  $\text{Ne}^+$ -Ionen als Funktion ihrer kinetischen Energie gezeigt. Um Strahlungsschäden gering zu halten, beschränkte man sich auf den Energiebereich, der für die Rückstreuung von 5 keV Neonionen an Eisen- bzw. Kupferatomen bei einem Streuwinkel von  $160^\circ$  vorgegeben ist. Die Filmdicke betrug 1.3 ML und der polare Einfallswinkel  $\psi$  wurde zu  $40^\circ$  entlang des [100]-Azimuts gewählt. Dies bedeutet, daß aufgrund der Abschattungseffekte nur die oberste Atomlage zum Signal beiträgt. Für ideales Monolagenwachstum müßte deshalb die Cu-Intensität bei Bedeckungen größer als eine nominelle Monolage verschwinden. Dies ist ganz offensichtlich nicht der Fall. Stattdessen ist die Intensität des Kupfersignales (bei  $\approx 1330$  eV) vergleichbar mit der des Eisens (bei  $\approx 1100$  eV), obwohl die Schichtdicke etwas größer als 1 ML ist. Es sollte erwähnt werden, daß aufgrund von Unterschieden in den Kernladungen sowie in den Neutralisationswahrscheinlichkeiten von Fe und Cu die "Streuquerschnitte" etwas voneinander abweichen. Diese Differenz konnte

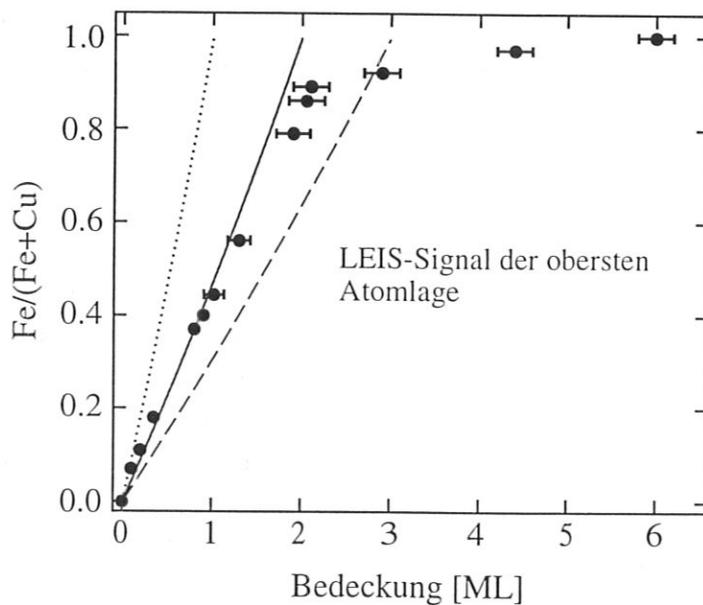


**Abb. 20:** LEIS-Spektrum von 1.3 ML Fe/Cu(001), aufgenommen mit 5 keV  $\text{Ne}^+$ -Ionen bei einem Einfallswinkel von  $40^\circ$  zur Oberflächenebene. Die Einschubrichtung lag entlang des [100]-Azimutes und der Streuwinkel betrug  $160^\circ$ . Die Peaks bei 1100 und 1330 eV resultieren aus Rückstreuung an Fe- bzw. Cu-Atomen.

experimentell bestimmt werden. Hierzu führte man Messungen der absoluten Rückstreuintensität bei vorgegebenem Probenstrom an einer sauberen Cu-Oberfläche und an einem 6 ML dicken Eisenfilm durch. Für Eisen wurde ein um 10% kleinerer "Wirkungsquerschnitt" (für das Peakmaximum) gefunden. Diese Abweichung ist klein und hat keine wesentlichen Auswirkungen auf die qualitative und quantitative Interpretation der im folgenden vorgestellten Daten.

Als erstes wichtiges Ergebnis können wir festhalten, daß sich eine nominelle Monolage Eisen nicht homogen auf der Substratoberfläche ausbreitet und diese nicht vollständig benetzt. Vielmehr besteht etwa die Hälfte der Oberfläche aus Kupferatomen. Es sind zwei Mechanismen denkbar: (i) Eisen lagert sich zu Inseln zusammen, die im Mittel zwei ML hoch sind. (ii) Kupferatome diffundieren auf die adsorbierte Schicht.

In Abb. 21 ist das  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Cu})$ -Verhältnis der obersten Atomlage, das aus den entsprechenden LEIS-Spektren bestimmt wurde, als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Der Einfallswinkel wurde stets zu  $\psi = 40^\circ$  gewählt, um nur die Zusammensetzung der obersten Lage zu analysieren. Das Signal nimmt bis zu einer Bedeckung von 2 ML linear zu; hier ist eine starke Änderung der Steigung zu erkennen. Oberhalb von 4 ML beträgt die verbleibende Cu-Intensität nur noch wenige Prozent und verschwindet bei etwa 5 ML vollständig. Dieser Bei-



**Abb. 21:** Normierte Intensität von  $\text{Ne}^+$ -Ionen, die von Fe-Atomen der äußersten Atomlage zurückgestreut wurden, als Funktion der Schichtdicke. Die gepunktete, durchgezogene und gestrichelte Linie beschreiben das erwartete Signal für Mono-, Doppel- bzw. Trilagenwachstum.

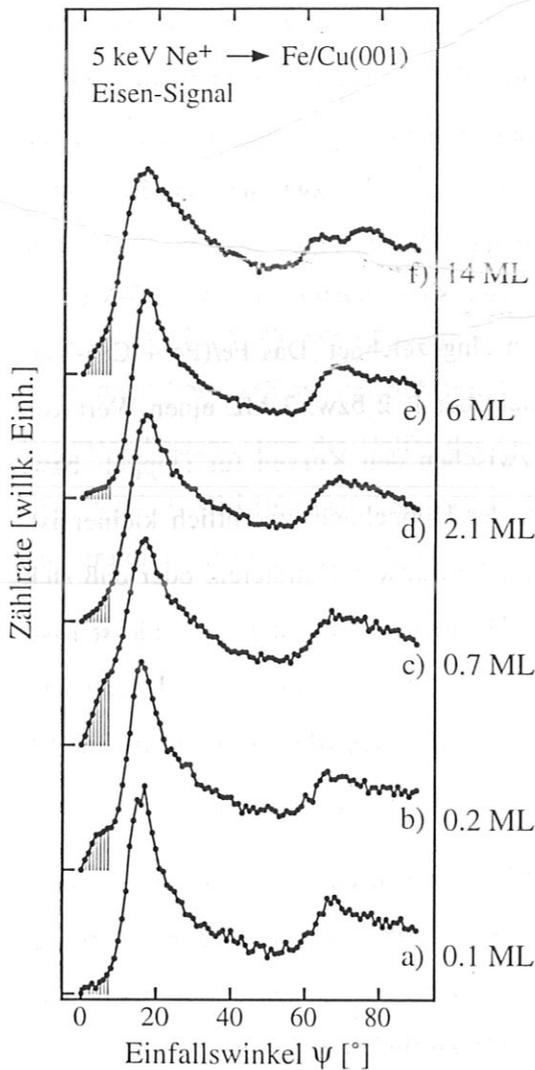
trag ist entweder auf winzige unbedeckte Substratflächen oder auf an die Filmoberfläche diffundierte Cu-Atome zurückzuführen. Bereits bei 2 ML ist das Substrat zu 90% von Eisenatomen benetzt. Ein dreidimensionales Inselwachstum (Volmer-Weber-Mechanismus) kann unmittelbar ausgeschlossen werden, da man in diesem Fall große unbedeckte Bereiche auf dem Substrat erwarten würde. Der Wachstumsmodus ist demzufolge zwischen den Extremfällen eines Frank-Van der Merwe- und eines Volmer-Weber-Mechanismus angesiedelt. Um die Abweichung von diesen beiden Situationen abzugrenzen, sind in Abb. 21 die LEIS-Modellkurven für ideales Mono-, Bi-, und Trilagenwachstum eingezeichnet. Das Fe/(Fe + Cu)-Verhältnis steigt in allen Kurven fast linear an und erreicht bei 1, 2 bzw. 3 ML einen Wert von 100%<sup>1</sup>. Die experimentellen Daten befinden sich zwischen den Kurven für Doppel- bzw. Dreifachlagenwachstum, wobei die Abweichung von der Doppellage wesentlich kleiner ist. Bereits die Annahme, daß 0.1 ML Kupfer an die Filmoberfläche diffundieren, oder daß sich teilweise eine dritte Fe-Lage ausbildet noch bevor die Doppellage vollständig geschlossen ist, kann die Diskrepanz zwischen gemessenem Signal und der Modellkurve des Bilagenwachstums erklären. Diese LEIS-Daten sind mit einem gestörten Doppellagenwachstum für die ersten beiden Monolagen kompatibel.

Um weitere Einblicke in die mikroskopischen Wachstumsmechanismen und in die Kristallstruktur der Schichten zu erhalten, wurden ICISS-Experimente ausgeführt. Diese Variante der Ionenstreuung erlaubt es, die chemische Zusammensetzung der beiden obersten Atomlagen getrennt zu analysieren und chemisch aufgelöste Strukturinformation zu gewinnen. Zur Aufnahme der Winkelspektren wird der Energieanalysator so eingestellt, daß nur an Eisen (1100 eV) oder an Kupfer (1330 eV) gestreute Ionen detektiert werden.

Abb. 22 zeigt eine Auswahl von polaren ICISS-Spektren, bei denen 5 keV Neonionen an Fe-Atomen bei verschiedenen Schichtdicken rückgestreut wurden. Der Streuwinkel betrug 160°. Die azimutale Einfallsrichtung wurde entlang einer [100]-Richtung gewählt, um die Informationstiefe gezielt auch auf die zweite Atomlage ausdehnen zu können. Alle Spektren sind auf die gleiche Höhe im Peakmaximum bei  $\psi \approx 20^\circ$  normiert. Anhand dieser Spektren können folgende Aussagen gemacht werden:

---

<sup>1</sup> Es handelt sich wegen des 10%-igen Unterschiedes im "Streuquerschnitt" zwischen Fe- und Cu-Atomen um keine perfekte Gerade, was aber mit dem bloßen Auge kaum erkennbar ist.



**Abb. 22:** ICISS-Spektren aufgenommen an verschiedenen Eisen-Bedeckungen. Der Energieanalysator wurde auf die Rückstreuenergie des Eisens eingestellt. Die Streuebene lag entlang der [100]-Richtung, der Streuwinkel betrug  $160^\circ$ . Alle Spektren sind auf dieselbe Höhe bei maximaler Intensität normiert.

kommt, ist zudem stark verbreitert. Das Signal der zweiten Lage hingegen zeigt eine Aufspaltung in zwei Strukturen. Dieses Spektrum deutet auf den Abbruch des pseudomorphen Wachstums und die Ausbildung von bcc-Eisen hin (siehe Kap. 3.2.2).

(1) Bis zu einer Bedeckung von etwa 10 ML stimmen alle Spektren in ihrer Grobstruktur mit dem Signal der sauberen Cu(001)-Oberfläche (Kap. 2.6.2, Abb. 14) überein. Die kritischen Winkel unterscheiden sich nur wenig ( $< 1.5^\circ$ ) von den Werten der Referenzoberfläche.

Dies bestätigt, daß die Eisenfilme im wesentlichen als eine Fortsetzung des Substratgitters in einer fcc-Kristallstruktur stabilisiert werden können. Da sich die Kernladungen von Fe und Cu nur wenig unterscheiden, sind die Dimensionen der Schattenkegel nahezu identisch. Die Differenz der kritischen Winkel bei Abschattung durch Fe- bzw. Cu-Atome errechnet sich zu etwa  $0.5^\circ$ . Dies entspricht der experimentellen Unsicherheit in der Bestimmung der kritischen Anstiege. Der Schattenkegel von Fe ist etwas kleiner und läßt die Atome etwas früher aus dem Schatten heraustreten.

Das Spektrum des 14 ML Filmes ist qualitativ und quantitativ verschieden. Beide kritischen Winkel sind gegenüber den Intensitätsanstiegen im Spektrum der Substratoberfläche beträchtlich verschoben. Der Peak bei etwa  $10^\circ$ , der durch die Fokussierung des Flusses auf Atome der ersten Lage zustandekommt, ist zudem stark verbreitert. Das Signal der zweiten Lage hingegen zeigt eine Aufspaltung in zwei Strukturen. Dieses Spektrum deutet auf den Abbruch des pseudomorphen Wachstums und die Ausbildung von bcc-Eisen hin (siehe Kap. 3.2.2).

(2) Sowohl der Intensitätsanstieg bei  $\psi_{c1} \approx 13^\circ$  infolge der Flußfokussierung aus  $\Delta_{\text{atome}}$  der obersten Lage, als auch das Signal aus der zweiten Lage bei  $\psi_{c2} \approx 62^\circ$ , ist bei allen Schichtdicken zu beobachten. Dies ist besonders hervorzuheben bei den kleinsten Bedeckungen (0.1 und 0.2 ML) und zeigt eindeutig, daß Eisen stets auch in der zweiten Atomlage vorkommt. Das Verhältnis der Intensitätsanstiege bei  $\psi_{c1}$  und  $\psi_{c2}$  ist in erster Näherung unabhängig von der Schichtdicke und beträgt etwa 1/4 wie auch auf der sauberen Cu-Oberfläche. Demnach befinden sich immer ungefähr gleich viele Eisenatome in der ersten wie in der zweiten Lage. Dies ist konsistent mit den Resultaten aus der LEIS-Aufdampfkurve zu Beginn dieses Abschnittes und verträglich mit der Ausbildung einer Fe-Doppellage.

(3) Diese Aussage wird durch Abb. 23 bestätigt. Aufgezeichnet ist das  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Cu})$ -Verhältnis als Funktion der Filmdicke für den Anstieg bei  $\psi_{c2}$ , das ein Maß für die Anzahl von Fe- bzw. Cu-Atomen in der 2. Lage darstellt. Die Daten wurden aus den Fe- und Cu-ICISS-Spektren (Abb. 22 und Abb. 24) bestimmt. Die Kurve zeigt fast den gleichen Verlauf wie das Signal der ersten Atomlage (Abb. 21). Auch der Eisenanteil in der zweiten Lage nimmt linear bis zu einer Schichtdicke von 2 ML zu und erreicht dabei einen Wert von 80%. Danach verringert sich die Steigung und das  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Cu})$ -Verhältnis strebt allmählich dem Sättigungswert von 100% zu.

(4) Die in den Abb. 21 und 23 dargestellten LEIS-Daten bestätigen eindeutig die Bedeckungseichung, die aus MEED- und AES-Untersuchungen gewonnen wurde. Bei einer nominellen Bedeckung von 2 ML zeigt die niederenergetische Ionenstreuung, daß 90% der

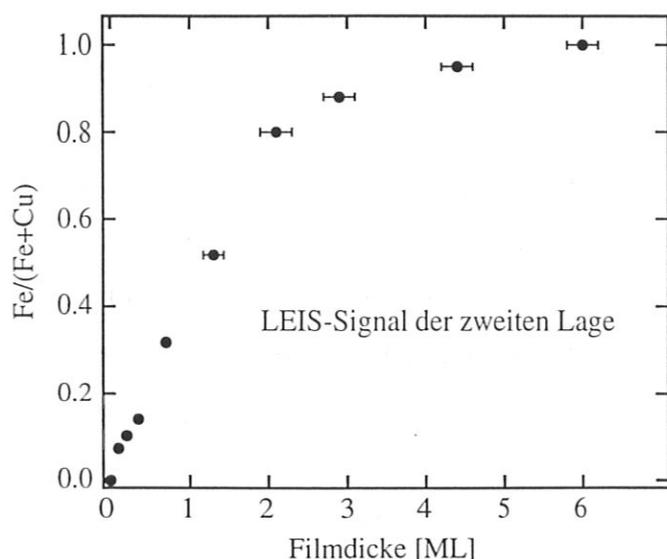
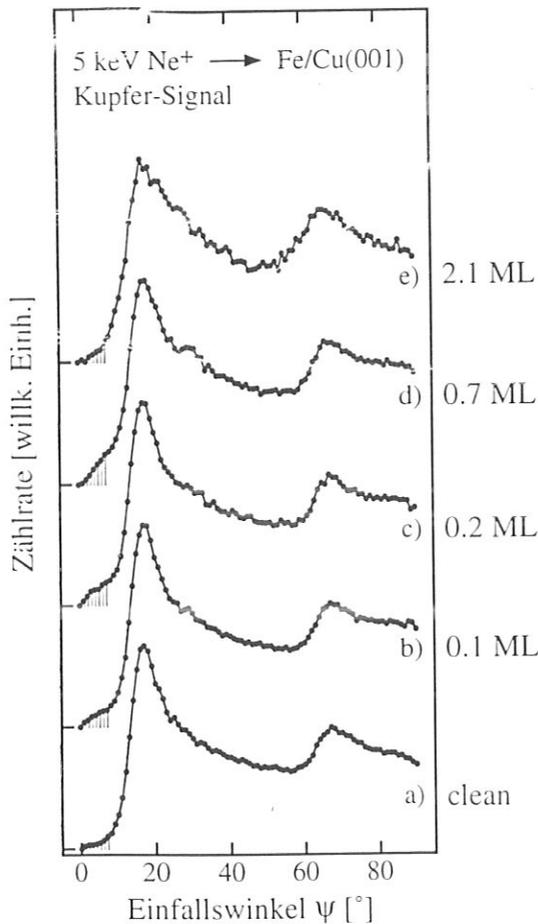


Abb. 23: Normierte Intensität von Neonionen, die an Eisenatomen der zweiten Atomlage zurückgestreut wurden, als Funktion der Schichtdicke.

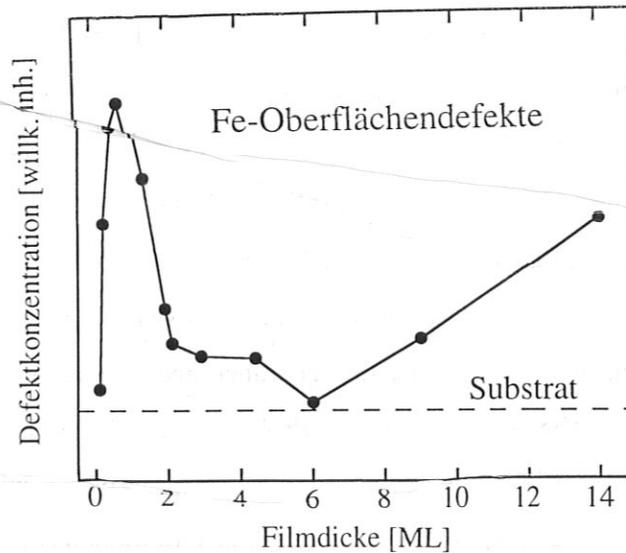


**Abb. 24:** ICISS-Spektren der sauberen (a) und der mit verschiedenen Mengen Fe bedeckten Probe (b)-(e). Der Energieanalysator wurde auf die Rückstreueenergie für 5 keV  $\text{Ne}^+$ -Ionen bei der Wechselwirkung mit Cu-Atomen eingestellt. Die Einschubrichtung lag wieder entlang des [100]-Azimutes. Streuwinkel wie oben. Die Spektren sind auf die gleiche Intensität im Peakmaximum bei  $\psi_{c1}$  normiert.

haben gemeinsam, daß das rückstreuende Atom keinen nächsten Nachbarn entlang der  $[\bar{1}00]$ -Richtung besitzt. Da diese verschiedenen Arten von Defekten experimentell nicht unterscheidbar sind, sollen sie im folgenden durch den Sammelbegriff "Oberflächendefekte" bezeichnet werden. Um ein quantitatives Maß für die Dichte der Eisen-Oberflächendefekte und damit für die Qualität der Filme zu erhalten, ist in Abb. 25 die Intensität der an Eisen rückgestreuten Ionen bei einem Einfallswinkel  $\psi = 5^\circ$  als Funktion der Schichtdicke aufgetra-

Oberfläche und ungefähr 80% der zweiten Lage aus Eisenatomen bestehen. Infolgedessen sind mindestens 1.7 ML Eisen auf dem Substrat abgeschieden worden. Da Eisenatome, die sich in tieferen Lagen befinden, nicht zum Signal beitragen können (an der 3. Lage gestreute Neonionen werden auf der auslaufenden Trajektorie geblockt), ist dies eine untere Grenze für die deponierte Eisenmenge. Sowohl das Zusammenlagern von Fe zu Inseln, die höher als zwei Atomlagen sind, als auch die Diffusion von Substratomen auf die Filmoberfläche könnten dazu führen, daß sich Eisenatome auch in der dritten oder in noch tieferen Lagen befinden.

(5) Weitere wichtige Informationen bezüglich des mikroskopischen Wachstumsprozesses können aus der Rückstreuintensität bei sehr kleinen Einfallswinkeln  $\psi$  gewonnen werden. Betrachtet man die Spektren in Abb. 22, erkennt man, daß bei einigen Schichtdicken beachtliche Ionenintensitäten vor dem 1. kritischen Winkel vorhanden sind (schraffierte Bereiche). Adatome, Stufen oder Leerstellen müssen für diese Beobachtung verantwortlich gemacht werden. Diese Struktu-



**Abb. 25:** Eisen-Defektkonzentration als Funktion der Filmdicke. Die Werte wurden aus dem Verhältnis der Fe-LEIS-Intensität bei einem Einfallswinkel von  $5^\circ$  bzw. im Maximum des Signales aus der 1. Lage ermittelt. Als Vergleich ist die Cu-Defektkonzentration des reinen Substrates eingezeichnet (gestrichelte Linie).

gen. Anzumerken ist, daß das Defektsignal auf die maximale Streuintensität der ersten Lage normiert ist (vgl. Abb. 22) und somit ein Maß für das Verhältnis von Fe-Oberflächendefekten zu Fe-Atomen mit regulären Nachbarn entlang  $[\bar{1}00]$  darstellt. Die Defektkonzentration besitzt bei einer ML ein ausgeprägtes Maximum. Dies zeigt die schlechte Qualität der Eisenfilme bei dieser Schichtdicke und ist im Einklang mit dem tiefen Intensitätsminimum, das in den MEED-Intensitätskurven gefunden wird (vgl. Abb. 19). In der Nähe von zwei nominellen Monolagen ist die Defektdichte stark verringert und weist auf eine wesentlich glattere Filmoberfläche hin. Im MEED-Signal wird ein lokales Maximum beobachtet. Zusammen mit dem bisher gesagten, kann diese Bedeckung als eine relativ glatte Doppellage interpretiert werden, die nahezu vollständig ausgebildet ist. Bei 6 ML ist die Fe-Defektdichte verglichen mit der Cu-Defektdichte des unbedeckten Substrats (gestrichelte Linie in Abb. 25) nur noch geringfügig erhöht, d. h. diese Schichten besitzen eine fast perfekte morphologische Ordnung an der Filmoberfläche. Größere Bedeckungen weisen wiederum höhere Defektintensitäten auf, die vermutlich mit dem Zusammenbruch des pseudomorphen Wachstums in Verbindung stehen.

(6) Das ICISS-Spektrum des 0.1 ML Filmes (Abb. 22a) muß besonders hervorgehoben werden, da hier bei streifendem Einfall nur sehr kleine Intensitäten beobachtet werden. Durch die Normierung der Signale auf das Peakmaximum der ersten Lage wurde die triviale Bedekungsabhängigkeit bereits eliminiert. Man findet bei dieser Eisenmenge fast keine Oberflächendefekte, was bedeutet, daß Eisenatome weder als Stufen- noch als einzelne Adatome auf der Oberfläche vorliegen. Dies scheint nur möglich, wenn sich die Fe-Atome zu ausgedehnten Inseln zusammenlagern, die im Innern perfekt geordnet sind und keine Leerstellen aufweisen. Betrachtet man aber das ICISS-Spektrum einer Probe, bei der die Bedeckung nur geringfügig erhöht wurde (Abb. 22b), muß dieser Erklärungsansatz ausgeschlossen werden. Bei 0.2 ML Eisen beobachtet man beträchtlich größere Defektkonzentrationen als bei 0.1 ML. Es sind jetzt Stufen- und Adatome vorhanden. Es liegt deshalb nahe, die verschwindenden Defektintensitäten bei kleinsten Eisenmengen durch substitutionellen Einbau von Fe-Atomen in die Substratoberfläche oder mit der Umrandung von Eiseninseln bzw. von einzelnen Fe-Adatomen durch Kupferatome zu erklären. Dies bedeutet allerdings, daß das Substrat durch den Depositionsprozess nicht unbeeinflusst bleibt und setzt eine hohe Mobilität der Cu-Atome voraus.

(7) Weitere Hinweise auf den Einbau von Eisenatomen oder die Einfassung von Inseln durch Cu-Atome ergeben sich aus den ICISS-Spektren in Abb. 24. Hier wurde der Energieanalysator auf die Rückstreueenergie von Neonionen bei der Wechselwirkung mit Kupferatomen (1330 eV) eingestellt. Es fallen sofort die erhöhten Intensitäten bei streifendem Einfall auf, die nach der Abscheidung von Eisen auf der Oberfläche erscheinen (schraffierte Bereiche). Dadurch wird eindeutig belegt, daß die Substratoberfläche durch die Adsorption von Eisen nicht unberührt bleibt. Die als Defekte sichtbaren Cu-Atome könnten die aus der Substratoberfläche verdrängten Atome oder aber die Umrundungen von Fe-Inseln darstellen. Eine Abschätzung der Anzahl der Kupferatome, die als Oberflächendefekte sichtbar sind, ergibt für den 0.1 ML Film etwa 5% einer Monolage. Damit sind etwa halb so viele Cu-Defekte sichtbar wie Eisenatome auf dem Substrat abgeschieden wurden. Obgleich zur weiteren Interpretation noch Ergebnisse hinzugefügt werden müssen, die mit anderen Methoden (Rastertunnelmikroskopie (STM), siehe Kap. 3.2.4) gewonnen wurden, belegen die LEIS-Daten, daß selbst bei Raumtemperatur Diffusion von Substratomen auftritt, die mit einem beträchtlichen Massentransport verbunden ist.

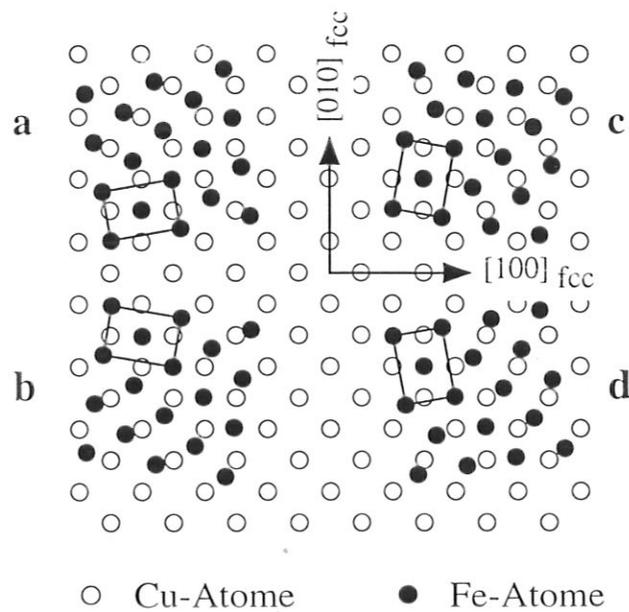
Abb. 24 belegt auch nochmals die Aussage, daß das anfängliche Wachstum nicht einem Frank-Van der Merwe-Mechanismus folgt. In diesem Fall müßte das Cu-Signal aus der Oberflächenlage (bei  $\psi_c \approx 13^\circ$ ) bis zu einer Schichtdicke von einer ML relativ zu jenem aus der zweiten Lage (bei  $\psi_c \approx 63^\circ$ ) kontinuierlich abnehmen. Dies wird aber nicht beobachtet.

### 3.2.2 Abbruch des fcc-Wachstums

Kubisch flächenzentrierte Eisenfilme, die auf einem Cu(001)-Substrat stabilisiert werden, sind metastabil. Die fcc-Modifikation stellt bei Raumtemperatur nicht den energetischen Grundzustand dar. Die Gleichgewichtsstruktur von Fe ist kubisch raumzentriert. Mit jeder zusätzlichen Lage, die in der fcc-Struktur aufwächst, nimmt die Gesamtenergiedifferenz gegenüber bcc-Filmen zu, bis schließlich mit einem Phasenübergang von fcc nach bcc zu rechnen ist (vgl. Abb. 7, Kap. 2.4).

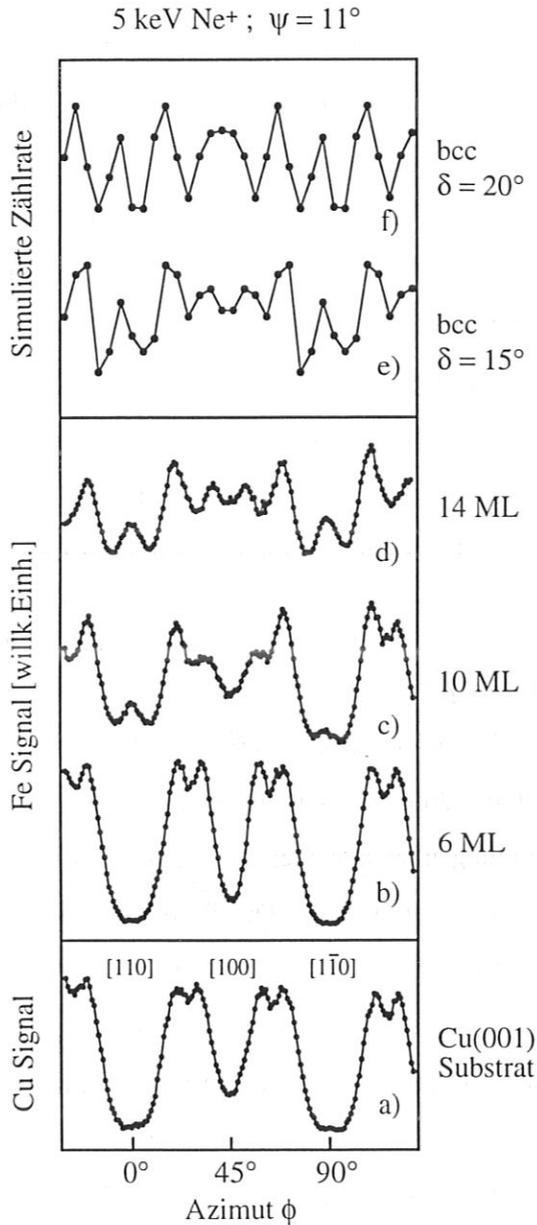
Bereits *Jesser und Matthews (1967)* beobachteten die Ausbildung von bcc-Eisen auf Cu(001) oberhalb einer kritischen Dicke. Über die Orientierungsbeziehung zwischen den fcc- und bcc-Gittern konnte anhand dieser Transmissions-Elektronenmikroskopie-Analyse nur spekuliert werden. Als eine Möglichkeit wird die sogenannte Pitsch-Orientierung angegeben (*Pitsch 1959*), die u. a. beim Martensit-Übergang zwischen fcc- und bcc-Kristallstrukturen bei Eisen-Stickstoff-Legierungen auftritt. Dies würde bedeuten, daß das bcc-Fe mit der Oberflächennormalen entlang der  $[110]_{\text{bcc}}$ -Richtung in vier äquivalenten Domänen vorliegt. Die in der Oberfläche liegenden dichtgepackten  $\langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$ -Reihen ordnen sich entlang dichtgepackter  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ -Richtungen der Substratoberfläche an<sup>2</sup>. Man erhält in diesen Richtungen eine gute Gitteranpassung, da sich die Atomabstände in den beiden Gittern um nur etwa 3% unterscheiden ("row-matching"). Experimente mit Photoelektronen-Diffraktion hingegen wurden mit der Ausbildung von bcc-Eisen mit der Normalen parallel der  $[100]_{\text{bcc}}$ -Richtung interpretiert (*Chambers 1987*). Letztere ist unter dem Namen Bain-Orientierung bekannt (*Bain 1924*). Man kann sich in diesem Fall das sich ausbildende bcc-Gitter als ein tetragonal verzerrtes fcc-Gitter vorstellen.  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ -Richtungen sind parallel zu  $\langle 010 \rangle_{\text{bcc}}$ -Achsen. Bei dieser Orientierungsbeziehung müssen keine massiven Umordnungen stattfinden.

<sup>2</sup> Eckige Klammern [] kennzeichnen eine ausgezeichnete kristallographische Richtung. Spitze Klammern <> kennzeichnen alle äquivalenten Richtungen (z. B. die vier  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der fcc(001)-Oberfläche).



**Abb. 26:** Pitsch-Orientierung für bcc-Fe(110)-Domänen auf der Cu(001)-Oberfläche. Die offenen Kreise symbolisieren die Cu-Substratome, die gefüllten die Eisenatome. Die konventionellen Einheitszellen der vier bcc(110)-Domänen sind durch Linien gekennzeichnet. Stellvertretend für den Film ist lediglich eine Monolage Fe gezeigt. Die Atomabstände sind entsprechend den Volumenwerten skaliert. Dichtgepackte  $\langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$ -Reihen (Flächendiagonale in bcc(110)-Einheitsmasche) liegen entlang dichtgepackter  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ -Reihen.

Wie bereits erwähnt wurde, unterscheidet sich das ICISS-Spektrum des 14 ML Filmes qualitativ von den gezeigten Spektren kleinerer Bedeckungen (Abb. 22). Der erste kritische Winkel ist verbreitert und um etwa  $3^\circ$  zu kleineren Werten verschoben. Desweiteren ist der kritische Anstieg der 2. Lage ebenfalls verschoben und setzt sich aus einem Doppelpeak zusammen. Solch ein Verhalten ist sowohl mit einer fcc(001)- als auch einer bcc(001)-Oberfläche unverträglich. Das Spektrum der bcc(001)-Fläche in der Bain-Orientierung sollte entlang  $[100]_{\text{fcc}}$  dieselben Merkmale aufweisen wie die fcc-Signale. Dagegen läßt sich das Spektrum des 14 ML Filmes durch bcc-Fe in der Pitsch-Orientierung sehr gut erklären. Diese ist in Abb. 26 gezeigt. Die vier äquivalenten Domänen führen i. a. zu vier unterschiedlichen Beiträgen in den ICISS-Spektren. Fällt der Ionenstrahl entlang der  $[100]_{\text{fcc}}$ -Richtung (Spiegelebene) ein, sind nur noch zwei inäquivalente Domänenpaare (a,c) und (b,d) zu berücksichtigen. Dies sollte zu zwei unterschiedlichen kritischen Winkeln sowohl für die erste als auch für die zweite Lage führen. Die Winkel für Abschattung auf die erste Lage errechnen sich zu ungefähr  $8^\circ$  und  $13^\circ$ . Diese Winkeldifferenz ist zu klein, um aufgelöst zu werden. Man beobachtet deshalb



den Mittelwert von etwa  $10.5^\circ$  im Experiment und eine Verbreiterung des Intensitätsanstieges um  $\approx 3^\circ$  verglichen mit dem Spektrum der reinen Cu-Oberfläche. Für die Abschätzung von Atomen der ersten auf die zweite Lage berechnet man für die Winkeldifferenz in den beiden Domänenpaaren etwa  $11^\circ$ , was in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Aufspaltung des Signales aus der 2. Lage ist.

**Abb. 27:** Azimuthale Winkelspektren der sauberen Cu(001)-Oberfläche (a) und verschiedener Fe-Filme (b)-(d). In (a) wurden die Neonionen (5 keV) an Cu-Atomen rückgestreut, in (b)-(d) an Fe. Der Einfallswinkel betrug  $11^\circ$ . Die Daten in (e) und (f) geben die Ergebnisse der MARLOWE-Simulation einer vierdomänigen bcc(110)-Oberfläche wieder. Die beste Übereinstimmung von Simulation und Experiment ergibt sich, wenn die Domänenpaare einen Winkel von  $15^\circ$  einschließen.

Der Phasenübergang von fcc- zu bcc-Eisen kann noch eindrucksvoller in azimuthalen ICISS-Experimenten verfolgt werden. Abb. 27 zeigt Azimutspektren, die bei konstantem polaren Einfallswinkel  $\psi = 11^\circ$  für verschiedene Schichtdicken aufgenommen wurden. Auch hier findet man unterhalb von 10 ML Strukturen, die mit denen der reinen Cu(001)-Oberfläche identisch sind (Abb. 27a) und charakteristische Minima in den Hauptsymmetrierichtungen der fcc(001)-Fläche aufweisen (Abb. 27b). Dies bestätigt erneut die flächenzentrierte Struktur der Fe-Filme in diesen Bedeckungsbereichen. Im Gegensatz hierzu sind im 14 ML Spektrum (Abb. 27d) die ausgeprägten Intensitätsminima entlang der  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ - und der  $\langle 100 \rangle_{\text{fcc}}$ -Richtungen verschwunden. Entlang  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$  existieren sogar lokale Maxima. Diese neuen Strukturen resultieren aus der Mittelung der Rückstreusignale der verschiedenen bcc(110)-

Domänen. Während z. B. entlang  $[110]_{\text{fcc}}$  in den Domänen a und b (Abb. 26) infolge der kleinen nächsten Nachbarabstände längs  $[111]_{\text{bcc}}$  keine Rückstreuung möglich ist, tragen die Domänen c und d zum Rückstreusignal bei. Hier liegt die Streuebene nicht mehr entlang einer niederindizierten Richtung. Abb. 26c wurde bei 10 ML aufgenommen, der Bedeckung, bei welcher die MEED-Intensität (vgl. Abb. 19) beginnt zusammenzubrechen. Dieses Spektrum zeigt einen Intensitätsverlauf, der auf einen Zwischenzustand zurückzuführen ist. Die Maxima entlang  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$  sind schon andeutungsweise vorhanden, während das Minimum bei  $\langle 100 \rangle_{\text{fcc}}$  bereits schwächer ausgeprägt ist als in den reinen fcc-Signalen. Dies ist ein Hinweis, daß sowohl fcc(001)- als auch bcc(110)-Bereiche nebeneinander existieren und beweist, daß die rasche Abnahme der MEED-Intensität Hand in Hand geht mit der Ausbildung von bcc-Eisen.

Um diese qualitativen Aussagen weiter zu erhärten, wurde versucht, das Azimutspektrum der bcc(110)-Phase zu simulieren. Dafür stand der Computercode MARLOWE, eine Monte Carlo-Simulation der Streuprozesse, zur Verfügung (Robinson 1974, Taglauer 1991, Niehus 1991). Da dieser Code sehr lange Rechenzeiten benötigt wurde eine azimutale Schrittweite von  $5^\circ$  gewählt. Um das Signal, das sich aus einer Mittelung über alle vier Domänen ergibt, zu ermitteln, genügt, es eine eindomänige bcc(110)-Fläche zu simulieren. Die Beiträge der einzelnen Domänen ergeben sich anschließend durch eine einfache Verschiebung des Spektrums um die Winkel, welche die Domänen relativ zueinander einschließen. Abb. 27 zeigt das Ergebnis der Rechnung für etwas unterschiedliche relative Orientierungen. In (f) ist die Simulation der idealen Pitsch-Orientierung dargestellt. Der Winkel  $\alpha$  zwischen den Domänen a und d bzw. c und b beträgt hier  $\alpha = 90^\circ$  (eine Folge des vierzähligen Substrates), der Winkel  $\delta$  zwischen a und c bzw. b und d beträgt  $\delta = 19.5^\circ$ . Eine bessere Übereinstimmung von Simulation und Experiment findet man für  $\delta = 15^\circ$  (Abb. 26e). Die bcc(110)-Domänen nehmen demnach nicht exakt die Pitsch-Orientierung ein. Es sollte allerdings hinzugefügt werden, daß für diese Rechnungen keine Parameteroptimierung (z. B. Debyetemperatur, kleine Strukturabweichungen von einer idealen bcc(110)-Oberfläche) durchgeführt wurde. Dennoch bestätigt die Computersimulation die qualitativen Aussagen in bezug auf die Kristallstruktur der Filme oberhalb von 10 ML. Die signifikanten Unterschiede, die sich in den Spektren ergeben, wenn etwas verschiedene relative Orientierungen zwischen den Domänen angenommen werden, zeigen zudem, daß azimutale ICISS-Spektren sehr sensitiv auf die kristallographische Struktur reagieren.

### 3.2.3 Temperatureffekte

Um den Einfluß der Substrattemperatur auf das Filmwachstum zu untersuchen, wurden Aufdampfexperimente bei kalten und erwärmten Proben durchgeführt.

#### 1. Deposition auf kaltem Substrat

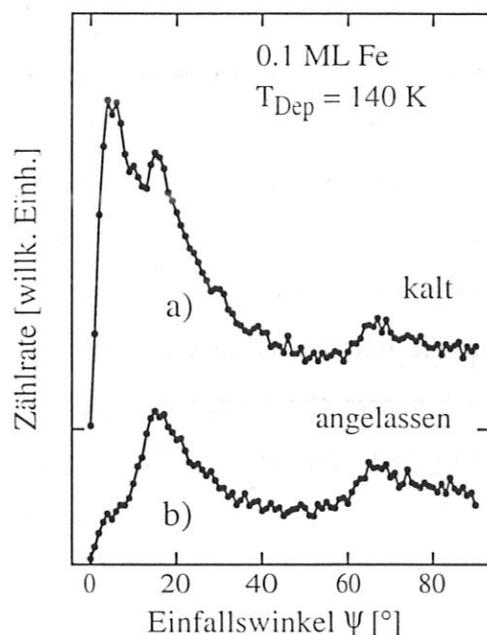
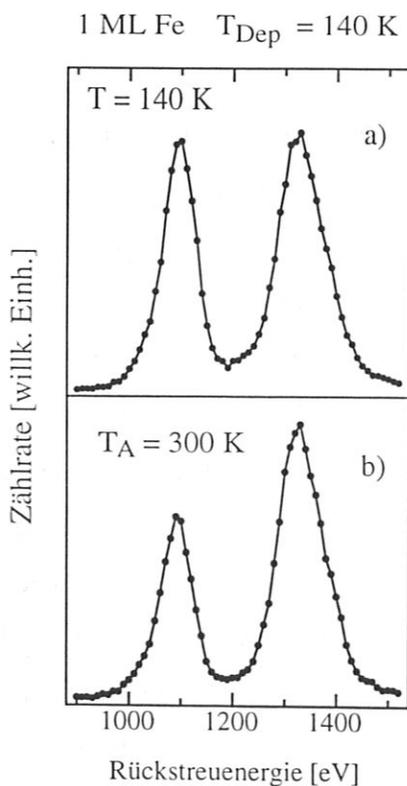


Abb. 28: Eisen-ICISS-Spektren aufgenommen an 0.1 ML Fe/Cu(001). Das Substrat wurde beim Aufdampfen auf 140 K gehalten. (a) Messung bei 140 K. (b) Messung nach dem Anlassen auf Raumtemperatur. (Streuwinkel 160°, Einschubrichtung entlang [100], Primärenergie 5 keV).

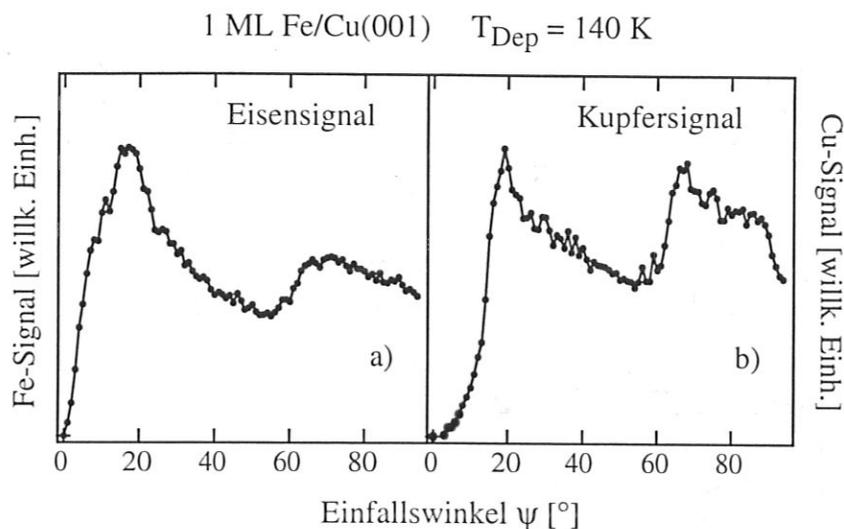
Abb. 28a zeigt das Eisen-ICISS-Spektrum einer Probe, bei der 0.1 ML Fe bei 140 K aufgedampft wurden. Hier hat sich das Spektrum drastisch gegenüber der mit gleicher Bedeckung bei Raumtemperatur hergestellten Probe geändert (Abb. 22a). Das Spektrum wird von hohen Intensitäten bei kleinen Einfallswinkeln dominiert. Das Signal bei  $\psi_{c1} \approx 13^\circ$ , das von Fe-Atomen mit einem Nachbarn entlang der Einschubrichtung herrührt, ist nur noch als schwaches lokales Maximum zu erkennen. Zu beobachten sind auch Fe-Atome in der zweiten Lage (erkennbar am Intensitätsanstieg bei  $\psi_{c2} \approx 63^\circ$ ). Die hohen Defektintensitäten bei kleinen Einfallswinkeln lassen auf eine stark verringerte Mobilität der Eisenatome bei 140 K schließen und deuten auf eine große Anzahl von Fe-Adatomen auf der Oberfläche hin. Im entsprechenden Cu-Spektrum (nicht gezeigt) findet man verglichen mit dem reinen Substrat ebenfalls eine erhöhte Intensität bei kleinen Einfallswinkeln, was ein Hinweis darauf ist, daß sich auch bei dieser Temperatur Cu-Defekte bilden. Die Adsorption von Fe beeinflusst die

Substratoberfläche auch bei tiefen Temperaturen. Die Diffusion von Cu-Atomen ist bei 140 K noch nicht eingefroren. Anlassen der Probe auf Raumtemperatur verbessert die Qualität des Filmes, wie man anhand der stark verringerten Fe-Defektintensitäten erkennt (Abb. 28b). Im Gegensatz zur Adsorption bei RT (Abb. 22a) sind nach dem Anlassen immer noch Fe-Defekte sichtbar. Einhergehend mit der Abnahme der Oberflächendefektintensität nimmt das Signal bei  $\psi_{c1}$  zu. Es findet eine Konversion von Fe-Atomen ohne nächsten Nachbarn in der  $[\bar{1}00]$ -Richtung in Atome mit nächsten Nachbarn entlang dieser Richtung statt. Die Intensität des Fe-Signales aus der zweiten Lage wird von der Anlaßprozedur nur wenig beeinflusst.

Durch Adsorption bei Raumtemperatur war es nicht möglich eine einzelne auf dem Substrat ausgebreitete Eisenmonolage zu erzeugen. Ist dies durch Aufdampfen bei tiefer Temperatur möglich? Um dies zu ermitteln wurde eine nominelle ML auf dem kalten Substrat deponiert. Abb. 29a zeigt die Fe- und Cu-Intensitäten der obersten Atomlage direkt nach dem Aufdampfen. Nur etwa die Hälfte der Oberfläche besteht aus Fe-Atomen. Im Fe-Winkelspektrum in Abb. 30a ist der für die 2. Lage charakteristische Intensitätsanstieg bei  $\psi_{c2} \approx 62^\circ$  deutlich ausgeprägt. Zu beachten ist auch die wesentlich höhere Defektintensität nahe streifendem Einfall verglichen mit Schichten, die bei RT hergestellt wurden (vgl. Abb. 22d). Im Cu-Signal hingegen ist der 2. Lage-Anstieg bei  $\psi_{c2} \approx 63^\circ$  bezogen auf den 1. Lage-Peak bei



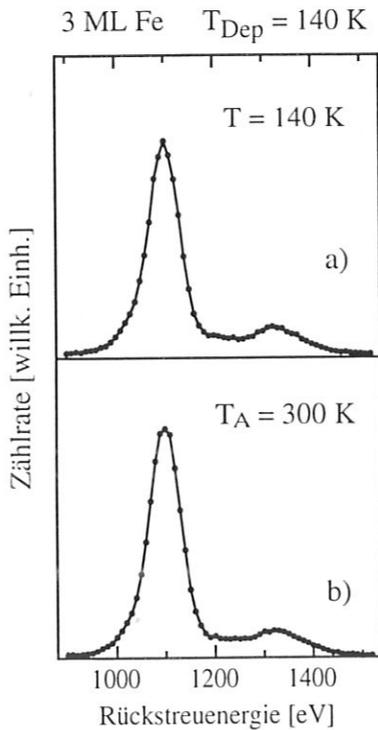
**Abb. 29:** Energiespektren aufgenommen an 1 ML Fe/Cu(001). Der Einfallswinkel  $\psi$  wurde zu  $40^\circ$  gewählt, so daß nur die oberste Atomlage zum Rückstreusignal beiträgt. (a) Präparation und Messung bei 140 K. (b) Nach Anlassen auf Raumtemperatur. Die Intensitäten sind auf den Probenstrom normiert. (Streuwinkel und Einschubrichtung wie in Abb. 28).



**Abb. 30:** ICISS-Spektren für 1 ML Fe/Cu(001). Präparation und Messung bei 140 K. (a) Eisensignal. (b) Kupfersignal.

$\psi_{c1} \approx 20^\circ$  gegenüber dem Cu-Referenzspektrum der unbedeckten Probe um ungefähr 80% erhöht (Abb. 30b). Es befinden sich wesentlich mehr Cu-Atome in der zweiten als in der ersten Lage. Dies spricht zusammen mit der schlechten Ordnung an der Oberfläche für ein statistisches Wachstum, bei welchem die auftreffenden Atome nur eine kleine Beweglichkeit besitzen. Anlassen der Probe auf Raumtemperatur führt zu einer Abnahme des Eisensignales aus der obersten Lage (Abb. 29b). Als Ursache hierfür kommt die dreidimensionale Zusammenlagerung von Fe-Atomen, der Einbau in das Substrat bzw. die Diffusion von Cu auf das Eisen in Betracht. Der Anlaßvorgang ändert an den Verhältnissen von erster zu zweiter Lage in den ICISS-Spektren sowohl für Fe als auch Cu wenig (hier nicht gezeigt). Die Defektdichte verringert sich zwar merklich, es läßt sich aber auch durch die Deposition bei tiefen Temperaturen und anschließendes Anlassen keine homogen ausgebreitete Fe-Monolage auf Cu(001) erzeugen.

Ähnliche Experimente wurden an einem 3 ML dicken Film ausgeführt. In Abb. 31 sind die Rückstreuintensitäten für Fe und Cu in der Oberflächenlage vor und nach dem Anlassen auf RT zu sehen. Es werden jeweils etwa 10% Kupfer detektiert. Dies kann auf unbedeckte Bereiche des Substrates oder auf an die Filmoberfläche diffundierte Cu-Atome zurückgeführt werden. In den Winkelspektren findet man bei der Deposition auf das kalte Substrat eine sehr hohe Defektintensität, die sich jedoch durch Anlassen auf RT merklich verringern läßt. Den-



**Abb. 31:** Energiespektren, die vor (a) und nach (b) dem Anlassen auf 300 K an 3 ML Fe/Cu(001) gemessen wurden. Der Einfallswinkel des Ionenstrahles betrug  $40^\circ$ . Die Intensitäten sind auf den Probenstrom normiert. (Primärenergie, Einschubrichtung und Streuwinkel wie in Abb. 28).

noch ist es auch bei dieser Präparationsmethode nicht möglich geschlossene und defektfreie 3 ML dicke Filme herzustellen.

## 2. Deposition bei erhöhten Substrattemperaturen

*Darici et al. (1989)* und *Schatz et al. (1994)* berichten von einem wohlgeordneten Wachstum schon bei kleinen Bedeckungen, wenn das Substrat während des Aufdampfens oberhalb Raumtemperatur gehalten wird. Insbesondere findet man bei 340 K in RHEED-Experimenten regelmäßige Intensitätssoszillationen bereits im Bedeckungsbereich I zwischen 0 und 4 ML und schließt auf ideales Monolagenwachstum. Um dies zu überprüfen wurde etwa eine nominelle Monolage Eisen bei 340 K adsorbiert und Rückstreuenspektren aufgenommen. Im Winkelspektrum von Eisen (Abb. 32a) fällt der erhöhte Anstieg der Intensität auf, der von Fe-Atomen unter der Oberflächenlage hervorgerufen wird. Die Auswertung der relativen Intensitäten ergibt, daß die Konzentration von Fe-Atomen in der 2. Lage jene der Oberflächenlage um etwa 30% übersteigt. Dies ist nur durch eine starke Diffusion von Kupferatomen erklärbar. Ein ideales Frank-Van der Merwe-Wachstum auf einem unbeeinflussten Substrat kann zweifellos ausgeschlossen werden. Verglichen mit RT-Deposition führt diese Präparati-

onsart zu verringerten Signalen bei kleinen Einfallswinkeln. Die diffundierenden Cu-Atome scheinen die Oberfläche zu glätten.

Wenn die Substrattemperatur während der Fe-Deposition weiter erhöht wird, sollte sich die Diffusion von Substratatomern nochmals verstärken. Um dies zu untersuchen wurden etwa 8 ML Fe bei 420 K aufgebracht. Es zeigte sich, daß selbst bei dieser Bedeckung die Oberfläche noch zu etwa 75% aus Cu-Atomen besteht. ICISS-Experimente geben Auskunft über die relative Zusammensetzung der ersten beiden Lagen (Abb.32b,c). Während im Cu-Spektrum der Anstieg bei  $\psi \approx 63^\circ$  nur andeutungsweise erkennbar ist, findet man beim Fe-Signal eine drastische Zunahme der Intensität aus der zweiten Lage. Bei hohen Wachstumstemperaturen reichern sich Cu-Atome an der Filmoberfläche an. Treibende Kraft für das Abdecken des Eisens mit Cu ist sicherlich die Differenz in den freien Oberflächenenergien, die nach der Bauer'schen Gleichgewichtstheorie zu einem Volmer-Weber-Wachstum führen sollte. Um die energetischen Randbedingungen zu erfüllen, scheint das System Fe/Cu(001) im thermodynamischen Gleichgewicht eine Cu/Fe/Cu-"Sandwich"-Morphologie auszubilden.

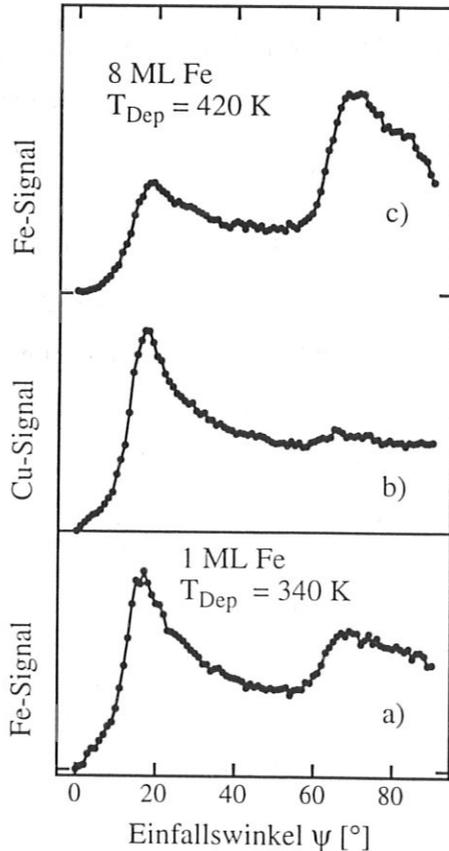


Abb. 32: ICISS-Spektren aufgenommen an Filmen, die bei erhöhten Substrattemperaturen hergestellt wurden. (a) Fe-Signal von 1 ML Fe aufgedampft bei 340 K. (b) Cu- und (c) Fe-Signale für 8 ML Fe/Cu(001) hergestellt bei 420 K.

### 3.2.4 Diskussion

Wachstum und Struktur von Fe/Cu(001) waren in den vergangenen Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Insbesondere wurde der Wachstumsmodus bei kleinen Schichtdicken (0 - 5 ML) und die sich daraus ergebende Morphologie heftig diskutiert.

#### Wachstum und Morphologie

*Germer et al. (1988)*, *Pescia et al. (1987, 1988)* und *Stampanoni et al. (1988)* berichteten anhand von Auger-Experimenten von idealem 2D-Monolagenwachstum auf Raumtemperatur-Substraten. Die Autoren beobachteten lineare Segmente in den Auger-Aufdampfkurven, die durch charakteristische äquidistante Knickpunkte voneinander getrennt sind. Die Abweichung vom Idealfall wird mit größtenfalls 10% angegeben (*Germer 1988*). Zur gleichen Zeit fanden *Steigerwald et al. (1988)* mit Photoelektronen-Beugung (XPD)<sup>3</sup>, daß kein Lage-für-Lage-Wachstum stattfindet, sondern beobachteten Inselbildung und Diffusion von Cu-Atomen. Aus der charakteristischen Strukturierung der Winkelverteilung der gebeugten Photoelektronen kann abgeleitet werden, aus wievielen Atomlagen die deponierte Schicht besteht. Unmittelbar nach Beginn des Aufdampfens werden zwei Atomlagen hohe Fe-Inseln detektiert. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Auger-Elektronen-Beugung gefunden (*Chambers 1987*).

*Glatzel et al. (1991)* zeichnen ebenfalls das normierte Auger-Signal von Fe als Funktion der Aufdampfzeit auf und bestimmten die absolute Bedeckung mit Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS). Es konnte gezeigt werden, daß die ersten beiden Knickpunkte in den AES-Aufdampfkurven zwei bzw. vier nominellen Fe-Monolagen entsprechen. Zum einen war damit belegt, daß alle Bedeckungseichungen, die bis zu diesem Zeitpunkt auf Auger-Kurven basierten, um einen Faktor zwei falsch waren. Andererseits schließen die Autoren für die ersten vier Monolagen auf die neue Wachstumsform des Doppellagenwachstums.

Aus den bereits in Zusammenhang mit den MEED-Studien dieser Arbeit angesprochenen MEED-Intensitätskurven von *Thomassen et al. (1992a)* wird von noch stärkerer Inselbildung berichtet. Erst oberhalb von 5 ML soll der Film zusammenwachsen und Monolagenwachstum einsetzen. Eine bei 14 ML exponentiell abfallende Reflexintensität wird als der Übergang zu 3D-Wachstum gewertet. Die Ausbildung von bcc-Eisen wird in dieser Arbeit

<sup>3</sup> Abkürzung für Engl. X-ray Photoelectron Diffraction

aber nicht in Betracht gezogen. Qualitativ vergleichbare Resultate erzielten *Arnott et al. (1992)* mit Helium-Atom-Streuung. Die Autoren schlagen für die ersten 3 ML ein Multilagenwachstum vor, das zwischen 4 und 7 ML von Lagenwachstum abgelöst wird. Dickere Filme zeigten eine stark abnehmende Ordnung.

Die mit LEIS bezüglich des RT-Wachstums gewonnenen Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den XPD-Daten von *Steigerwald et al. (1988)*. Das Wachstumsmodell eines fast idealen Monolagenwachstums bereits bei kleinen Bedeckungen ist durch die LEIS-Messungen eindeutig widerlegt, da stets annähernd gleiche Mengen an Fe-Atomen in der ersten bzw. zweiten Lage detektiert werden. Die homogen ausgebreitete Eisenmonolage existiert nicht. Ein Doppellagenwachstum für die ersten beiden Monolagen hingegen ist verträglich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, obgleich bei der nominellen Bedeckung von zwei ML der Film nicht ideal geordnet ist und Cu-Diffusion eine wichtige Rolle spielt. Die Qualität der Filmoberfläche weicht zwischen 2 und 9 ML nur wenig von jener einer wohlpräparierten Cu(001)-Oberfläche ab. Das Zusammenwachsen der Fe-Inseln und damit verbunden die Ausbildung einer relativ glatten Oberfläche bereits bei 2 ML wird von STM-Studien bestätigt (*Brodde 1993*) und ist im Widerspruch mit der Interpretation von *Thomassen et al. (1992a)*, daß dies erst bei 5 ML geschieht. Das bei 2 ML beobachtete Intensitätsmaximum in den MEED-Reflexen ist somit doch morphologischen Ursprungs, sodaß der Wachstumsbereich I in zwei weitere Abschnitte unterteilt werden kann. Die starken Intensitätsvariationen zwischen 2 und 4 ML werden hingegen nicht von morphologischen Veränderungen verursacht, sondern sind vermutlich auf strukturelle Umordnungen zurückzuführen. Dies wird durch LEED-Untersuchungen gestützt, die als Funktion der Bedeckung verschiedene Überstrukturen zeigen (*Thomassen 1992a*).

Die "besten" Filme findet man bei etwa 6 ML. In diesem Bedeckungsbereich werden regelmäßige MEED-Oszillationen mit relativ kleiner Amplitude und hoher Intensität beobachtet. STM-Analysen von Filmen mit vergleichbaren Schichtdicken (*Brodde 1993*) zeigen wohlgeordnete Filme mit einer kleinen Stufendichte an der Oberfläche und deuten darauf hin, daß sich das Wachstum bevorzugt (wenn auch nicht vollständig) nach einem Stufenfluß-Mechanismus vollzieht. Wie weiter unten erläutert wird, ist in diesen Schichten die Gitterfehlانpassung mit dem Substrat vollständig ausgeglichen und es findet aus kristallographischer Sicht rein homoepitaktisches Wachstum von fcc-Eisen statt. Verspannungen, die eher zu 3D-Insel-

bildung führen, spielen keine Rolle. Die Beweglichkeit der deponierten Atome ist ausreichend, um ihrem Bestreben, sich möglichst schnell maximal zu koordinieren, nachzukommen. Sie lagern sich bevorzugt an bereits vorhandenen Stufen an.

Für das Verständnis der Epitaxie zweier Übergangsmetalle sind die mikroskopischen Prozesse, die sich zu Beginn des Wachstums abspielen, besonders interessant. Bei kleinsten Bedeckungen (0.1 ML) finden *Chambliss et al. (1992, 1993)* in STM-Experimenten die Einlagerung von Eisenatomen (in Form von kleinen zusammenhängenden Inseln) in die Substratoberfläche. Gleichzeitig erscheinen Cu-Inseln auf der Oberfläche. Dies kann qualitativ mit den Folgerungen aus den LEIS-Daten bei kleinsten Bedeckungen in Einklang gebracht werden. Quantitativ bestehen jedoch Unterschiede. Nach Meinung von *Chambliss et al.* setzen sich die Cu-Inseln allein aus den Cu-Atomen zusammen, die aus dem Substrat verdrängt werden. Vergleicht man die Defektintensität im Cu-ICISS-Spektrum eines 0.1 ML Filmes mit jener eines fehlorientierten Cu-Kristalles (*Fauster 1988*), kann abgeschätzt werden, daß etwa 0.05 ML Cu als Defekte (Stufen- und Adatome) sichtbar sind. Da die in den STM-Aufnahmen als Cu-Inseln interpretierten Strukturen eine Ausdehnung von 20 - 40 Å besitzen, können die mit LEIS beobachteten Cu-Inselrandatome nicht alleine vom direkten Austauschprozess mit Fe-Atomen herrühren. In der STM-Studie von *Brodde et al. (1993)* gibt es Hinweise, daß sich zusätzlich Cu-Atome von Stufen ablösen und sich den Inseln anschließen. In den Aufnahmen ist eine Aufrauhung der Stufen zu erkennen.

Alternativ wäre aber auch denkbar, daß sich der "Einbau" der Fe-Atome (es sind bei einer Bedeckung von 0.1 ML keine Fe-Stufenatome mit LEIS sichtbar) durch eine Dekorierung der Ränder von Eiseninseln mit Cu-Atomen äußert. Diese wären dann als Cu-Defekte sichtbar und würden in den STM-Aufnahmen ein Stufenprofil wie normale Kupferinseln hervorrufen, während das Innere der Inseln vorwiegend aus Eisen besteht.

### LEIS-STM-Puzzle

LEIS detektiert (in Einklang mit XPD-Untersuchungen) stets gleiche Mengen von Fe-Atomen in der ersten und zweiten Oberflächenlage, was vermuten läßt, daß sich doppelatomare Inseln auf dem Substrat ausbilden. In den eben zitierten Rastertunnelexperimenten werden jedoch meist nur monoatomare Stufen gefunden und nur wenige ( $\approx 10\%$ ) zwei Atomlagen hohe Inseln. Auch spricht der starke Abfall der MEED-Intensität mit dem tiefen Minimum bei

1 ML gegen doppelatomare Inseln, denn die Anti-Bragg-Bedingung (destruktive Interferenz) für die Beugung an monoatomaren Stufen entspricht der Bragg-Bedingung (konstruktive Interferenz) an biatomaren Stufen. Man sollte deshalb keine derart starken Variationen in der Reflexintensität beobachten. Doppellageninseln **auf** dem Substrat müßten aber auf jeden Fall zu biatomaren Stufenkanten führen. Die einfachste Lösung, um dieses LEIS-STM-Puzzle zusammenzufügen, ist die Annahme, daß nur ungefähr 50 % der deponierten Fe-Atome **auf** der ursprünglichen Substratoberfläche adsorbieren, während die andere Hälfte in das Substrat eingelagert wird. Diese eingebauten Atome können anschließend von Fe- oder Cu-Atomen bedeckt werden. Die STM-Beobachtungen schließen das erwähnte Dekorierungsmodell als alleinige Erklärung für die Abwesenheit von Fe-Defekten bei 0.1 ML aus. Es müßten auch in diesem Modell Stufen mit einer Höhe von zwei Atomlagen erkennbar sein. Das Szenarium der teilweisen Einlagerung von Eisen in das Substrat beinhaltet monoatomare Stufen und kann gleichzeitig erklären, daß sich Fe-Atome gleich verteilt in den beiden ersten Oberflächenlagen befinden. Da die Schattenkegel für Fe und Cu innerhalb unserer experimentellen Auflösung nicht unterscheidbar sind, kann nicht bestimmt werden, ob das in der zweiten Lage detektierte Eisen von Fe- oder Cu-Atomen bedeckt ist. Die LEIS-Methode erlaubt in unserem Fall keine Aussagen bezüglich der chemischen Umgebung der einzelnen Komponenten. Es ist auch nicht klar, ob sich eine Art Oberflächenlegierung ausbildet oder ob sich die Fe-Atome in Bereichen befinden, die aus reinem Eisen bestehen. Auch STM kann hierfür keine eindeutige Auskunft geben, da die Übergangsmetalle Fe und Cu im Tunnelprozeß nicht unterschieden werden können.

Wie kann man sich den Austauschprozeß zwischen den deponierten Fe- und den Cu-Atomen an der Oberfläche vorstellen? Um die geringe Aktivierungsbarriere für die Eigendiffusion von Adatomen auf Al(001)-Oberflächen zu erklären, schlägt *Feibelman (1990)* einen Mechanismus vor, der den Austausch von Ad- und Terrassenatomen beinhaltet. In dieser theoretischen Arbeit wurde gefunden, daß bei der Diffusion eines Adatoms, das sich anfangs in einem vierfach-koordinierten Muldenplatz befindet, es energetisch günstiger ist, eines der vier darunterliegenden Terrassenatome auf einen benachbarten Adatomplatz zu bringen als das diffundierende Atom selbst über einen Brückenplatz in eine benachbarte Muldenposition wandern zu lassen. Das eigentliche Adatom füllt anschließend die erzeugte Leerstelle in der Oberflächenlage wieder aus. Bei diesem "Diffusionsprozeß" werden Adatome und reguläre Oberflächenatome ausgetauscht, genau wie es bei der Adsorption von Fe auf Cu(001) im

Experiment beobachtet wird. Die verdrängten Cu-Atome können dann über Oberflächendiffusion auf deponiertes Eisen gelangen oder sich zu den in den STM-Studien gefundenen Inseln zusammenlagern, auf denen der Wachstumsprozeß von neuem beginnen kann.

Beim Wachstum von Gold auf Ni(110) wurde mit Tunnelmikroskopie ebenfalls die Einlagerung von Au-Atomen in die Substratoberfläche beobachtet (*Pleth Nielsen 1993*). Wie das System Fe/Cu sind Au und Ni als Volumenmaterialien nicht mischbar. Die Autoren sprechen von der Ausbildung einer Oberflächenlegierung. Die verdrängten Ni-Atome lagern sich zusammen und sind in den Aufnahmen als Inseln auf der ursprünglichen Unterlage sichtbar. Gestützt wird diese Beobachtung durch Gesamtenergierechnungen im Rahmen einer "Effective-Medium"-Theorie, die ein detailliertes Verständnis dieser überraschenden Beobachtung ermöglicht.

Die Cu-Diffusion kann aber bei Raumtemperatur für Bedeckungen oberhalb einer Monolage nicht mehr den dominierenden Mechanismus darstellen, denn bei nominellen 2 ML besteht die erste Lage zu 90% und die zweite zu 80% aus Eisen. Verträglich mit allen diskutierten STM- und LEIS-Resultaten ist folgendes Modell: Eisen wächst mit teilweise in das Substrat eingebetteten Inseln auf, begleitet von einigen 0.1 ML Kupfer, die während des Depositionsprozesses auf bzw. "in" den Film diffundieren. Die Aufdampfexperimente bei erhöhten Substrattemperaturen zeigten, daß das System die Tendenz hat, die Oberfläche mit Kupfer abzuschließen. Hierfür ist eine hohe Mobilität der Cu-Atome (auch über Barrieren wie Stufen hinweg) erforderlich. Der einzige mögliche Diffusionsmechanismus bei Raumtemperatur ist Oberflächendiffusion (vgl. Kap. 3.3). Jedoch reicht die Beweglichkeit der Cu-Atome nicht aus, um das auftreffende Eisen bei den verwendeten Aufdampfraten ständig abzudecken. Am effektivsten ist die Substratdiffusion bei kleinen Fe-Bedeckungen, da die Migrationswege für Cu-Atome auf das Eisen kurz sind und große unbedeckte Substratflächen vorhanden sind, die als Quellen für Cu dienen. Mit zunehmender Filmdicke werden schließlich sowohl das Substrat als auch die Cu-Atome, die auf das deponierte Material diffundiert sind, vollständig von Eisenatomen begraben, und die Diffusion von Cu-Atomen kommt zum Erliegen. Es resultiert ein Film, der in der Nähe der Grenzfläche mit Kupfer durchsetzt ist.

Um Inselbildung zu vermeiden und vollständig benetzende Fe-Filme auf Cu(001) bereits bei 1 bis 2 ML Dicke zu erhalten, wurde schon in der Vergangenheit versucht, die Mobilität der Adsorbatatome durch Absenkung der Substrattemperatur zu verringern

(*Steigerwald 1988*). Dies führte zu schlecht geordneten Filmen mit diffusen LEED-Reflexen. Wurden die Schichten anschließend angelassen, beobachtete man etwa ab 250 K wieder vermehrt Substratome an der Oberfläche bis schließlich bei 470 K ca. 90% der Oberfläche mit Cu-Atomen bedeckt waren. Dieser Effekt wird auf ein Zusammenlaufen der Eisenatome zu Inseln, begleitet von Cu-Diffusion, zurückgeführt. Durch Deposition von 3 ML bei 110 K und anschließendem Anlassen auf maximal 350 K wurden Schichten mit guter Qualität beobachtet. *Arnott et al. (1992)* berichten von hohen Defektdichten, falls die Filme bei tiefer Temperatur (220 K) präpariert werden. Am Beispiel eines knapp 10 ML dicken Filmes erkannte man, daß durch Anlassen auf Raumtemperatur die Qualität der Schichten stark verbessert wird.

Ähnliche Beobachtungen machten *Pappas et al. (1990)* bei der Deposition von 2.5 bis 3.5 ML dicken Schichten bei 100 K. Trotz eines sehr diffusen LEED-Musters, das auf eine äußerst schlechte Ordnung schließen ließ, konnten in der Auger-Aufdampfkurve charakteristische Knickpunkte identifiziert werden. Das anschließende Tempern der Filme bei 300 K brachte eine Verbesserung der LEED-Reflexschärfe.

Die mit LEIS gefundenen Ergebnisse sind größtenteils mit den Daten der Literatur in Einklang zu bringen. Es wurden bei der Deposition auf dem kalten Substrat hohe Defektdichten nachgewiesen, die auf eine verminderte Mobilität der Eisenatome schließen lassen. Anlassen der Filme auf Raumtemperatur führte stets zu einer starken Verringerung der Defektkonzentration. Verglichen mit Filmen die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, war die Ordnung an der Filmoberfläche nach dem Anlaßvorgang stets etwas schlechter. Während *Steigerwald et al. (1988)* beim Aufdampfen von 3 ML Fe bei 110 K und anschließendem Anlassen auf 350 K kein Cu mehr an der Oberfläche detektieren, zeigt LEIS, daß sowohl vor als auch nach dem Anlaßvorgang etwa 10% Cu an der Oberfläche zu finden sind und kein idealer Film vorliegt.

Erhöhte Substrattemperaturen ergeben augenscheinlich das beste epitaktische Wachstum (*Onellion 1987, Darici 1989, Magnan 1991, Schatz 1994*). *Onellion et al. (1987)* finden z. B. bei Depositionstemperaturen von 420 K bis 470 K fcc-Filme hoher Qualität, bei denen die Kristallstruktur nahezu identisch einer Fortsetzung des fcc-Substratgitters ist. Ferner berichten die Autoren von idealem Monolagenwachstum bereits bei kleinen Bedeckungen. Erst oberhalb von 510 K wird die Interdiffusion von Fe- und Cu-Atomen beobachtet. *Steiger-*

wald *et al.* (1988) hingegen stellten bereits bei wesentlich kleineren Substrattemperaturen (425 K) eine erhöhte Menge Kupfer an der Oberfläche fest.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei Substrattemperaturen oberhalb RT das Aufwachsen des Filmes von starker Cu-Diffusion begleitet ist, die zu einer Glättung der Oberfläche führt. Die LEIS-Messungen weisen darauf hin, daß im thermodynamischen Gleichgewicht das System Fe/Cu(001) eine Cu/Fe/Cu-"Sandwich"-Morphologie ausbildet.

### Struktur

Die Stabilisierung von kubisch flächenzentriertem Eisen auf Cu(001)-Substraten wurde durch zahlreiche LEED-Untersuchungen verschiedener Gruppen verifiziert<sup>4</sup>. Für die maximalen Bedeckungen, bis zu welchen man fcc-LEED-Muster hoher Qualität beobachtet, werden stark unterschiedliche Werte gefunden, die in den verschiedenen Arbeiten zwischen 4 und 20 ML liegen. Während in früheren Untersuchungen meist nur eine (1x1)-Struktur mit einer möglichen Relaxation der Interlagenabstände gefunden wird (Pseudomorphismus), belegen die Ergebnisse neuerer Arbeiten bei eingekühlten Proben die Existenz verschiedener Überstrukturen. Auch hier schwanken die Schichtdickenbereiche, in denen diese Überstrukturen auftreten. Die Ursache liegt vermutlich in den verschiedenen Methoden der Bedeckungszeichnung. Wuttig und Thomassen (1993) (die Filmdicke wurde wie in der vorliegenden Arbeit mit MEED geeicht) finden z. B. neben dem fcc(001)-Muster folgende zusätzlichen Rekonstruktionen: (4x1) bei 2 ML, (5x1) zwischen 2 und 4 ML, (2x1) zwischen 5 und 7 ML und schließlich "(3x1)" oberhalb von 11 ML. Während bei visueller Betrachtung der Beugungsbilder die Überstrukturereflexe nur bei tiefen Temperaturen sichtbar sind, konnten Stuhlmann *et al.* (1990) mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie die (2x1)-Rekonstruktion auch bei Raumtemperatur nachweisen. Es wird dabei vermutet, daß die Umstrukturierung bei RT nur noch in lokalen Bereichen ausgebildet ist und keine langreichweitige Ordnung vorliegt. Magnan *et al.* (1991) beobachteten in einer EXAFS-Studie (Extended X-ray Absorption Fine Structure), daß Filme bis zu einer Dicke von 5 ML nicht nur bei tiefen Temperaturen, sondern auch bei Raumtemperatur in einem anisotrop verzerrten fcc-Gitter vorliegen, das bei 350 K in

<sup>4</sup> Lee *et al.* (1986), Chambers *et al.* (1987), Clarke *et al.* (1987), Onellion *et al.* (1987), Lu *et al.* (1989), Landskron *et al.* (1991), Glatzel *et al.* (1991), Thomassen *et al.* (1992a), Wuttig und Thomassen (1993), Bayer *et al.* (1993a).

eine ungestörte fcc-Struktur übergeht. Bei größeren Bedeckungen (8.5 ML) fanden die Autoren ein ungestörtes fcc-Gitter mit den Gitterparametern des Kupfersubstrates vor. Oberhalb 11 ML nehmen die Filme in dieser Untersuchung eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur an.

Hochauflösende LEED-Analysen zeigten bei 8 ML Fe/Cu(001) überraschenderweise, daß diese Filme frei von Verspannungen sind, d. h. das Eisen wird in seinem fcc-Gleichgewichtsgitter vorgefunden, dessen Gitterkonstante etwas kleiner ist als jene des Cu-Gitters (*Bayer 1993a*). Außerdem ist die Oberflächenlage rekonstruiert und der erste Interlagenabstand um etwa 5% vergrößert. Daß Vergleichbares für den gesamten Schichtdickenbereich zwischen 5 und 10 ML zutreffen sollte, folgern die Autoren aus ähnlich verlaufenden I(V)-Kurven und aus der Tatsache, daß stets die (2x1)-Überstruktureflexe auftreten.

In 4 ML dicken Filmen findet man in neuesten LEED-Untersuchungen (*Bayer 1993b*) eine (5x1)-Rekonstruktion, die nicht nur auf die oberste Lage beschränkt ist, sondern den gesamten Film umfaßt. Die Atome sind dabei entlang dichtgepackter Reihen in einer sinusförmigen Welle aus den idealen fcc-Gitterpositionen ausgelenkt. Zusätzlich ergibt sich ein vertikales "Buckling" und eine mittlere Expansion aller Interlagenabstände um etwa 5%. Die (5x1)-Rekonstruktion tritt auch bei 2 ML Fe/Cu(001) auf. *Daum (1988)* gibt für diese Schichtdicke eine sinusförmige Rekonstruktion als Strukturvorschlag an. Während *Clarke (1987)* eine mittlere Expansion der Interlagenabstände von nur 2% findet, zeigen die neuen LEED-Analysen eine Expansion von etwa 5% (*Bayer 1994*).

Die Umordnungen in den Filmen zwischen 2 und 9 ML beinhalten nur kleine Auslenkungen ( $\approx 0.1 \text{ \AA}$ ) der Fe-Atome aus den idealen fcc(1x1)-Positionen. Da sich die mittleren Abstände nächster Nachbarn entlang den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen nicht ändert (*Landskron 1991*, *Magnan 1991*, *Bayer 1993a*), bleiben die kritischen Winkel in den LEIS-Messungen fast unverändert. Lediglich eine schwache Verbreiterung der Signalanstiege von ca.  $1^\circ$  ist zu erwarten. Diese liegt bereits in der Größenordnung der experimentellen Fehler. Auch können unterschiedliche Debye-Temperaturen für die verschiedenen Strukturen Änderungen von  $\psi_c$  in dieser Größenordnung bewirken, sodaß mit Ionenstreuung keine eindeutigen Aussagen in bezug auf die Einzelheiten der gestörten fcc-Struktur möglich sind.

Der Übergang von der fcc- in die bcc-Modifikation kann dagegen sehr gut mit LEIS verfolgt werden. Wir fanden, daß sich bcc(110)-Domänen näherungsweise in der Pitsch-Ori-

entierung ausbilden. LEED- und STM-Untersuchungen bestätigen die mit LEIS gefundenen Resultate. Es stellte sich heraus, daß das beobachtete "(3x1)"-LEED-Muster aus den verschiedenen Domänen der bcc-Phase resultiert (*Wuttig 1993*). Die Abweichung des Winkels zwischen den Einheitsvektoren von der idealen Pitsch-Beziehung wird dort mit etwa  $2^\circ$  angegeben. *Schmailzl et al. (1993)* beobachteten anhand einer volldynamischen LEED-Analyse bei 11 ML eine Mischphase bestehend aus fcc(001)- und bcc(110)-Bereichen. Die Gitterparameter der reinen bcc(110)-Struktur sind identisch mit jenen einer (110)-Oberfläche von Fe-Volumenproben. Zudem ist aus den Untersuchungen ersichtlich, daß zumindest in den obersten 4 bis 5 ML die Phasentransformation stattgefunden hat. EXAFS-Studien deuten daraufhin, daß der Übergang im gesamten Film stattfindet (*Magnan 1991*). Wie kann man sich die Umwandlung mikroskopisch vorstellen? *Kalki et al. (1993)* fanden in STM-Experimenten Hinweise für einen martensitischen Phasenübergang, der in Eisenlegierungen ein wohlbekanntes Phänomen darstellt. Durch eine kollektive Scherung entlang dichtgepackter Richtungen kombiniert mit kleinen Expansionen, Kontraktionen und Rotationen können sich Kristallite der bcc-Modifikation ausbilden. Die Diffusion einzelner Atome wird nicht benötigt. Der Vorgang verursacht stark anisotrope und inhomogene Filmstrukturen, die das weitere Wachstum beeinflussen. Die STM-Aufnahmen zeigen, daß der Film schließlich vollständig aus bcc-Kristalliten besteht. Die Oberfläche besitzt eine wesentlich größere Stufendichte als dies bei den fcc-Schichten der Fall ist.

Insgesamt bestätigen die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Struktur von Eisen auf Cu(001) qualitativ die Aussagen des Modelles von *Van der Merwe* (Kap. 2.3) sowie des epitaktischen Phasendiagrammes von *Bruinsma und Zangwill* für das Wachstum metastabiler Materialien (Abb. 7, Kap. 2.4). Aufgrund der kleinen Fehlanpassung von fcc-Eisen und fcc-Kupfer lassen sich metastabile fcc-Fe-Filme bis zu einer kritischen Dicke herstellen. Bei kleinen Filmdicken wachsen die Schichten kohärent mit der lateralen Gitterkonstanten des Substrates auf. Da eine (wenn auch kleine) Fehlanpassung vorhanden ist, stehen die Filme unter einer homogenen Spannung. Die damit verbundene Energie nimmt mit wachsender Bedeckung zu. Ab einer bestimmten Schichtdicke (hier ca. 5 ML) ist es energetisch günstiger Anpassungsversetzungen einzufügen (vgl. Abb. 6, Kap. 2.3). Dies bewirkt, daß die Filme vollständig inkohärent (d. h. mit der eigenen Gitterkonstanten) vorliegen und die Spannungen im Film gänzlich abgebaut sind. In diesem Sinn ist der Film nicht mehr pseudomorph. Die Größe der Fehlanpassung zwischen Film- und Substratgitter bestimmt die Anzahl bzw. den Abstand

der Anpassungsversetzungen. Mindestens alle 300 Å müssen Versetzungen eingefügt werden. Bei Bedeckungen größer als 10 ML nimmt die Energiedifferenz zwischen der metastabilen fcc- und der stabilen bcc-Phase Werte an, die schließlich ausreichen, um einen Martensitübergang in die thermodynamische Gleichgewichtsmodifikation auszulösen. Die unterschiedliche Symmetrie der Gitter des Substrates und der Volumenphase impliziert, daß die bcc-Schichten in mehreren äquivalenten Domänen vorliegen.

### 3.3 Temperaturstabilität

Im vorigen Kapitel sahen wir, daß die fcc-Eisenfilme oberhalb einer kritischen Dicke von 10 ML in Domänen der Gleichgewichtsstruktur von Eisen zerfallen. Kubisch flächenzentriertes Eisen ist bei Raumtemperatur metastabil. Die Schichten sind aber nicht nur aus struktureller, sondern auch aus morphologischer Sicht metastabil. Gemäß der Bauer'schen Theorie sollten Fe-Filme auf Cu-Substraten in der Volmer-Weber-Morphologie aufwachsen. Im Widerspruch hierzu wird die Unterlage bereits nach der Deposition weniger ML Fe benetzt und es bilden sich zweidimensionale Schichten aus. Diese können keinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand darstellen. Eine Temperaturbehandlung sollte den aufgewachsenen Schichten jedoch erlauben das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Sowohl Gitterenergien als auch die Bilanz der freien Ober- und Grenzflächenenergien können das Zerfallen der Filme in dreidimensionale Inseln mit den Gitterparametern des Volumenmaterials bewirken. Eine weitere Möglichkeit, ein Gleichgewicht zu erreichen, ist die Durchmischung von Substrat- und Filmatomen. Schließlich ist die Ausbildung einer "Sandwich"-Struktur denkbar, bei welcher Substratome den Film bedecken, um die hohe Oberflächenenergie abzusenken. Solch ein Verhalten hat sich bereits in den Wachstumsexperimenten bei hohen Substrattemperaturen angedeutet (vgl. Kap. 3.2.3).

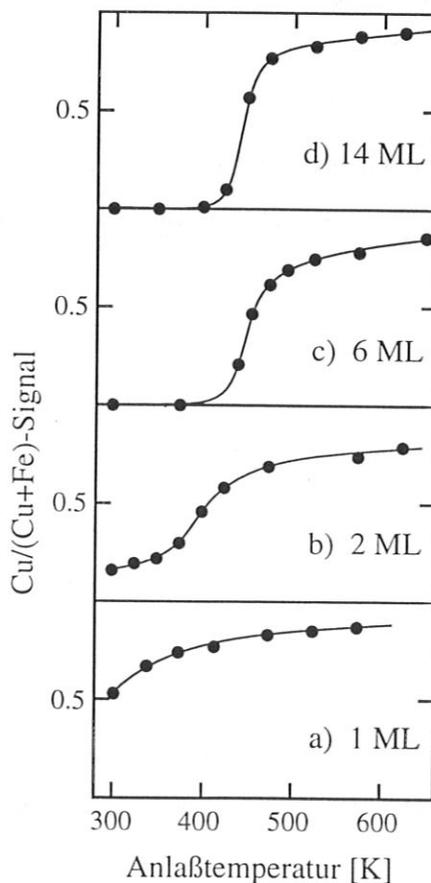
Bei magnetischen Untersuchungen, wie z. B. bei der Bestimmung der Curie-Temperatur, sind die Schichten oft erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Irreversible Änderungen der Filmstruktur können zu widersprüchlichen magnetischen Informationen führen. Eine mikroskopische Charakterisierung der Vorgänge bei Temperaturerhöhung ist für eindeutige magnetische

Aussagen unerlässlich. In magneto-optischen Speichermedien finden zudem nur solche Systeme Anwendung, die nicht durch mäßig hohe Temperaturen in ihrer Struktur und damit in ihrer Funktion irreversibel gestört werden.

### 3.3.1 Ergebnisse

Das thermische Verhalten verschiedener metastabiler Fe-Filme, alle bei 298 K präpariert, wurde anhand von isochronen Anlaßexperimenten untersucht. Hierzu erwärmte man Eisen-schichten einer Dicke von 1 bis 14 ML bei jedem Anlaßschritt für 5 Minuten und kühlte sie anschließend wieder auf RT ab. Daraufhin wurde die chemische Zusammensetzung und die morphologische sowie die kristallographische Struktur der Oberflächenlagen mit LEIS, AES und LEED analysiert.

Das Cu/(Cu+Fe)-LEIS-Signal der obersten Lage ist in Abb. 33 als Funktion der Anlaßtemperatur für mehrere Bedeckungen dargestellt. Die Temperaturbehandlung bewirkt in allen Filmen eine Zunahme im normierten Cu-Rückstreusignal und weist auf die Anreicherung der



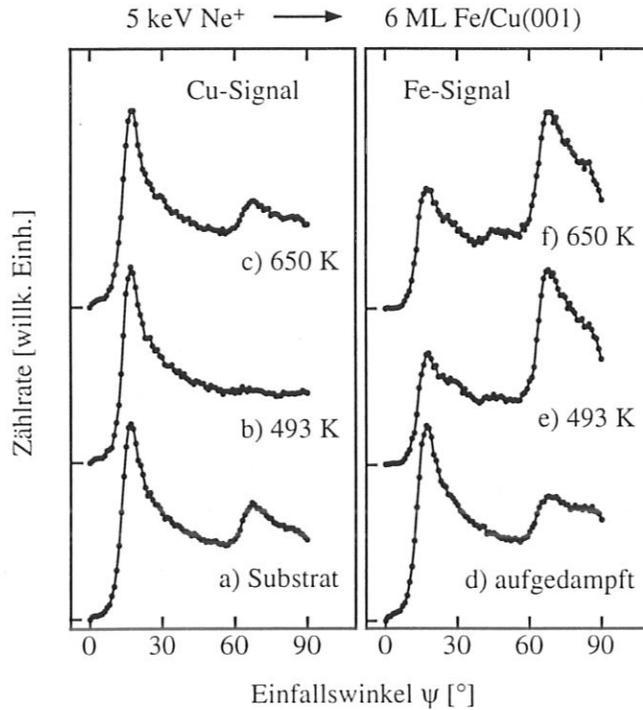
**Abb. 33:** Cu/(Cu + Fe)-Intensitätsverhältnis des LEIS-Signales der obersten Atomlage als Funktion der Anlaßtemperatur. Infolge der Temperaturbehandlung findet man in allen Schichten eine Anreicherung der Oberfläche mit Cu-Atomen.

Oberfläche mit Kupferatomen hin. Die Einsatztemperaturen für die Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung hängen jedoch von der Schichtdicke ab. Wie in Kapitel 3.2.1 gezeigt werden konnte, vollzieht sich das anfängliche Wachstum nicht nach einem Frank-Van der Merwe-Modus. Eine nominelle Monolage Eisen benetzt das Substrat nicht vollständig. Stattdessen bleibt etwa die Hälfte der Unterlage unbedeckt. Wird solch ein Film getempert (Abb. 33a), nimmt die Anzahl an Kupferatomen an der Oberfläche zu, wobei die stärkste Zunahme knapp oberhalb RT stattfindet. Bei 573 K besteht die Oberfläche aus etwa 85% Kupfer und 15% Eisen. Es sei angemerkt, daß in allen unseren Experimenten das Anlaßprogramm unterhalb von 700 K beendet wurde, um eine Diffusion von Fe-Atomen in tiefere Substratschichten zu vermeiden. Oberhalb dieser Temperatur ist mit erheblicher Volumendiffusion zu rechnen (*Butrymowicz 1973, 1976*). Es ist zu erwarten, daß durch diesen Mechanismus schließlich alle Fe-Atome in das Substrat diffundieren und eine reine Kupferoberfläche entsteht.

Das Temperaturverhalten von 2 ML Fe/Cu(001) unterscheidet sich deutlich vom vorigen Fall (Abb. 33b). Die Einsatzschwelle für die Anreicherung von Kupfer an der Oberfläche wird bei  $\approx 350$  K beobachtet und läßt auf eine erhöhte Stabilität schließen.

6 ML dicke Filme weisen ein nahezu perfektes fcc-Monolagenwachstum mit einer sehr geringen Defektkonzentration auf (vgl. Kap. 3.2.1). Bei dieser Bedeckung beobachtet man keine Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung unterhalb von 420 K (Abb. 33c). Geringfügig höhere Anlaßtemperaturen führen zu einem drastischen Anwachsen des Cu/(Cu+Fe)-Verhältnisses, das oberhalb 520 K in Sättigung geht. Ganz ähnlich verhalten sich 14 ML Fe/Cu(001) (Abb. 33d). Während die Cu-Anreicherung fast bei der gleichen Temperatur beginnt, ist der Signalanstieg sogar noch steiler als bei der 6 ML dicken Schicht.

Diese Ergebnisse belegen die Metastabilität der Eisenschichten. Es können aber noch keine Aussagen bezüglich des eigentlichen mikroskopischen Prozesses gemacht werden. So kommen alle oben angeführten Mechanismen in Betracht, nämlich der Zerfall in dreidimensionale Inseln, die Durchmischung beider Metalle oder die Ausbildung einer "Sandwich"-Struktur. Eine Desorption von Adsorbatatomen kann ausgeschlossen werden, da dieser Mechanismus erst bei viel höheren Temperaturen aktiviert wird (*Meinel 1986*). Es sind folgende Fragen zu beantworten: Welches der beiden Elemente diffundiert? Sind die Filme homogen mit Cu durchsetzt oder beschränkt sich die Anreicherung mit Cu-Atomen nur auf die Oberflä-



**Abb. 34:** ICISS-Spektren für 6 ML Fe/Cu(001) aufgezeichnet nach zwei verschiedenen Anlaßschritten. Zum Vergleich sind die Signale der reinen Cu-Oberfläche und des frisch präparierten Filmes eingetragen. Im linken Bild (a) - (c) streute man die Ionen an Cu-Atomen, während die Spektren rechts das Rückstreusignal von Fe darstellen. Der Ionenstrahl fiel entlang des [100]-Azimutes ein und der Streuwinkel betrug  $160^\circ$ . Alle Spektren sind auf die gleiche Höhe im Intensitätsmaximum normiert.

che? Erfährt das System neben Veränderungen der chemischen Zusammensetzung beim Anlassen auch strukturelle und morphologische Übergänge?

Um diese Fragen zu beantworten wurden ICISS-Experimente ausgeführt. Abb. 34b zeigt das ICISS-Spektrum, das an einem auf 493 K angelassenen 6 ML Film bei der Rückstreueenergie des Kupfers aufgezeichnet wurde. Es fällt sofort auf, daß der Intensitätsanstieg bei  $\psi = 63^\circ$  fast vollständig verschwunden ist. Man detektiert demnach nur sehr geringe Mengen an Cu unter der Oberfläche. Modelle, die das Ausbilden von 3D-Inseln oder eine starke Durchmischung voraussetzen, sind damit hinfällig. Vielmehr erscheint eine monoatomar dicke Kupferschicht auf dem Eisenfilm. Das Winkelspektrum, das bei der Streuung an Fe-Atomen aufgenommen wurde (Abb. 34e) weist ein zum Cu-Signal komplementäres Verhalten auf. Hier ist verglichen mit dem nicht-angelassenen Film (Abb. 34d) eine große 2. Lage-Intensität zu erkennen. Diese Intensitätsverhältnisse bedeuten, daß sich etwa viermal so viele Fe-Atome in der zweiten wie in der ersten Lage befinden. ICISS-Spektren, die nach dem Anlassen auf 650

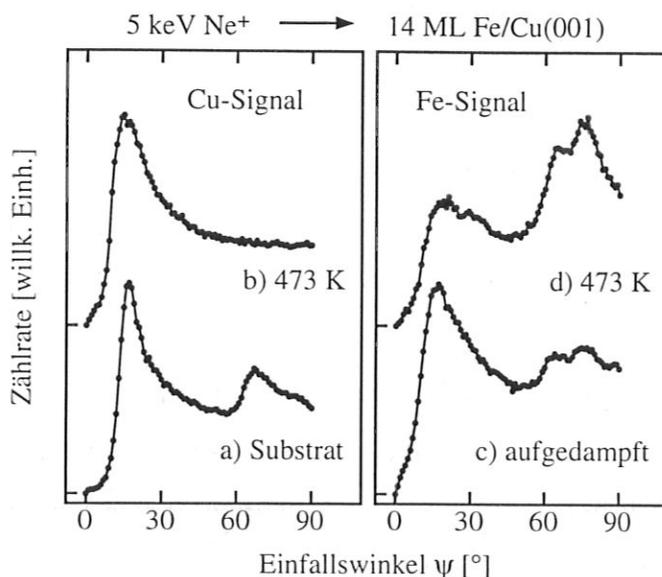
K gemessen wurden, sind in Abb. 34c und f dargestellt. Bei dieser Temperatur hat die Intensität des Cu-Signals aus der zweiten Lage beträchtlich zugenommen und beträgt ungefähr 65% des Signals der reinen Substratoberfläche (75% der Cu-Deckschicht haben damit eine Stärke von mindestens zwei Monolagen). An den Signalverhältnissen im Fe-Spektrum ändert sich nur wenig. Man könnte geneigt sein, das Erscheinen von Kupferatomen in der zweiten Lage bei 650 K durch einsetzende Volumendiffusion zu erklären. Dies würde zu einer Durchmischung des Filmes führen. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung des Filmes mit Auger-Elektronen-Spektroskopie, bei der die 705 und 920 eV Linien von Fe bzw. Cu verwendet wurden (die mittlere Informationstiefe beträgt hier etwa 6 ML), ergab ein Fe/(Fe+Cu)-Verhältnis von 44%. Modelliert man das getemperte Film/Substrat-System mit einer Cu/Fe/Cu-"Sandwich"-Struktur, kann anhand der AES-Daten für die mittlere Dicke der Deckschicht ein Wert von etwas weniger als 2 ML abgeschätzt werden. Zusammen mit den LEIS-Resultaten kann damit eine starke Durchmischung des Filmes selbst bei 650 K ausgeschlossen werden.

Als weiteres wichtiges Resultat wollen wir festhalten, daß in allen gezeigten Winkelspektren, die Positionen der kritischen Anstiege innerhalb des experimentellen Fehlers von  $1^\circ$  jenen der reinen Cu-Fläche entsprechen. Es treten keine bedeutenden Veränderungen der Kristallstruktur als Folge der Temperaturbehandlung auf. Das Adsorbat bewahrt seine fcc-Struktur und die Cu-Deckschicht nimmt die Gitterstruktur des Filmes an.

Die geringen Intensitäten bei kleinen Einfallswinkeln weisen auf eine sehr glatte Oberfläche hin. In Einklang mit LEED-Analysen ist die Defektkonzentration des angelassenen Filmes vergleichbar mit jener des Substrates. Es wurde ein (1x1)-LEED-Muster mit der Schärfe der Reflexe der wohlpräparierten Cu(001)-Oberfläche beobachtet.

Offensichtlich erreicht das Fe-auf-Cu-System seinen thermischen Gleichgewichtszustand über die Bildung einer Cu/Fe/Cu-"Sandwich"-Morphologie, in welcher der Diffusionsprozess die zugedeckten Eisenschichten mehr oder wenig ungestört läßt. Ferner kann aus den Untersuchungen geschlossen werden, daß Kupfer die diffundierende Spezies ist. Das Wandern von Fe-Atomen in das Substrat würde notwendigerweise zu einer durchmischten Konfiguration in der zweiten und in tieferen Lagen führen.

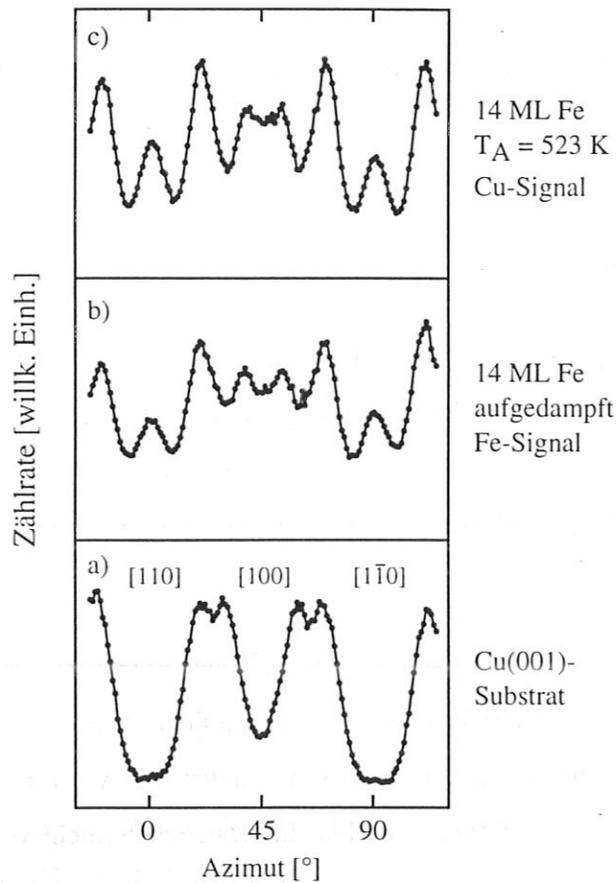
Ungeklärt ist allerdings noch die Frage nach der Bildung einer Oberflächenlegierung bei 493 K, obwohl das Volumenphasendiagramm (*Massalski 1986*) bei diesen Temperaturen



**Abb. 35:** ICISS-Spektren eines 14 ML Filmes vor und nach dem Anlassen auf 473 K. Das Signal der reinen Substratoberfläche ist ebenfalls dargestellt. Die Einschubrichtung der  $\text{Ne}^+$ -Ionen lag entlang der [100]-Richtung. Der Streuwinkel wurde zu  $160^\circ$  gewählt. Die Spektren sind auf die gleiche Höhe im Intensitätsmaximum normiert.

keine Mischbarkeit zeigt. In Abb. 33c sind nach diesem Anlaßschritt immer noch etwa 30% Fe an der Oberfläche sichtbar. Leider kann LEIS keine direkte Antwort auf dieses Problem geben. Aufgrund der kleinen Differenz in den Kernladungen unterscheiden sich die Schattenkegel, die von Fe- bzw. Cu-Atomen geworfen werden, nur wenig. Mit ICISS kann daher nicht unterschieden werden, ob die Oberfläche aus einer Fe-Cu-Legierung besteht oder ob einzelne Bereiche der Eisenfilme unbedeckt bleiben. Sollte eine Legierungsbildung auftreten, ist diese auf die Oberflächenlage beschränkt, da bei 493 K fast kein Kupfer in der zweiten Lage detektiert wird.

Filme mit einer Dicke größer als 10 ML liegen in  $\text{bcc}(110)$ -Domänen vor (vgl. Kap. 3.2.2). Welche Struktur nimmt die Kupferdeckschicht bei solch einem Film an? In Abb. 35 sind polare Winkelspektren dargestellt, die an 14 ML Fe/Cu(001) vor und während des Anlaßprogrammes aufgezeichnet wurden. Auch hier ist nach dem Anlassen auf 473 K die Intensität der zweiten Lage im Cu-Signal nicht sichtbar (Abb. 35b). Auch bei 14 ML findet man eine einzelne Monolage Cu auf dem Film. Das Eisenspektrum (Abb. 35d) verhält sich wiederum komplementär. Die Doppelpeakstruktur der 2. Lage bei Einfallswinkeln von etwa  $60^\circ$  und  $70^\circ$  ist gut zu erkennen. Die Position und die Form des Anstieges bei  $\psi \approx 10^\circ$  im Kupferspektrum



**Abb. 36:** Azimuthale ICISS-Spektren der reinen Cu(001)-Oberfläche (a) und eines 14 ML Filmes vor (b) und nach (c) dem Anlassen auf 523 K. 5 keV Neonionen wurden an Cu-Atomen (a), (c) bzw. an Fe-Atomen (b) rückgestreut. Der Einfallswinkel betrug  $11^\circ$  und der Streuwinkel  $160^\circ$ . Alle Spektren sind auf die gleiche Höhe im Intensitätsmaximum normiert.

(Abb. 35b) unterscheiden sich deutlich vom Signal des reinen Substrates (Abb. 35a), sind aber vergleichbar mit jenen des Eisensignales des frisch präparierten Filmes (Abb. 35c). Die Kupferatome der Deckschicht befinden sich also in bcc-Gitterplätzen. Wie erwartet behalten die Fe-Lagen auch nach dem Anlassen ihre raumzentrierte Symmetrie bei (Abb. 35d).

Diese interessante Erkenntnis kann noch übersichtlicher in azimutalen ICISS-Experimenten demonstriert werden. Abb. 36 zeigt Azimutpektren, die an dem 14 ML Film vor und nach dem Anlassen auf 523 K aufgezeichnet wurden. Wie in den polaren Messungen stellte man den Energieanalysator auf die Rückstreueenergie von Fe bzw. Cu ein. Die Spektren der unbedeckten Unterlage (Abb. 36a) und des präparierten Filmes (Abb. 36b) wurden in Kapitel 3.2.2 diskutiert und dienen als Fingerabdrücke der fcc(001)- sowie der vier-domänigen bcc(110)-Oberfläche. Nach dem Anlassen besitzt das Cu-Signal (Abb. 36c) genau die glei-

chen Strukturen wie das Fe-Referenzspektrum. Die Cu-Deckschicht nimmt die Gitterstruktur der bcc-Filme an.

### 3.3.2 Diskussion

Die Stabilität epitaktischer Metallkombinationen, einschließlich Fe/Cu(001), wurde bereits in früheren Studien behandelt (*Thomassen 1992a, Arnott 1992, Meinel 1986, Schmitz 1989, Goldiner 1991, Egelhoff 1989, Hong Li 1990, Schmid 1993*). All diesen Arbeiten lag die Idee zugrunde, die Antwort metastabiler Systeme<sup>5</sup> auf eine Temperaturbehandlung hin zu untersuchen.

*Schmitz et al. (1989)* analysierten die thermischen Eigenschaften ultradünner Rh-Filme auf Ag(100). Dieses epitaktische Paar besitzt sehr ähnliche thermodynamische Parameter wie das Fe-auf-Cu-System. Als Folge des Anlassens fanden die Autoren eine Ag/Rh/Ag-"Sandwich"-Struktur als Gleichgewichtszustand. Für die Silberdeckschicht wird eine Stärke von ein bis zwei Monolagen angegeben. Raster-Auger-Aufnahmen weisen auf Punktquellen für das diffundierende Silber hin. Photoemissions-Daten widerlegen die Ausbildung einer Legierung. Die Einsatzschwelle für den Diffusionsmechanismus liegt bei 360 K für 1 ML Rh/Ag(100) und bei 420 K für größere Bedeckungen. Ähnliche Phänomene wurden in ultradünnen Kobalt- und Nickelfilmen auf Cu(100)-Substraten mit Photoelektronen-Beugung beobachtet (*Hong Li 1990, Egelhoff 1989*). Die Ergebnisse für Rh auf Ag(100), Co und Ni auf Cu(100) zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Resultaten dieser Arbeit. Auch bei Fe/Cu(001) beobachtet man die Ausbildung einer "Sandwich"-Struktur. Insbesondere konnte mit LEIS-Experimenten explizit gezeigt werden, daß die Cu-Deckschicht zunächst von monoatomarer Dicke ist und daß die zweite Oberflächenlage der neuen Film/Substrat-Konfiguration nahezu aus reinem Eisen besteht. Auch hier kann eine Legierungsbildung im Film ausgeschlossen werden.

Die Einsatztemperaturen für die Anreicherung der Oberfläche mit Kupferatomen liegen weit unterhalb der Schwelle für Volumendiffusion. Signifikanter Massentransport durch den bekannten Leerstellenmechanismus wird im System Fe/Cu erst oberhalb 700 K erwartet (*Butrymowicz 1973, 1976*). Um die schwache Temperaturstabilität zu erklären, kommen zwei

---

<sup>5</sup> Metastabil im Sinne, daß das Adsorbat eine größere Oberflächenenergie als das Substrat besitzt.

Mechanismen in Frage, die den Massentransport vermitteln: (i) Oberflächendiffusion. (ii) Migration durch die Filme entlang von Störungen. Oberflächendiffusion ist der Wanderungsprozess mit der kleinsten Aktivierungsenergie und kann schon bei RT bedeutend sein (*Kief 1993*). Bei kleinen Bedeckungen ( $< 2$  ML) können Cu-Atome aus unbedeckten Substratbereichen durch Oberflächendiffusion auf die Fe-Filme gelangen, was die sehr niedrige Einschwelle der Cu-Anreicherung erklärt. Bei größeren Bedeckungen kann dies nicht mehr zutreffen, da die Unterlage vollständig von Fe benetzt ist. *Thomassen et al. (1992a)* führen die niedrigen Diffusionstemperaturen in Filmen, die in der bcc-Struktur vorliegen, auf einen Massentransport entlang von Versetzungen zurück. Im Bedeckungsbereich, in dem gutes Monolagenwachstum beobachtet wird, berichten die Autoren von einem konstanten Fe/Cu-Auger-Verhältnis selbst bei Anlaßtemperaturen von 577 K. Somit wird in diesen Filmen ein Diffusionsverhalten gefunden, das reiner Volumendiffusion entspricht und auf eine extrem hohe kristalline Güte der Schichten schließen läßt. Diese AES-Daten widersprechen den Ergebnissen aus den LEIS-Experimenten, die einen prominenten Diffusionsprozeß schon deutlich unterhalb 470 K belegen. In diesem Wachstumsabschnitt nimmt das fcc-Eisen seine eigene Gitterkonstante an, die etwas kleiner als jene des Substrates ist. Dies impliziert, daß auch in diesen Filmen Anpassungsversetzungen auftreten müssen, die als Diffusionszentren dienen können.

Die LEIS-Daten werden von Untersuchungen mit dem STM bekräftigt (*Brodde 1993*): 4 ML Fe/Cu(001) weisen eine glatte und zusammenhängende Eisenoberfläche auf. Das STM-Bild ist vergleichbar mit jenem eines 6 ML dicken Filmes. Anlassen eines 4 ML Filmes auf 500 K für 10 Minuten führt zu starken Veränderungen in der Morphologie. Es tauchen rechteckige Löcher auf, deren Tiefe die Filmdicke bei weitem übersteigt. Diese Krater werden als Quellen für die auf den Film diffundierenden Cu-Atome interpretiert. Vergleichbare Resultate wurden für das Co/Cu(001)-System erhalten (*Schmid 1993*).

Anhand der zitierten Arbeiten und unserer LEIS-Resultate erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß die Filme Temperaturbehandlungen bis zu Werten widerstehen, bei denen Volumendiffusion auftritt. Stattdessen schlagen wir ein anderes Diffusionsmodell für alle zusammenhängenden Filme vor: Tempern der Filme verursacht Diffusionskanäle, die sich wahrscheinlich entlang von Störungen ausbilden. Durch einfache Oberflächendiffusion längs der Wände dieser Krater wird der notwendige Massentransport selbst bei reduzierten Temperaturen leicht erreicht. Da die LEIS-Analysen zunächst kein Kupfer unter der Oberfläche detektie-

ren, muß die Gesamtfläche dieser Kanäle klein sein. Dies wird von STM-Studien bestätigt. Das Ausbleiben von Cu-Atomen in der zweiten Lage ist ein Hinweis darauf, daß, abgesehen von den Diffusionskratern, die Eisenschicht intakt bleibt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Fe/Cu-Volumenphasendiagramm, das bei den verwendeten Temperaturen keine Mischphase erlaubt. Die treibende Kraft für die Anreicherung der Filmoberfläche mit Kupfer ist das Wechselspiel der freien Ober- und Grenzflächenenergien. Für die Cu/Fe/Cu-"Sandwich"-Struktur wird die gesamte freie Energie verringert, wenn der Gewinn aufgrund des Benetzens der Filmoberfläche durch Cu-Atome die notwendige Energie für die Ausbildung einer zweiten Fe/Cu-Grenzfläche übersteigt. Die Gesamtenergie wird am effektivsten durch die Bedeckung der Eisenoberfläche mit ein oder zwei Monolagen Cu abgesenkt. Verspannungen, die sich in der Cu-Deckschicht ausbilden, verhindern möglicherweise die Diffusion von weiterem Substratmaterial auf den Film. Ähnlich wie bei verwandten metastabilen nicht-mischbaren Systemen zieht das Fe/Cu-System im thermodynamischen Gleichgewicht eine "Sandwich"-Struktur einer Volmer-Weber-Morphologie vor.

### 3.4 Zusammenfassung

Das RT-Wachstum von Fe/Cu(001) läßt sich anhand von MEED-Intensitätskurven grob in drei charakteristische Abschnitte gliedern. Aus LEIS-Experimenten konnten weitere morphologische und strukturelle Informationen gewonnen werden.

Bei kleinen Bedeckungen ( $< 2\text{ML}$ ) wird das Wachstum von Inselbildung und Kupferdiffusion dominiert. Die homogen auf der Substratoberfläche ausgebreitete Fe-Monolage existiert nicht. Bei 2 ML wachsen die Inseln zusammen und es bildet sich eine relativ glatte Fe-Doppellage aus, die jedoch mit einigen 0.1 ML Cu durchsetzt ist. Die qualitativ besten fcc-Filme werden bei Schichtdicken von 6 ML gefunden. Die Ordnung an der Filmoberfläche ist hier vergleichbar mit der des wohlpräparierten Substrates. Bei höheren Bedeckungen nimmt die Oberflächenrauigkeit wieder zu und oberhalb von 10 ML bricht das fcc-Wachstum zusammen. Es findet ein Martensitübergang in die bcc-Modifikation statt, der den gesamten Film umfaßt.

LEED-Analysen höchster Präzision vermitteln einen Einblick in die subtilen Einzelheiten der fcc-Phase. Filme zwischen 5 und 10 ML liegen in einem idealen fcc-Gitter mit den Parametern von fcc-Eisen vor. Nur die oberste Lage ist rekonstruiert und der erste Interlagenabstand ist um ca. 5% expandiert. Dies überrascht, da für die meisten (001)-Oberflächen von Übergangsmetallen eine Kontraktion beobachtet wird (*Davis 1992*). Zwischen 2 und 4 ML findet man im gesamten Film kleine Abweichungen von den idealen fcc-Atompositionen mit einer Vergrößerung der Interlagenabstände.

LEIS-Experimente bei anderen Wachstumstemperaturen als RT belegen, daß es keine Möglichkeit gibt, ideale 2D-Filme bei Bedeckungen kleiner als 2 ML herzustellen. Tiefe Aufdampftemperaturen haben erhöhte Defektkonzentrationen, hohe Temperaturen starke Cu-Diffusion zur Folge. Die Präparation bei 300 K ist ein günstiger Kompromiß, um relativ glatte und wenig durchmischte 2D-Filme herzustellen. In Anlaßexperimenten wurde gezeigt, daß alle Filme thermisch instabil sind. In den dünnsten Schichten setzt die Cu-Diffusion bereits bei RT ein, während dickere Schichten widerstandsfähiger gegenüber einer Temperaturbehandlung sind. Die thermodynamische Gleichgewichtsmorphologie besteht aus einer Cu/Fe/Cu-"Sandwich"-Struktur.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente an Fe/Cu(001) sind ein anschauliches Beispiel dafür, daß epitaktisches Wachstum von Metallen auf Metalloberflächen viel komplexer und interessanter ist, als makroskopische Beschreibungen erwarten lassen. Wir können jetzt gespannt sein, wie sich die morphologische und strukturelle Vielfalt in den elektronischen und magnetischen Eigenschaften äußert. Dies ist das Thema der folgenden Kapitel.

## Kapitel 4

### Magnetismus ultradünner Filme

#### 4.1 Kollektiver Magnetismus in 3d-Übergangsmetallen

Kollektiver Magnetismus bezeichnet die spontane Ausrichtung der im Festkörper vorhandenen magnetischen Momente. Man unterscheidet drei Erscheinungsformen. Während beim Ferromagnetismus im Grundzustand alle magnetischen Momente eine Vorzugsrichtung haben, zerfällt beim Ferrimagnetismus das Kristallgitter in zwei ferromagnetische Untergitter a und b mit entgegengesetzten Magnetisierungen  $M_a$  und  $M_b$ . Der Antiferromagnetismus ist ein Spezialfall des Ferrimagnetismus, denn es gilt  $M_a = -M_b$ , d.h. die Gesamtmagnetisierung verschwindet. Oberhalb von kritischen Temperaturen – Curie-Temperatur ( $T_C$ ) bei Ferromagnetismus, Néel-Temperatur ( $T_N$ ) bei Ferrimagnetismus – zerstört die Wärmebewegung die spontane Ordnung und der kollektive Magnetismus geht in Paramagnetismus über. Verursacht wird der spontane Ordnungszustand durch die quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen. Stellen diese ihre Spins parallel, können sie sich aufgrund des Pauli-Prinzips nicht am gleichen Ort aufhalten, sondern entfernen sich möglichst weit voneinander. Die elektrostatische Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen wird reduziert und die Gesamtenergie des Systemes abgesenkt. In den ferromagnetischen (Fe, Co, Ni) und den antiferromagnetischen Übergangsmetallen (Cr, Mn) tragen die 3d-Elektronen den kollektiven Ordnungszustand. Da die magnetischen Eigenschaften von denselben Elektronen, die auch für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind, verursacht werden, spricht man von "Bandmagnetismus". Im Gegensatz zu den lokalen magnetischen Momenten in Ferromagneten wie Gd oder EuO sind die 3d-Elektronen in den Übergangsmetallen itinerant, ihre Wellenfunktionen sind delokalisiert und es existieren keine echten lokalen Momente an den jeweiligen Atomen. Zur Beschreibung des kollektiven Magnetismus, der rein quantenmechanischen Ursprungs ist, stützt man sich auf Näherungen und Modellvorstellungen, da die Schrödingergleichung eines Vielteilchensystemes nicht exakt lösbar ist.

Die Grundlage für das Verständnis der Bandferromagneten bildet das Stoner-Modell (*Stoner 1936, 1938*). Die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen wird durch ein Molekularfeld ersetzt, das proportional zur Magnetisierung angenommen wird. Nach dem Stoner-Kriterium

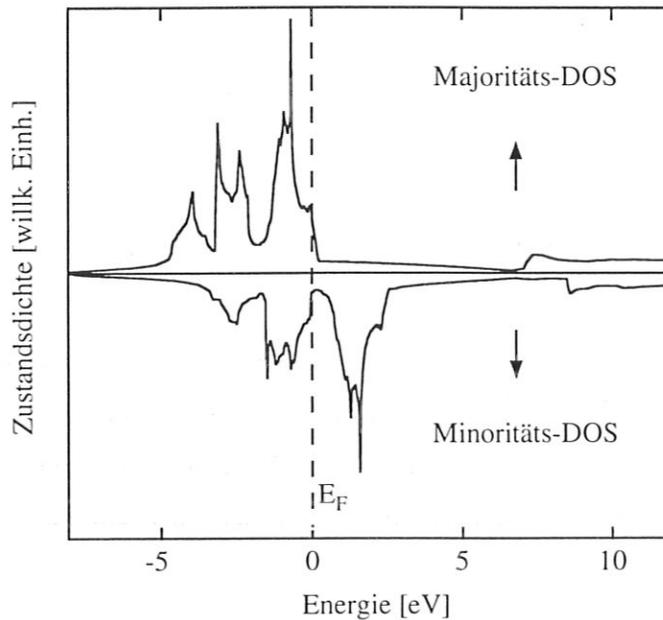


Abb. 37: Spinaufgelöste Zustandsdichten für ferromagnetisches bcc-Eisen.

tritt dann eine spontane Magnetisierung auf, wenn die paramagnetische Zustandsdichte (DOS)<sup>1</sup> an der Fermikante  $\rho(E_F)$  und das Austauschintegral  $J$  (= Stoner-Parameter) groß sind,

$$J * \rho(E_F) > 1 \quad (9)$$

Ist dieses Kriterium erfüllt, erfolgt eine spontane energetische Aufspaltung der Elektronenbänder in Majoritäts- und Minoritätszustände. Abb. 37 zeigt die spinaufgelöste Zustandsdichte von ferromagnetischem bcc-Eisen. Sie wurde von *J. Noffke (TU Clausthal)* nach der LRC-Methode (Linear Rigorous Cellular) berechnet<sup>2</sup>. Die relative energetische Verschiebung beträgt etwa 2 eV und wird als Austauschspaltung bezeichnet. Zusätzlich zur Verschiebung erkennt man kleine Unterschiede in der Struktur der beiden DOS, die nicht anhand des Stoner-Modelles begründet werden können (hier wird lediglich eine starre Bandverschiebung berücksichtigt). Werden die Zustände in den Teilzustandsdichten bis zur Fermi-Energie aufgefüllt, ergibt sich eine unterschiedliche Anzahl von Elektronen mit einem Spinmoment parallel (Majoritätsspins) bzw. antiparallel (Minoritätsspins) zu einer Vorzugsrichtung. Diese Ungleichbesetzung resultiert in einem permanenten magnetischen Moment, das bei Volumeneisen  $2.22 \mu_B$  beträgt (*Kittel 1988*).

<sup>1</sup> Abkürzung für Engl. Density of States

<sup>2</sup> Eine kurze Beschreibung dieser modernen Methode zur Bandstrukturbestimmung findet man bei *Vonbank (1992)*.

Dieses ergibt sich zu 99.5% aus den Spinmomenten, Bahnmomente sind vernachlässigbar. Da die elektronische Struktur und damit die Zustandsdichte für ein gegebenes Element durch die geometrische Anordnung der Atome bestimmt wird, entscheidet letztendlich die Kristallstruktur über den magnetischen Grundzustand eines Übergangsmetalle.

Die Grundzustandseigenschaften der Bandferromagneten werden relativ gut durch das einfache Stoner-Modell beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung dagegen nicht. In der Stoner-Theorie wird angenommen, daß die Austauschspaltung mit der Magnetisierung skaliert,

$$E_{\text{ex}}(T) = \text{Const} * M(T) \quad (10)$$

und bei  $T_C$  verschwindet. Die Abnahme des magnetischen Momentes wird ausschließlich auf die Änderung der Besetzungsverhältnisse der spinaufgespaltenen Zustandsdichten zurückgeführt. Die vorhergesagten Curie-Temperaturen sind viel zu hoch (Fe:  $T_C^{\text{Stoner}} = 20000 \text{ K}$ ,  $T_C^{\text{exp}} = 1043 \text{ K}$ ).

Um das Temperaturverhalten der itineranten Magnetisierung zu erklären, wurden in Spinfluktuationsmodellen lokale Fluktuationen in Größe und Richtung der magnetischen Momente berücksichtigt. Im Modell ungeordneter lokaler Momente (disordered local moments: DLM) (Pindor 1983, Oguchi 1983, Hasegawa 1983) fluktuieren oberhalb  $T > 0 \text{ K}$  die effektiven magnetischen Momente statistisch (unkorreliert) von Gitterplatz zu Gitterplatz. Ähnlich wie im Stoner-Modell verringert sich die Austauschspaltung mit zunehmender Temperatur und verschwindet oberhalb von  $T_C$ . Hingegen bleibt im Modell der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung (short range magnetic order: SRMO) (Capellmann 1974, Korenman 1977) die Bandverschiebung im gesamten Temperaturbereich, auch oberhalb  $T_C$ , lokal erhalten. Die Abnahme der Magnetisierung bei Temperaturerhöhung wird allein durch transversale Fluktuationen beschrieben. Mit beiden Modellen können realistische Curie-Temperaturen berechnet werden. Die Existenz von lokalen Momenten oberhalb von  $T_C$  wird kontrovers diskutiert. Auch scheinen sich die verschiedenen Bandferromagneten in ihrem Temperaturverhalten grundsätzlich zu unterscheiden. Während Ni eine Stoner-artige Reduktion der Austauschspaltung zeigt (Donath 1989), findet man bei Fe keine wesentliche Abnahme bei Temperaturerhöhung (Kisker 1985). Neue theoretische Ansätze im Rahmen eines verallgemeinerten Vielteilchenmodelles sind in der Lage, das unterschiedliche Verhalten von Eisen und Nickel zu erklären (Nolting 1988, 1994). Es werden sehr realistische Werte für die Austauschspaltung und sogar exakte Curie-Temperaturen berechnet.

Kollektiver Magnetismus rein lokalisierter Momente (z. B. 4f-Elektronen der Seltenen Erden) läßt sich im Rahmen des Heisenberg-Modelles befriedigend darstellen (Nolting 1986). Die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronenspins  $S_i$  und  $S_j$  wird durch den effektiven Heisenberg-Hamiltonoperator beschrieben, bei dem über alle Gitterplätze  $i$  und  $j$  summiert wird,

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \left[ a (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + b S_i^z S_j^z \right] \quad (11)$$

mit

- $a = 1, b = 1$ : isotropes Heisenberg-Modell
- $a = 1, b = 0$ : XY-Modell (Spins in der  $xy$ -Ebene)
- $a = 0, b = 1$ : Ising-Modell (Spins entlang  $z$ -Achse)
- $0 < a < 1, 0 < b < 1$ : anisotropes Heisenberg-Modell

Durch die Wahl der Parameter  $a$  und  $b$  ist der Übergang zu verschiedenen speziellen Modellen gegeben. Das Vorzeichen von  $J_{ij}$  bestimmt die Art der Kopplung (ferro- ( $J_{ij} > 0$ ) oder antiferromagnetisch ( $J_{ij} < 0$ )).

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wird im Heisenberg-Modell durch Spinwellen erklärt. Die lokalisierten Momente präzedieren in einer kollektiven Anregung um ihre Ruhelage. Für die relative Änderung der Magnetisierung findet man das Bloch'sche  $T^{3/2}$ -Gesetz, das bei tiefen Temperaturen ( $T < T_C/2$ ) experimentelle Resultate für Volumenmaterialien gut reproduziert.

$$\frac{M(0) - M(T)}{M(0)} \propto T^{3/2} \quad (12)$$

Der Übergang zwischen den Modellen für itineranten und lokalisierten Magnetismus erweist sich in der Praxis als fließend. Die Erweiterung des Stoner-Modells um lokale Spinfluktuationen zeigt, daß sich die Phänomene nicht immer durch eine einzige Theorie beschreiben lassen. So wird z. B. zur Deutung magnetischer Eigenschaften in dünnen Schichten von 3d-Übergangsmetallen häufig auf das Heisenberg-Modell zurückgegriffen.

## 4.2 Magnetische Phasen von bcc- und fcc-Eisen

Die epitaktische Stabilisierung von metastabilen Strukturen vergrößert die Anzahl verschiedener magnetischer Materialien, indem neue Phasen aus "alten" Elementen erzeugt werden. Beispiele hierfür sind fcc-Eisen oder fcc-Kobalt. Da die Energien, die mit unterschiedlichen Kristallstrukturen verknüpft sind ( $\approx 0.1$  eV pro Atom), etwa gleich groß sind wie jene, die sich bei Änderungen der magnetischen Phasen (z. B. von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch) ergeben, hängen die magnetischen Eigenschaften unmittelbar von den strukturellen ab (*Falicov 1990*).

Besonders deutlich wird dies bei den theoretischen magnetischen Phasendiagrammen für bcc- und fcc-Eisen, die in Abb. 38 dargestellt sind (*Moruzzi 1988, 1989*). In den unteren Teilbildern ist jeweils die Gesamtenergie des Systemes unter Berücksichtigung der verschiedenen magnetischen Zustände gezeigt. In den oberen Diagrammen sind die resultierenden magnetischen Momente aufgetragen. Für bcc-Eisen ergibt sich aus den Rechnungen ein sehr einfaches Verhalten. Bei kleinen Gitterkonstanten tritt kein magnetisches Moment auf, der Zustand wird deshalb als unmagnetisch (NM für engl. non-magnetic) bezeichnet. Bei Vergrößerung der Atomabstände

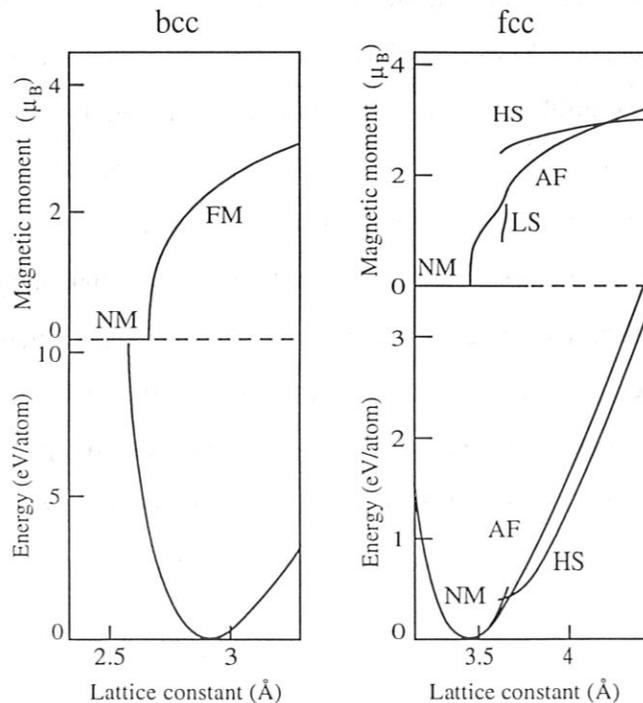


Abb. 38: Magnetische Phasen von bcc- und fcc-Eisen in Abhängigkeit der Gitterkonstanten. Die Gesamtenergien des "Low-Spin" (LS)- und des unmagnetischen (NM) Zustandes sind auf dieser Skala nicht zu unterscheiden.

findet ein Phasenübergang in den ferromagnetischen Zustand (FM) statt, dessen Moment mit wachsender Gitterkonstanten zunimmt. Im Minimum der Gesamtenergie (Gleichgewichtsabstand) errechnet sich ein magnetisches Moment von etwa  $2.2 \mu_B$  pro Atom in Einklang mit gemessenen Werten (*Kittel 1988*).

Das Auftreten von Ferromagnetismus bei großen Gitterabständen kann anschaulich mit Hilfe des Stoner-Kriteriums verstanden werden, wonach hohe Zustandsdichten an der Fermi-Kante für eine relative Verschiebung von Majoritäts- und Minoritätsbändern notwendig sind. Allgemein gilt, daß lokalisierte elektronische Niveaus hohe Zustandsdichten besitzen<sup>3</sup>. Je größer die Atomabstände sind, desto stärker sind die 3d-Elektronen lokalisiert, sodaß die Stoner-Bedingung erfüllt werden kann und die Energiebänder spontan aufspalten.

Im Gegensatz zu bcc-Eisen zeigen Rechnungen für fcc-Eisen eine Vielzahl von magnetischen Zuständen, die empfindlich von den Nachbarabständen abhängen. Kleine Gitterkonstanten führen wie bei bcc-Fe zu einer unmagnetischen Phase (NM) mit verschwindendem magnetischen Moment. Im Minimum der Gesamtenergie tritt daneben Antiferromagnetismus (AF) auf, der dort mit dem unmagnetischen Zustand entartet ist. Bei weiterer Expansion des Gitters treten zwei ferromagnetische Phasen in Erscheinung, die sich stark in ihren magnetischen Momenten unterscheiden. Während das Moment des "Low-Spin"-Zustandes (LS), der lediglich in einem engen Intervall existiert, nur etwa halb so groß ist wie dasjenige in bcc-Eisen, liegt der Wert des "High-Spin"-Zustandes (HS) sogar etwas über dem Moment von bcc-Fe. Flächenzentriertes Eisen mit der Gitterkonstanten von fcc-Cu ( $3.61 \text{ \AA}$ ) sollte unmagnetisches oder antiferromagnetisches Verhalten zeigen. Bei leichter Vergrößerung des fcc-Gitters ist Ferromagnetismus möglich und gegenüber Antiferromagnetismus energetisch begünstigt. Das wesentliche Ergebnis dieser Studie ist, daß im Bereich der Gitterparameter von fcc-Fe bzw. von fcc-Cu alle möglichen Zustände energetisch sehr eng zusammenliegen. Geringste Änderungen der Atompositionen und kleine Störungen des Gitters lassen drastische Auswirkungen auf die magnetischen Grundzustandseigenschaften in realen Systemen erwarten.

---

<sup>3</sup> Lokalisierte Zustände führen zu flachen Energiebändern, die hohe Zustandsdichten beinhalten. Den Extremfall stellt das isolierte Atom dar, dessen scharfe Energieniveaus maximale Zustandsdichten aufweisen.

### 4.3 Magnetische Eigenschaften ultradünner Filme

Ultradünne Schichten zeigen verglichen mit den entsprechenden Volumenmaterialien erhebliche Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften. Langreichweitige magnetische Ordnung in Festkörpern ist ein kollektives Phänomen. In Filmen, die aus einer oder wenigen Monolagen bestehen, reduziert sich die Dimension des magnetischen Systemes auf zwei. Die für die kollektive Wechselwirkung notwendigen Nachbarn fehlen in einer Raumrichtung. Theoretische Überlegungen im Rahmen des isotropen Heisenberg-Modelles beweisen, daß in 2D-Systemen bei endlichen Temperaturen keine langreichweitige Ordnung auftreten kann (*Merwin 1966*). Seit den Pionierarbeiten von *Neugebauer (1962)* und *Gradmann (1974)* ist jedoch experimentell bestätigt, daß zweidimensionaler Ferromagnetismus existiert. *Döring (1961)* konnte zeigen, daß spontane Ordnung auch in zwei Dimensionen durch Anisotropien ausgelöst werden kann. Solche Anisotropieenergien, die dazu führen, daß die Magnetisierung bestimmte Richtungen im Festkörper bevorzugt, sind in realen Systemen immer vorhanden. Wir werden später sehen, daß Anisotropien gerade in ultradünnen Schichten eine besondere Rolle spielen.

Die reduzierte Ausdehnung der Systeme bewirkt eine Verringerung der Curie-Temperaturen. Erreicht die magnetische Korrelationslänge  $\xi^4$  die geometrischen Abmessungen der Probe, ist mit einer Reduzierung der Ordnungstemperatur zu rechnen (*Allan 1970*). Dieses rein geometrische Argument ist unabhängig von der Art der magnetischen Wechselwirkung. Im Falle eines Heisenberg-Ferromagneten sollten die Curie-Temperaturen dünner Filme entsprechend dem Potenzgesetz,

$$\frac{T_{C, \text{Bulk}} - T_{C, D}}{T_{C, \text{Bulk}}} \propto D^{-\lambda} \quad (13)$$

mit der Schichtdicke  $D$  skalieren (*Allan 1970, Domb 1973*).  $\lambda$  ist dabei mit dem kritischen Exponenten über  $\lambda = 1/\beta$  verknüpft ( $\beta$  wird später definiert). Der Rückgang der Curie-Temperatur mit abnehmender Schichtdicke wurde u. a. an ultradünnen Eisen- und Kobaltfilmen experimentell bestätigt (*Stampanoni 1987, De Miguel 1989, Schneider 1990*).

Neben  $T_C$  zeigt auch der Temperaturverlauf der Magnetisierung verglichen mit Volumenproben ein verändertes Verhalten. In der Praxis können die Magnetisierungskurven häufig in zwei

---

<sup>4</sup> Ein kontinuierlicher Phasenübergang ist durch Fluktuationen des Ordnungsparameters - in diesem Fall der Magnetisierung - in endlichen Gebieten charakterisiert. Die Korrelationslänge  $\xi(T)$  ist ein Maß für die Größe der fluktuierenden Bereiche.

grundsätzlich verschiedene Klassen eingeteilt werden: (i) Eine lineare Temperaturabhängigkeit von  $M(T)$  (Gradmann 1974) und (ii) ein dem Volumen ähnlicher Verlauf mit einer schwachen oder gar konstanten Abnahme von  $M(T)$  bei tiefen Temperaturen und einem steilen Abfall bei Annäherung an  $T_C$  (Przybylski 1987, Rau 1989, Kohlhepp 1992). Das lineare Verhalten wurde lange mit zweidimensionaler Spinwellentheorie gedeutet, die bei tiefen Temperaturen eine viel stärkere Abnahme der relativen Magnetisierung als ein  $T^{3/2}$ -Gesetz vorhersagt (Döring 1961). Insbesondere findet man bei Schichten, die wenige Atomlagen dick sind, eine lineare Temperaturabhängigkeit, deren Steigung mit abnehmender Filmdicke zunimmt. In neueren Arbeiten wird die lineare Funktionalität der Magnetisierung auf eine Kombination aus ferromagnetischem Verhalten bei reduzierter Ausdehnung ("finite size effect") und Superparamagnetismus zurückgeführt (Huang 1993). Beim Superparamagnetismus zerfällt der Film in lokal geordnete Bereiche, die untereinander nicht oder nur schwach magnetisch gekoppelt sind und relativ zueinander keine ausgezeichnete Orientierung besitzen (Siegmann 1992). Nicht-ideales Wachstum wie Inselbildung oder Interdiffusion, aber auch kristalline Defekte, können zu solchen nur lokal geordneten Bereichen führen.

Die zweite Klasse von experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeiten der Magnetisierung wird oft gut durch die zweidimensionalen Modelle von Ising und Heisenberg beschrieben. Das Ising-Modell repräsentiert einen Ferromagneten mit unendlicher uniaxialer Anisotropie. Das

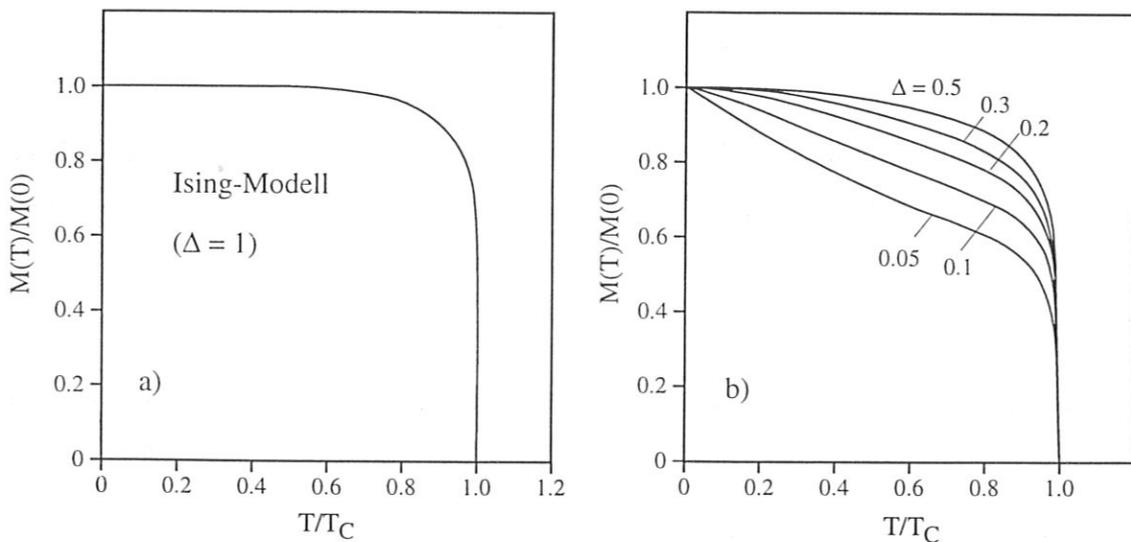


Abb. 39: Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur (a) für das zweidimensionale Ising-Modell und (b) für das anisotrope 2D-Heisenberg-Modell bei verschiedenen Werten des Anisotropiekoeffizienten  $\Delta$ .

Temperaturverhalten der spontanen Magnetisierung wurde von *Yang (1952)* über den gesamten Bereich von  $T = 0$  K bis zur Curie-Temperatur exakt berechnet (Abb. 39a). Ein 2D-Ising-Ferromagnet zeichnet sich durch eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen und einen extrem steilen Abfall der Magnetisierung in der Nähe des Phasenüberganges aus. Perfektes 2D-Ising-Verhalten wurde u. a. in 2 ML dicken Fe-Filmen auf Pd(100) gefunden (*Rau 1994*). Das 2D-Ising-Modell ist der maximal anisotrope Spezialfall eines 2D-Heisenberg-Ferromagneten. *Continentino und Lins de Mello (1990)* berechneten den Verlauf der spontanen Magnetisierung für diesen allgemeinen Fall für mehrere Werte des Anisotropiefaktors  $\Delta$  ( $\Delta = 0$ : vollständig isotrop;  $\Delta = 1$ : maximal anisotrop, d. h. Ising-Modell)<sup>5</sup>. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb. 39b dargestellt. Je kleiner der Anisotropiefaktor ist, desto stärker ist die Abnahme der spontanen Magnetisierung bei tiefen Temperaturen. Große Anisotropien unterdrücken magnetische Anregungen (Spinwellen). Für  $\Delta = 0.3$  beispielsweise ist die Magnetisierung bis  $T/T_C = 1/3$  nahezu konstant und fällt anschließend linear ab. Das kritische Verhalten eines anisotropen 2D-Heisenberg-Systemes ist von den Merkmalen der 2D-Ising-Theorie geprägt (*Bander 1988*).

Ein grundlegendes Problem der Theorie der Phasenübergänge ist das Verhalten des Ordnungsparameters (Magnetisierung) in der Nähe des kritischen Punktes. Zur Beschreibung des kritischen Phänomens werden Potenzgesetze der Form,

$$M(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (14)$$

benutzt (*Greiner 1987*). Bei zweidimensionalen Systemen ergibt sich im Rahmen des Ising-Modells der kritische Exponent exakt zu  $\beta = 1/8$ . Für das 3D-Ising-Modell errechnet man in der mittleren Feld-Näherung  $\beta = 1/2$  (*Greiner 1987*). Die an dünnen Schichten experimentell beobachteten Werte variieren stark. So findet *Rau (1989, 1994)* für V auf Ag(100) und Fe auf Pd(100)  $\beta = 0.128$  bzw.  $0.125$  was mit der Ising-Theorie übereinstimmt. *Dürr et al. (1989)* beobachteten für 1 bis 2.5 ML Fe/Au(100)  $\beta = 0.22$ . Für 1.6 und 5 ML Ni auf Cu(111) fanden *Ballentine et al. (1989)*  $0.56$  bzw.  $0.5$ .

Die Bestimmung der kritischen Exponenten sowie der Curie-Temperaturen aus den gemessenen Temperaturkurven ist Gegenstand kontroverser Diskussionen (*Siegmann 1992*). Zum einen

<sup>5</sup> Die Autoren verwenden eine Schreibweise des Hamiltonoperators, die von Gl. 11, Kap. 4.1 abweicht.  $\Delta = 0$  ist äquivalent zu  $a = 1, b = 1$  und  $\Delta = 0$  äquivalent zu  $a = 0, b = 1$ .

wird das kritische Verhalten nachhaltig von der Experimentführung und von der Vorgeschichte beeinflusst. Die geeignete Meßgröße ist die spontane Magnetisierung. Diese ist aber nur in Experimenten mit hoher Ortsauflösung zugänglich, in denen die Magnetisierung in einzelnen Domänen erreichbar ist (*Allenspach 1992, Kerkmann 1992*). Sowohl das Anliegen eines Magnetfeldes bei der Aufnahme der Temperaturkurve, als auch die Messung der remanenten Magnetisierung, können zu verschiedenen Resultaten führen. Zum anderen gilt Gl. 14 nur in einem sehr kleinen Bereich in der Nähe von  $T_C$ . Möchte man den kritischen Exponenten durch die Anpassung eines Potenzgesetzes ermitteln, sollte dies nach Ansicht von *Kohlhepp et al. (1992)* auf jeden Fall oberhalb von  $0.9 T_C$  geschehen.

Einer der interessantesten Aspekte in ultradünnen magnetischen Filmen ist das Auftauchen von starken Anisotropieeffekten, die durch die Symmetriebrechung an den Begrenzungsflächen der Schichten hervorgerufen werden. Anisotropieenergien bestimmen als Beiträge zur Gesamtenergie die Richtung der Magnetisierung in einem Festkörper. Die Kristallanisotropie, welche die leichten Richtungen der Magnetisierung in einem Gitter festlegt, beruht auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung (*Kittel 1988*). Im Volumen von 3d-Übergangsmetallen wird das Bahnmoment im Kristallfeld weitgehend ausgelöscht. Die magnetische Kristallanisotropie ist deshalb in den Volumenmaterialien klein. Die Brechung der Translationssymmetrie an der Oberfläche erhöht die Spin-Bahn-Wechselwirkung und damit verbunden die magnetische Anisotropie (*Siegmann 1992, Bruno 1989, Freeman 1991*). Oberflächenanisotropien sind im allgemeinen ein bis drei Größenordnungen größer als die des Volumens und können im Bereich einiger meV pro Atom liegen. Der Einfluß der Ober- bzw. Grenzflächenanisotropien nimmt mit wachsender Bedeckung rasch ab und bestimmt im allgemeinen nur bei Filmen von wenigen ML Dicke die Magnetisierungsrichtung. Legt man eine quadratische Einheitszelle zugrunde, so ist die Oberflächennormale gegenüber den Richtungen in der Ebene ausgezeichnet. In erster Näherung ist der Energiebeitrag  $\sigma_M$  der Oberflächenanisotropie gegeben durch (*Gradmann 1985*),

$$\sigma_M = K_S * \cos^2\theta \quad (15)$$

wobei  $\theta$  den Winkel zwischen der Flächennormalen und der Magnetisierung bezeichnet. Je nach Vorzeichen der Anisotropiekonstanten  $K_S$  ist die Oberflächennormale die leichte oder die schwere Richtung der Magnetisierung.

Im Gegensatz hierzu ist die sogenannte Formanisotropie stets bestrebt, die Magnetisierung in die Ebene zu zwingen. Dieser Beitrag beruht auf der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und beinhaltet die Entmagnetisierungsenergie, die durch die "magnetischen Ladungen" an den Umrandungen der magnetisierten Probe hervorgerufen werden. Die Formanisotropie nimmt linear mit der Schichtdicke zu und favorisiert schließlich immer die Orientierung des Momentes in der Ebene.

Senkrecht magnetisierte Filme wurden z. B. bei Fe(100)/Ag(100) (*Koon 1987, Stampanoni 1989*) und Fe(110)/Ag(111) (*Bruno 1989*) beobachtet. Die kritische Schichtdicke lag jeweils bei wenigen Monolagen in Übereinstimmung mit Rechnungen von *Gay und Richter (1987)*, die zeigen, daß bereits nach 2 bis 3 ML die Entmagnetisierungsenergie die dominierende Komponente darstellt.

Die morphologischen und strukturellen Untersuchungen an Fe/Cu(001) im ersten Teil dieser Arbeit demonstrierten, daß es unmöglich ist, ideale zweidimensionale Modellsysteme im Labor zu präparieren. Je dünner die Filme werden, desto mehr gewinnen strukturkorrelierte Einflüsse an Bedeutung. Die Qualität der Substratoberfläche, die Rauigkeit der Filme, die chemische Reinheit bzw. der Grad an Interdiffusion und Spannungen im Film können die Größe, die Temperaturabhängigkeit und die leichten Achsen der Magnetisierung entscheidend verändern (*Falicov 1990, Bruno 1989*). Der Einfluß des Substrates auf Wachstum, Struktur und Magnetismus ist aber gerade die Ursache für die Vielfalt an neuen Phänomenen in ultradünnen Filmen und macht dieses Forschungsgebiet so gewinnbringend. Unmagnetisches oder antiferromagnetisches Eisen kann möglicherweise durch epitaktisches Wachstum stabilisiert werden. Umgekehrt sollte 2D-Magnetismus nicht nur auf Materialien beschränkt sein, die im Volumen langreichweitige Ordnung besitzen. Aufgrund der verringerten Koordination in zweidimensionalen Filmen wird die Breite der d-Bänder verkleinert, was eine Erhöhung der Zustandsdichten zur Folge hat (*Blügel 1992*). Eine Monolage Vanadium auf Ag(100) oder Au(100) sollte sich ferromagnetisch ordnen, während V selbst ein unmagnetisches Metall ist (*Fu 1985*). Außerdem läßt der Umstand, daß an Oberflächen und in Monolagenfilmen in einer Dimension keine nächsten Nachbarn vorhanden sind, höhere magnetische Momente als in den entsprechenden magnetischen Volumenmaterialien erwarten (*Freeman 1991*).

### Theoretische Vorhersagen und Fragestellungen für Fe/Cu(001)

Fcc-Volumeneisen sollte im Grundzustand antiferromagnetisch oder unmagnetisch sein. *Fu et al. (1985)* berechneten für die ideale fcc-Eisenmonolage auf Cu(001) ein ferromagnetisches Moment von  $2.85 \mu_B$  pro Atom, verglichen mit  $2.2 \mu_B$  in bcc-Volumeneisen. Dieser Wert wird von *Onellion et al. (1986)* bestätigt. Ferner wird von den Autoren eine ferromagnetische Fe/Cu(001)-Doppellage vorhergesagt. Die errechneten Momente betragen  $2.83 \mu_B$  in der Oberflächenlage und einen etwas kleineren Wert von  $2.58 \mu_B$  in der Grenzflächenlage. Weitere Hinweise auf veränderte Verhältnisse gegenüber dem fcc-Volumen resultieren aus sogenannten Slab-Rechnungen<sup>6</sup> von *Fernando et al. (1988)*. In den ersten beiden Oberflächenlagen wird ferromagnetisches Verhalten gefunden, während die Lage im Zentrum der 5 ML dicken Schicht antiferromagnetisch gekoppelt ist. Das Moment der ersten Lage ist am größten und ergibt sich zu  $2.79 \mu_B$ . Das vermehrte Besetzen von Majoritäts- auf Kosten von Minoritätselektronen in der obersten Lage, führt nach Ansicht der Autoren zudem zu einer Ausdehnung des Gitters an der Oberfläche.

Nachfolgend sind die wichtigsten phänomenologischen Fragestellungen, die am System Fe/Cu(001) experimentell beantwortet werden sollen, zusammengefaßt:

1. Existiert eine spontane Magnetisierung  $\mathbf{M}$  unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_C$ ?
2. Welches ist die leichte Richtung der Magnetisierung  $\mathbf{M}$ ? Wie verhält sich die Anisotropie als Funktion von der Schichtdicke  $d$ ?
3. Wie verhält sich die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  als Funktion von  $d$ ?
4. Was ist die räumliche Verteilung von  $\mathbf{M}$ , d. h. gibt es Unterschiede in den einzelnen Atomlagen? Gibt es Domänen?
5. Welcher Natur ist die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung? Wie verändert sie sich mit der Bedeckung  $d$ ?
6. Wie hängt  $T_C$  von der Schichtdicke  $d$  ab?

---

<sup>6</sup> Engl. Slab = Platte, Scheibe, Streifen. Man versteht hierunter eine freitragende Schicht von einigen ML Dicke.

#### 4.4 Spinpolarisierte Auftrittspotential-Spektroskopie (SPAPS)

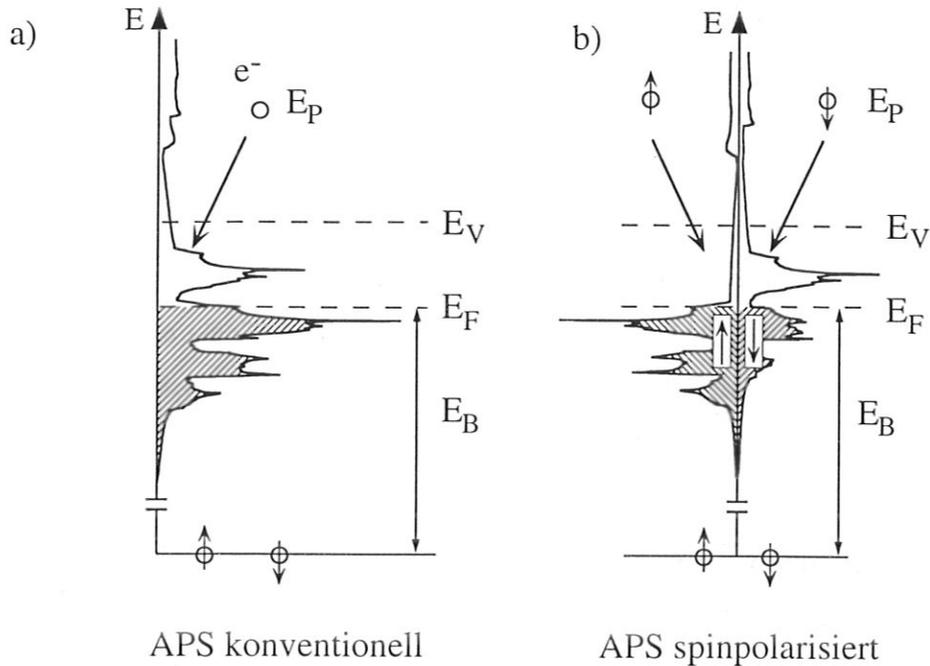
Kollektiver Magnetismus wird von Elektronen getragen, die ihr magnetisches Moment entlang einer Vorzugsrichtung ausrichten. Beim Ferromagnetismus in 3d-Übergangsmetallen äußert sich dies im wesentlichen durch eine relative energetische Verschiebung der Majoritäts- und Minoritätszustandsdichte um  $E_{ex}$  und führt zu unterschiedlichen Besetzungszahlen in den beiden Spinkanälen (vgl. Abb. 37, Kap. 4.1). Spinaufgelöste Spektroskopien der elektronischen Struktur sind der direkteste Zugang, um Ursachen und Erscheinungsformen magnetischer Phänomene zu studieren. Die kleinen freien Weglängen von Elektronen in Festkörpern und die damit verbundene hohe Oberflächenempfindlichkeit machen zudem Elektronenspektroskopien zu geeigneten Methoden für die Untersuchung magnetischer Oberflächen sowie ultradünner Schichten. Neben Techniken, welche die besetzten elektronischen Zustände spinaufgelöst vermessen (*Kisker 1985, Johnson 1988, Siegmann 1992*) haben sich in den letzten Jahren Elektronenspektroskopien in den Vordergrund gedrängt, die die Zustände oberhalb des Ferminiveaus spinaufgelöst charakterisieren. Im ersten Fall werden die bei den verschiedenen Anregungsprozessen emittierten Elektronen spinselektiv nachgewiesen. Bei den inversen Spektroskopien verwendet man einen spinpolarisierten Elektronenstrahl, um den Festkörper anzuregen. Experimente mit spinpolarisierter inverser Photoemission leisteten in der jüngsten Vergangenheit wertvolle Beiträge zum Verständnis des Magnetismus an Oberflächen (*Passek 1992, Donath 1993*).

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals spinpolarisierte Auftrittspotential-Spektroskopie (SPAPS) eingesetzt, um über die lokale unbesetzte Zustandsdichte die magnetischen Eigenschaften ultradünner Schichten zu untersuchen. Die meisten der im vorigen Abschnitt aufgeworfenen Fragen lassen sich mit dieser Methode beantworten.

Der APS-Prozeß<sup>1</sup> ist einer der vielfältigen Anregungskanäle bei der Wechselwirkung von Elektronen mit Festkörpern. Er resultiert aus der Anregung von Rumpfelektronen in unbesetzte Zustände über der Fermikante (Abb. 40a). Entspricht die Primärenergie des einfallenden Elektrons gerade der Bindungsenergie eines Rumpfelektrons, ist eine Schwellenanregung energetisch möglich. Damit der Anregungsprozess stattfinden kann, muß das einfallende und das angeregte Elektron einen freien Platz in den Zuständen oberhalb  $E_F$  vorfin-

---

<sup>1</sup> Konventionelle (nicht spinpolarisierte Auftrittspotential-Spektroskopie) wird im folgenden mit APS abgekürzt.



**Abb. 40:** (a) Schematische Darstellung der Schwellenanregung bei konventioneller (nicht-spinpolarisierter) Auftrittspotential-Spektroskopie am Beispiel von ferromagnetischem bcc-Eisen. Die eingezeichnete Zustandsdichte ist die Summe der spinaufgelösten Teilzustandsdichten. Ein Primärelektron mit  $E_P > E_B$  kann ein Rumpfelektron der Bindungsenergie  $E_B$  in einen unbesetzten Zustand über der Fermienergie anregen. Damit der Anregungsprozess stattfinden kann, muß für das einfallende Elektron ebenfalls ein freier Zustand oberhalb von  $E_F$  vorhanden sein. (b) Spinpolarisierte Anregung. Aus den Unterschieden der Zustandsdichten für die beiden Spinrichtungen resultiert eine Asymmetrie in den Anregungsraten.

den. Nachgewiesen wird die Schwellenanregung über den Zerfall des Rumpfloches, bei dem Röntgenstrahlen und Auger-Elektronen ausgesendet werden (SXAPS: soft X-ray appearance potential spectroscopy, AEAPS: Auger-electron appearance potential spectroscopy). Da die Schwellenanregung mit zahlreichen anderen Prozessen im Festkörper konkurriert, ist die Intensität der APS-Sekundärprodukte von einem großen Untergrund begleitet. Es ist deshalb erforderlich, die Lock-In-Technik anzuwenden, die zu differenzierten Meßsignalen führt. In einfachster Näherung ist die APS-Intensität gegeben durch die Selbstfaltung der unbesetzten Zustandsdichte  $\rho(E)$  (Park 1973, Dose 1984),

$$I(E) \propto \frac{d}{dE} \int_0^E \rho(E) \rho(E - E') dE' \quad (16)$$

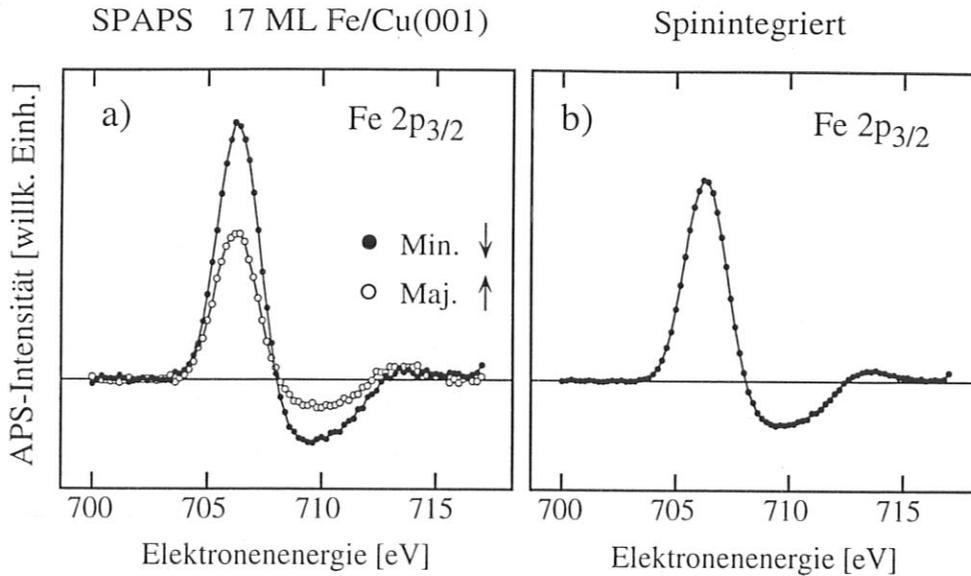
Spinpolarisierte Primärelektronen verursachen in ferromagnetischen Übergangsmetallen wegen der Spinaufspaltung der Zustandsdichten eine Spinasymmetrie des APS-Signales (Kirschner 1984, Ertl 1993). Abb. 40b zeigt schematisch den Anregungsprozeß im spinpolarisierten Fall. Ein einfallendes Majoritätselektron (mit Spin ( $\uparrow$ )) findet verglichen mit den Minoritätsladungsträgern (mit Spin ( $\downarrow$ )) eine kleinere Dichte an freien Zuständen vor. Es ergeben sich deshalb unterschiedliche APS-Anregungsraten für die beiden Spinrichtungen. Die direkte Wechselwirkung des Primärelektrons mit dem Rumpfniveau wird als spinunabhängig angenommen (Kirschner 1984, Ertl 1993). Anschaulich gesprochen bedeutet dies, daß z. B. ein einfallendes Majoritätselektron mit gleicher Wahrscheinlichkeit Minoritäts- wie Majoritätselektronen aus dem Rumpf anregen kann. Die gemessene Asymmetrie in den Anregungsraten resultiert allein aus den unterschiedlichen Zustandsdichten  $\rho_{\uparrow}$  und  $\rho_{\downarrow}$ , die den spinpolarisierten Primärelektronen zur Verfügung stehen. Die Intensitäten in den beiden Spinkanälen ergeben sich somit als Faltung der spinaufgelösten mit der gesamten Zustandsdichte (Kirschner 1984, Ertl 1993),

$$I_{\uparrow} \propto \frac{d}{dE} [\rho_{\uparrow} * (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})]$$

$$I_{\downarrow} \propto \frac{d}{dE} [\rho_{\downarrow} * (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})]$$
(17)

Das Symbol \* kennzeichnet dabei das Faltungsintegral. Für die Gültigkeit dieses Zusammenhanges sind eine Reihe von nicht immer offensichtlichen Annahmen nötig. Die einfache Faltung behandelt den Zweiteilchenprozeß streng im Einteilchenbild und vernachlässigt jede Wechselwirkung zwischen den beteiligten Elektronen. Ferner werden sowohl energetische Aufspaltungen der Rumpfniveaus als auch Spin-Umklapp-Prozesse vernachlässigt.

Die Variation der Primärenergie des einfallenden Elektrons im Bereich der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus erlaubt es, die unbesetzte DOS spinaufgelöst zu spektroskopieren. Abb. 41a zeigt das spinaufgelöste APS-Signal im Bereich der Bindungsenergie des Fe  $2p_{3/2}$ -Niveaus aufgenommen an 17 ML Fe/Cu(001). Nachgewiesen wurde die emittierte Röntgenstrahlung (SXAPS). Im Spektrum erkennt man die Energieschwelle etwas unterhalb von 705 eV, ab der Rumpfniveau-Anregungen möglich sind. Auch zeigt sich ein Intensitätsunterschied für die beiden Spinrichtungen, der auf die Stoner-artige Verschiebung der beiden DOS



**Abb. 41:** (a) Spinpolarisiertes APS-Spektrum von 17 ML Fe/Cu(001). Die Anregung erfolgte bei senkrechtem Einfall mit Elektronen mit Spinmoment parallel (offene Kreise) bzw. antiparallel (gefüllte Kreise) zur Probenmagnetisierung aus dem Fe 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau. (b) Spinintegriertes Spektrum.

zurückzuführen ist. Da sich das APS-Signal als Faltungsintegral ergibt, das stets glättend wirkt, sind die scharfen Strukturen der Zustandsdichte ausgeschmiert. Der Hauptpeak mit einem Maximum bei etwa 706 eV rührt von der hohen Zustandsdichte des d-Bandes der Minoritäts-DOS her. Nach dem Stoner-Kriterium sind nur die Übergangsmetalle ferromagnetisch, die in der paramagnetischen Phase eine hohe Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Kante besitzen. Gerade dieser Umstand führt zu großen APS-Intensitäten; die Methode eignet sich aus diesem Grund sehr gut für die Untersuchung magnetischer Übergangsmetalle.

Aus der Anregung eines Elektrons aus einer inneren Schale ergeben sich zwei weitere wesentliche Eigenschaften:

(1) APS ist elementspezifisch. Das Signal rührt nur von der zu untersuchenden Spezies her. Besonders wichtig ist dies bei Messungen an Filmen im Monolagenbereich. Im Substrat findet die Schwellenanregung nicht statt und kann damit die Spinasymmetrie aus dem Film nicht verfälschen. Die DOS kann elementspezifisch spektroskopiert werden. Die Anwendung auf magnetische Legierungen bietet sich unmittelbar an.

(2) APS ist eine lokale Methode und mißt die unbesetzte DOS in erster Näherung am Ort des angeregten Atoms. Im Gegensatz z. B. zu inverser Photoemission besitzt APS keine

Auflösung im reziproken Raum. Vielmehr wird über den gesamten  $k$ -Raum integriert bzw. gemittelt. Möchte man Informationen über die Probenmagnetisierung gewinnen, ist eine integrierende Methode erforderlich. SPAPS gibt Auskunft über die lokale Probenmagnetisierung.

Wie bei allen anderen Elektronenspektroskopien stellt sich auch bei SPAPS die Frage nach dem genauen Zusammenhang zwischen spinaufgespaltenen Signalgrößen und der Probenmagnetisierung. Definiert man die Spinasymmetrie des SPAPS-Experimentes als  $A = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow})$ , so läßt sich diese allgemein ausdrücken durch (Siegmann 1992),

$$A = f * M_{\sigma} / (n_e n_A \mu_B) \quad (18)$$

wobei  $M_{\sigma}$  den Spinanteil der Magnetisierung,  $n_e$  die Anzahl an Elektronen in den offenen Schalen der Atome und  $n_A$  die Atomdichte bezeichnen. Die dimensionslose Funktion  $f$  kann im allgemeinen nicht vorhergesagt werden, ist jedoch entscheidend für die Bestimmung der Magnetisierung aus der gemessenen Spinasymmetrie. Nolting (1992) konnte in einem verallgemeinerten Multiband-Modell mit entarteten Energiebändern unter bestimmten Voraussetzungen eine direkte Verknüpfung der gemessenen Asymmetrien mit der mittleren Bandmagnetisierung zeigen. Neueste numerische Berechnungen weisen sogar darauf hin, daß die integrierte SPAPS-Asymmetrie direkt proportional zur Gesamtmagnetisierung sein kann (Nolting 1993). In temperaturabhängigen SPAPS-Messungen an Ni- und Fe-Volumenproben wurde gefunden, daß auf jeden Fall eine monotone Beziehung zwischen Spinasymmetrie und Magnetisierung gegeben ist (Vonbank 1992). Absolute Magnetometrie ist zwar nicht möglich, aber es können unterschiedliche Spinasymmetrien direkt auf Änderungen der Probenmagnetisierung zurückgeführt werden.

Konventionelle (nicht-spinaufgelöste) Auftrittspotential-Spektroskopie konnte in der Vergangenheit erfolgreich zur strukturellen Charakterisierung von metallischen Gläsern und Übergangsmetallen eingesetzt werden (Dose 1984, Giber 1991). Die elektronische Struktur eines Festkörpers wird bei gleicher chemischer Zusammensetzung durch die geometrische Anordnung der Atome bestimmt. Trotz des nicht-linearen Zusammenhangs zwischen der unbesetzten DOS und dem APS-Signal, der in einfachster Näherung durch das Selbstfaltungsmodell gegeben ist, spiegeln sich strukturelle Effekte in der APS-Linie wieder. Giber et al. (1991) konnten den thermisch getriebenen Phasenübergang von hcp-Kobalt<sup>2</sup> in sein fcc-Kri-

---

<sup>2</sup> hcp = Engl. hexagonal closed packed

stallgitter mit APS verfolgen. Der Wechsel der Gitterstruktur äußert sich dabei vor allem im hochenergetischen Teil des Spektrums, der die unbesetzten s-p-Zustände repräsentiert. Die Zustandsdichte ist in diesem Bereich sehr klein und die charakteristischen Merkmale sind verglichen mit dem führenden d-Band-Peak von subtiler Natur. Die Strukturen in der DOS resultieren aus flachen Bändern an Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone, den sogenannten kritischen Punkten. Das lokale Maximum im spinintegrierten Spektrum in Abb. 41b knapp oberhalb 713 eV wird beispielsweise durch die Struktur in der Zustandsdichte etwa 7.5 eV oberhalb des Fermi-Niveaus verursacht. Während die s-p-Zustände empfindlich auf die geometrische Anordnung reagieren, spüren die d-Elektronen wegen ihrer relativ hohen Lokalisierung im Realraum wenig von kristallographischen Veränderungen (*Dose 1984*).

Zusammenfassend lassen sich folgende vorteilhaften Eigenschaften von SPAPS bei der magnetischen und strukturellen Charakterisierung ultradünner Filme nennen:

- oberflächensensitiv
- elementspezifisch
- starkes Meßsignal in magnetischen Übergangsmetallen
- integrierende Methode; lokale Probenmagnetisierung ist zugänglich
- Magnetisierungsrichtung (Anisotropie) ist bestimmbar (siehe Abb. 46)
- APS-Linie ist Fingerabdruck der Kristallstruktur; direkte Korrelation von strukturellen und magnetischen Eigenschaften ist möglich

## 4.5 Experiment

Die Untersuchung ultradünner Filme mit spinpolarisierten Elektronen erfordert einen aufwendigen und teuren experimentellen Aufbau. Abb. 42 zeigt schematisch die verwendete Meßapparatur mit dem Meßrezipienten und der Elektronenquelle. Der spinpolarisierte Elektronenstrahl wird über Photoemission aus einem GaAs-Kristall erzeugt (*Pierce 1976*). Bei der Bestrahlung mit zirkularem Laserlicht einer geeigneten Wellenlänge werden Elektronen mit paralleler bzw. antiparalleler Spinorientierung bezüglich der Strahlachse emittiert. Zur Erzeugung des zirkularpolarisierten Lichtes wird eine GaAlAs-Laserdiode ( $\lambda = 834 \text{ nm}$ ) in Verbindung mit einem Linearpolarisator und einer Pockelszelle verwendet. Die Umkehrung der

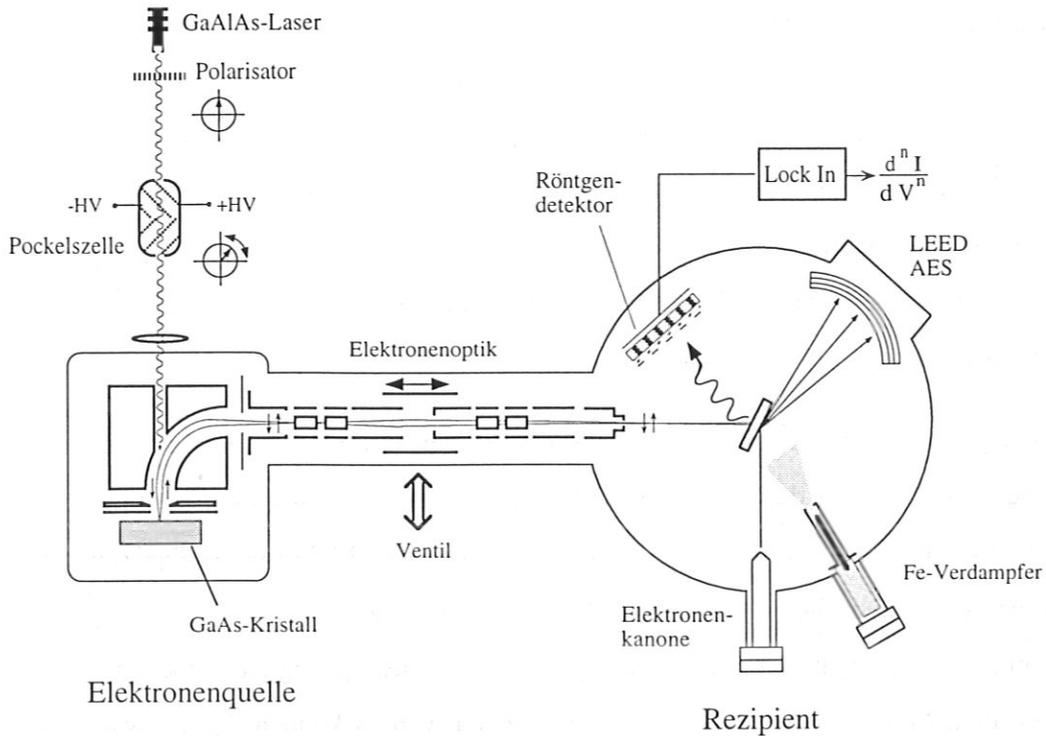


Abb. 42: Schematische Darstellung der UHV-Apparatur zur Herstellung und magnetischen Charakterisierung dünner Schichten mit spinpolarisierter Auftritspotential-Spektroskopie. Elektronenquelle und Rezipient sind wegen der aufwendigen Quellen- und Probenpräparation vakuummäßig trennbar.

Helizität des Lichtes und damit der Spinpolarisation der Elektronen erreicht man durch Umpolen der Hochspannung an der Pockelszelle. Der Polarisationsgrad<sup>3</sup> beträgt etwa 30% (Kolac 1988). Nach elektrostatischer Umlenkung um 90° sind die Elektronen transversal polarisiert und werden mit Hilfe einer Transferoptik zur magnetisierten Probe geführt. Mit dieser Anordnung können Probenströme von bis zu 70  $\mu\text{A}$  erreicht werden und erlauben SPAPS-Experimente in einem Zeitraum, der mit oberflächenphysikalischen Anforderungen gut verträglich ist. Eine genaue Beschreibung dieses Quellentyps sowie die aufwendige Präparation der GaAs-Kathode findet man bei Kirschner (1985) und Vonbank (1992).

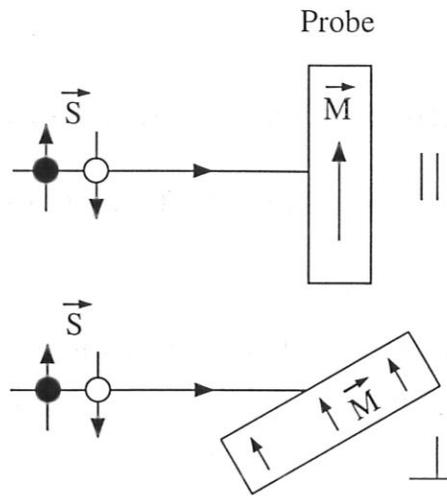
Im Meßrezipienten befinden sich die Einrichtungen zur Präparation und Charakterisierung der Eisenfilme. Der Anschluß an die Experimente zum Studium des Filmwachstums aus dem ersten Teil dieser Arbeit wurde durch MEED- und LEED-Untersuchungen erreicht.

<sup>3</sup> Der Polarisationsgrad  $P$  ist definiert als  $P = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow}$ .  $N\uparrow$  und  $N\downarrow$  bezeichnen die Anteile der jeweiligen Spinrichtung.

Dabei achtete man sehr darauf, daß die Rahmenbedingungen identisch waren. Der Basisdruck im Meßrezipienten betrug  $< 3 \cdot 10^{-9}$  Pa und blieb auch während des Aufdampfvorganges unterhalb  $3 \cdot 10^{-8}$  Pa. Die Flußeichung der Aufdampfquelle erfolgte wiederum über die in Kapitel 3.1 erläuterten MEED-Intensitätskurven. Die Aufdampfrate wurde wie bei den Wachstumsexperimenten zu 0.5 bis 0.8 ML/min. gewählt. Zur Probenreinigung stand eine Ionenzerstäubungskanone zur Verfügung. AES diente zur Kontrolle der Probenreinheit und zur Überprüfung der Schichtdickeneichung.

Die Probe ist an einem Manipulator befestigt, der drei Translationsfreiheitsgrade besitzt und eine 360°-Drehung der Probe um die vertikale Achse der Kammer erlaubt. Durch eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff in Verbindung mit einer Elektronenstoßheizung sind Proben Temperaturen zwischen 140 K und 1100 K möglich. Zur Aufmagnetisierung der Filme diente ein UHV-kompatibles Helmholtz-Spulenpaar (in der gezeigten Meßebene nicht sichtbar), mit dem Magnetfelder bis zu 450 Gauß erzeugt werden können. Leider war es aus geometrischen Gründen nicht möglich, SPAPS-Experimente mit einem angelegten Magnetfeld auszuführen. Es konnte lediglich die Spinasymmetrie der remanenten Magnetisierung gemessen werden. Prinzipiell wird aufgrund der hohen Primärenergie der Elektronen die SPAPS-Messung nicht von gebräuchlichen Labormagnetfeldern gestört (im Gegensatz z. B. zu inverser Photoemission).

Zur Aufnahme der spinaufgelösten APS-Spektren wird die hochstabile Primärspannung ( $\pm 10$  meV) im Bereich der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus schrittweise variiert und die Intensität der beim APS-Prozess emittierten Röntgenstrahlung in den beiden Spinkanälen gemessen. Der Nachweis der Quanten erfolgt über einen speziellen SXAPS-Detektor (*Vonbank 1992*), bei dem die Strahlung in einen elektrischen Gleichstrom verwandelt wird, der mit Lock-In-Technik gemessen wird. Trifft der transversal polarisierte Elektronenstrahl senkrecht auf die Probe, rührt die Spinasymmetrie allein von einer Magnetisierung in der Filmebene her (Abb. 43). Bei Verringerung des Einfallswinkels ist die Methode auch auf die Senkrechtkomponente von  $\mathbf{M}$  sensitiv. Zur Analyse der Normalkomponenten erwies es sich am günstigsten, einen Einfallswinkel von 30° relativ zur Probenoberfläche zu wählen. Kleinere Winkel, die zwar die Sensitivität bezüglich der Senkrechtkomponenten erhöhen, wirkten sich negativ auf das Signal-Rausch-Verhältnis aus. Eine genaue Beschreibung der spinpolarisierten APS-Messung einschließlich aller experimenteller Schwierigkeiten findet man bei *Vonbank (1992)*.



**Abb. 43:** Oben: Messung der Spinasymmetrie der Magnetisierungskomponente in der Probenebene.  
Unten: Messung der Senkrechtkomponente.

## Kapitel 5

### Magnetismus und Struktur von Fe/Cu(001) untersucht mit SPAPS

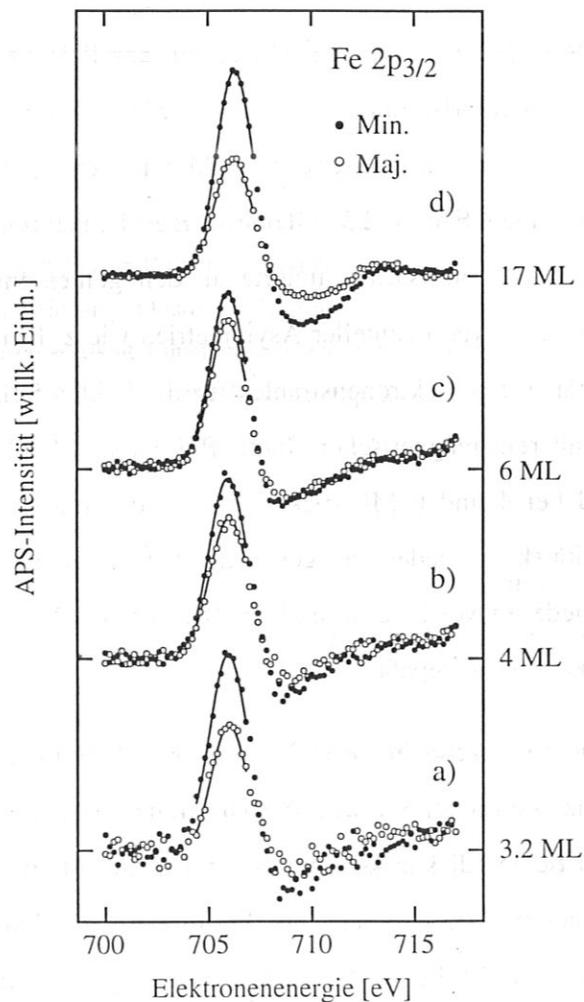
Das epitaktische System Fe/Cu(001) besitzt als Funktion der Schichtdicke eine Vielzahl von morphologischen und strukturellen Phasen. Die elektronischen und damit verknüpft die magnetischen Eigenschaften werden durch die geometrische Anordnung der Atome bestimmt. Um den Zusammenhang von Struktur und Magnetismus in den Eisenschichten herauszuarbeiten, wurde mit Hilfe von spinpolarisierter und spinintegrierter Aufttrittspotential-Spektroskopie das magnetische sowie strukturelle Verhalten der Schichten in Abhängigkeit der Bedeckung analysiert. Zu untersuchen waren Schichtdicken zwischen 0.5 und 17 ML.

Alle Filme wurden bei einer Substrattemperatur von  $298 \pm 2$  K aufgedampft. Anschließend magnetisierte man die Probe im Innern der Helmholtz-Spule in der Filmebene bzw. senkrecht dazu auf. Da die Koerzitivkraft bei tiefen Temperaturen zunimmt (*Stampanoni 1989*) und besonders bei dünnen Filmen hohe Werte annehmen kann, ist es sinnvoll den Magnetisierungsvorgang bereits bei hohen Temperaturen (knapp unterhalb  $T_C$ ) zu beginnen und bis zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen fortzusetzen. Bei Spulenströmen von 60 A erreichte man eine Feldstärke von etwa 450 Gauß. Untersuchungen mit dem magneto-optischen Kerr-Effekt (MOKE) ergaben, daß zum Erreichen der Sättigungsmagnetisierung bereits Feldstärken von etwa 200 Gauß genügen (*Thomassen 1992b*). Es kann deshalb stets davon ausgegangen werden, daß sich die Sättigungsmagnetisierung eingestellt hatte.

## 5.1 Spinpolarisierte Messungen

### 5.1.1 Bedeckungsabhängigkeit der Spinasymmetrie

Abb. 44 zeigt eine Auswahl von spinaufgelösten Spektren, die bei 140 K an unterschiedlichen Filmen in Remanenz aufgenommen wurden. Spektroskopiert wurde das  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau von Eisen mit einer Bindungsenergie von etwa 705 eV. Zur Bestimmung der Spinasymmetrie für die Senkrechtkomponente der Magnetisierung läßt sich der endliche Win-



**Abb. 44:** Spinpolarisierte APS-Spektren für verschiedene Schichtdicken. Offene (gefüllte) Kreise: Anregung mit Elektronen mit Spinmoment parallel (antiparallel) zur Probenmagnetisierung. Alle Spektren sind mit Gl. 20 auf eine 100%-ige effektive Quellenpolarisation unter Berücksichtigung des Einfallswinkels hochgerechnet und im Maximum auf das spinintegrierte Signal normiert. In (a) - (c) betrug der Einfallswinkel  $\psi$  zur Probenoberfläche  $30^\circ$  (Messung der Senkrechtkomponente) und in (d)  $90^\circ$  (Messung der Komponente in der Filmebene). Durchgezogene Linien: Anpassung von Gauß-Funktionen.

kel zwischen der Probenmagnetisierung und der Richtung der Spinpolarisation durch eine effektive Quellenpolarisation berücksichtigen,

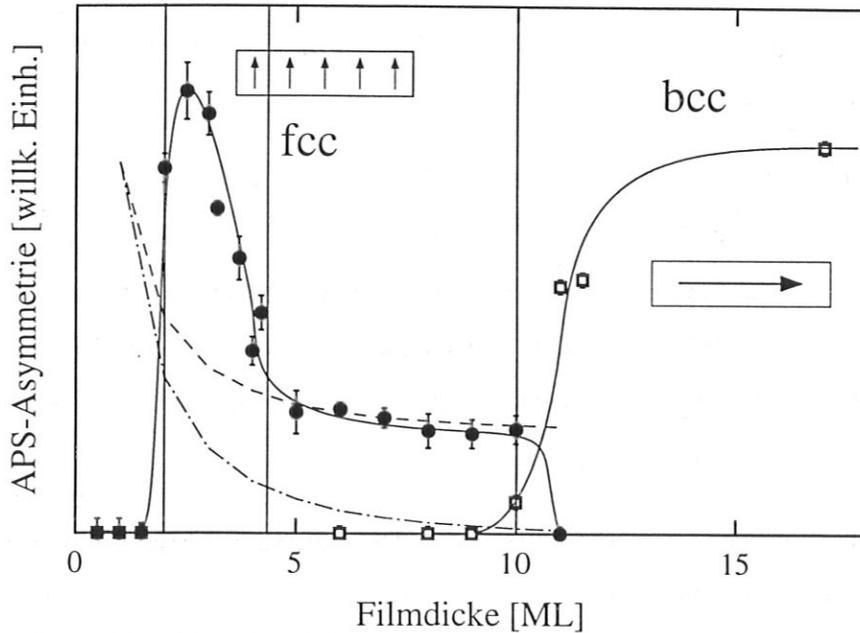
$$P_{\text{eff}} = P_{\text{Quelle}} * \cos \psi \quad (19)$$

Für einen Einfallswinkel  $\psi = 30^\circ$  beträgt diese nur noch 26%. Die spinpolarisierten Rohdaten  $i_{\uparrow}$  und  $i_{\downarrow}$  sind mit

$$I_{\uparrow\downarrow} = 0.5 (i_{\uparrow} + i_{\downarrow}) \pm 0.5 (i_{\uparrow} - i_{\downarrow}) / P_{\text{eff}} \quad (20)$$

auf eine 100%-ige Quellenpolarisation und vollständig parallele bzw. antiparallele Ausrichtung des Vektors der Spinpolarisation bezüglich der Magnetisierung hochgerechnet. Diese Korrektur vergrößert den relativen statistischen Fehler in den Spektren verglichen mit den Rohdaten um ungefähr einen Faktor 2.5. Gleichzeitiges Umkehren der Richtung von Probenmagnetisierung und Spinpolarisation änderte an den gemessenen Asymmetrien nichts. Dies belegt die Abwesenheit experimenteller Asymmetrien wie z. B. unterschiedliche Polarisationsgrade und Intensitäten des Elektronenstrahles für die beiden Spinrichtungen. Die gemessenen Effekte sind somit rein magnetischer Natur. Bei 3 und 17 ML ist die Spinasymmetrie ähnlich groß, während bei 4 und 6 ML dicken Filmen der Intensitätsunterschied zwischen Majoritäts- und Minoritätskanal bedeutend geringer ist. Um den Fehler bei der Bestimmung der Intensitätsunterschiede zu verringern, sind im Bereich des Maximums des führenden d-Band-Peaks Gauß-Funktionen angepaßt.

In Abb. 45 ist die gemessene Intensitätsasymmetrie als Funktion der Bedeckung aufgetragen. Als Maß für die Asymmetrie wurde die Differenz zwischen den Maxima der Gauß-Kurven verwendet. Bei Schichtdicken kleiner als 1.5 ML detektiert man keine Spinasymmetrie. Bei 2 ML findet man eine starke remanente Asymmetrie, die durch eine vertikale Magnetisierung hervorgerufen wird. 2.5 bis 3 ML dicke Filme zeigen für die Senkrechtkomponente einen noch etwas höheren Intensitätsunterschied in den beiden Spinkanälen. Vergrößert man die Bedeckung weiter, fällt die Asymmetrie der Vertikalkomponenten rasch ab und nimmt zwischen 5 und 10 ML einen nahezu konstanten Wert an, ohne daß eine Magnetisierungskomponente in der Filmebene auftritt. Die Asymmetrie beträgt in diesem Bereich nur noch etwa 25% des Wertes im Maximum der Kurve bei 2.5 ML. Bei 10 ML Fe/Cu(001) wird sowohl in der Ebene als auch senkrecht dazu eine von Null verschiedene Komponente detektiert. Bei



**Abb. 45:** Spinasymmetrie des APS-Signales in Abhängigkeit der Schichtdicke. Alle Experimente wurden bei 140 K an remanent magnetisierten Proben ausgeführt. Kreise: Spinasymmetrie bei Messung der Normalkomponente der Magnetisierung. Quadrate: Komponente in der Filmebene. Die charakteristischen Wachstumsbereiche sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Gestrichelte Linie: Berechnete Spinasymmetrie, falls nur die Filmoberfläche ferromagnetisch ist. Strichpunktierte Linie: Modellkurve, für den Fall, daß der Ferromagnetismus an der Grenzfläche lokalisiert ist.

noch größeren Bedeckungen bricht die normale Asymmetrie zusammen, gleichzeitig taucht eine Spinasymmetrie auf, die durch eine remanente Magnetisierung in der Filmebene zustandekommt. Bei 17 ML wird eine Asymmetrie gemessen, die bis auf wenige Prozent dem an Fe-Volumenproben gefundenen Wert entspricht (Ertl 1993). Das Signal von 2.5 ML Fe/Cu(001) übersteigt den Volumenwert um etwa 12%. Aus diesen spinpolarisierten Messungen lassen sich folgende Rückschlüsse auf den Magnetismus in den Schichten ziehen:

(1) Die unterschiedlichen Abschnitte des Filmwachstums spiegeln sich direkt in den magnetischen Eigenschaften wieder. Ebenso wie die Morphologie und die Kristallstruktur zeigt das magnetische Verhalten eine starke Abhängigkeit von der Bedeckung. Wachstum, Morphologie, Struktur und Magnetismus stehen in einem engen Zusammenhang. Charakteristische Veränderungen der Spinasymmetrie finden stets an Punkten statt, an denen signifikante Entwicklungen in der geometrischen Anordnung der Filmatome beobachtet werden.

(2) Filme einer Schichtdicke  $< 2$  ML besitzen bei 140 K aus der Sicht von SPAPS keine langreichweitige ferromagnetische Ordnung.

(3) Ferromagnetische Ordnung tritt erst bei Bedeckungen  $\geq 2$  ML auf. Niederenergetische Ionenstreuung und Rastertunnelmikroskopie belegen, daß sich hier eine relativ gut geordnete Eisendoppellage auf dem Substrat ausgebildet hat. Legt man einen linearen Zusammenhang zwischen der lokalen Probenmagnetisierung und der SPAPS-Asymmetrie zugrunde, ist das magnetische Moment der Doppellage vergleichbar mit jenem von 17 ML Fe/Cu(001) bzw. bcc-Volumeneisen<sup>1</sup>.

(4) Den "stärksten" Ferromagnetismus findet man bei 2.5 ML. Ein Vergleich mit der Asymmetrie von Volumenproben ergibt einen Wert von  $2.5 \mu_B$  für das mittlere magnetische Moment eines Filmatoms. Die Bestimmung dieses Wertes setzt wiederum eine lineare Funktionalität zwischen der gemessenen Asymmetrie und der Probenmagnetisierung voraus.

(5) Im gesamten Bedeckungsbereich, in dem das Eisen in einer fcc-Kristallstruktur vorliegt und eine von Null verschiedene Spinasymmetrie detektiert wird, ist die Oberflächennormale die leichte Richtung der Magnetisierung. Dies ist besonders interessant im Hinblick auf potentielle Anwendungen in der Speichertechnologie. Der Phasenübergang vom flächen- zum raumzentrierten Gitter bei etwa 10 ML ist begleitet vom Umklappen der Anisotropie in die Filmebene.

(6) Bei 10 ML findet man Anteile der Magnetisierung in beiden ausgezeichneten Richtungen. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Mischphase aus fcc- und bcc-Strukturen im Übergangsbereich. Die magnetischen Resultate bestätigen damit die LEIS-, STM- und LEED-Analysen, die bei dieser Bedeckung Anteile beider Gittertypen detektieren.

(7) Verwunderlich ist der "schwache" Magnetismus im Bedeckungsbereich zwischen 5 und 10 ML. Hier zeigten die Strukturuntersuchungen nahezu perfektes Monolagenwachstum und ein ideales fcc-Eisengitter, das nur an der Oberfläche gestört ist. Die gemessene SPAPS-Asymmetrie ist nicht vereinbar mit dem berechneten magnetischen Moment des "Low-Spin"-Zustandes von fcc-Eisen (*Moruzzi 1989*). Das magnetische Moment dieser ferromagnetischen

<sup>1</sup> Hier ist Vorsicht geboten. Erstens ist die lineare Beziehung zwischen Magnetisierung und Spinasymmetrie des SPAPS-Signales für einen gegebenen Bandferromagneten noch nicht allgemein bewiesen. Zweitens hat man es mit zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen zu tun, die sicherlich verschiedene Zustandsdichten beinhalten. Direkte Vergleiche können nur unter Vorbehalt vorgenommen werden.

Phase sollte etwa der Hälfte des Volumenwertes von bcc-Eisen entsprechen. SPAPS detektiert aber nur etwa 30% der Asymmetrie makroskopischer Proben.

*Thomassen et al. (1992b)* untersuchten das System Fe/Cu(001) in Experimenten mit dem magneto-optischen Kerr-Effekt (MOKE). Im Bereich zwischen 4.5 und 10 ML berichten die Autoren von einem stark reduzierten und konstanten Kerr-Signal und deuten diese Beobachtung mit einer magnetisch-aktiven Oberfläche auf unmagnetischem fcc-Eisen. Da die Eindringtiefe des verwendeten Laserlichtes die Schichtdicke um Größenordnungen übersteigt, hätte eine homogen magnetisierte Probe ein ansteigendes Kerr-Signal zur Folge. Ob sich das ferromagnetisch-aktive Material an der Oberfläche oder an der Cu/Fe-Grenzfläche befindet, kann anhand der Kerr-Messungen nicht entschieden werden.

Um die Hypothese der magnetischen Oberfläche zu überprüfen, läßt sich die SPAPS-Asymmetrie, die man für das Modell der magnetisch-aktiven Oberfläche erwartet, berechnen. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität der Methode tragen die obersten Atomlagen am meisten zur Gesamtintensität bei. Die Modellkurve für eine magnetische Monolage auf unmagnetischem fcc-Eisen ist in Abb. 45 gestrichelt eingezeichnet. Die mittlere freie Weglänge der einfallenden Elektronen wurde gemäß der universellen Kurve (*Ertl 1985*) mit 6 ML angesetzt; zusätzlich ist der schräge Einfall ( $\psi = 30^\circ$ ), der die effektive Eindringtiefe auf die Hälfte reduziert, berücksichtigt. Setzen wir für die magnetisch-aktive Lage die Asymmetrie von 2 ML Fe/Cu(001) ein, findet man eine hervorragende Übereinstimmung von experimentellen Daten und Modellkurve. Die Annahme eines Momentes, wie bei 2.5 bzw. 3 ML dicken Schichten, würde zu einer etwas zu großen Asymmetrie führen. Sicherlich ist der Wert für die Eindringtiefe mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Dies wirkt sich aber nicht entscheidend auf die qualitativen und quantitativen Schlußfolgerungen aus. Die experimentell gefundenen Daten sind in jedem Fall mit einer magnetischen Filmoberfläche, die ein Moment in der Größenordnung von Volumenproben besitzt, in Einklang zu bringen.

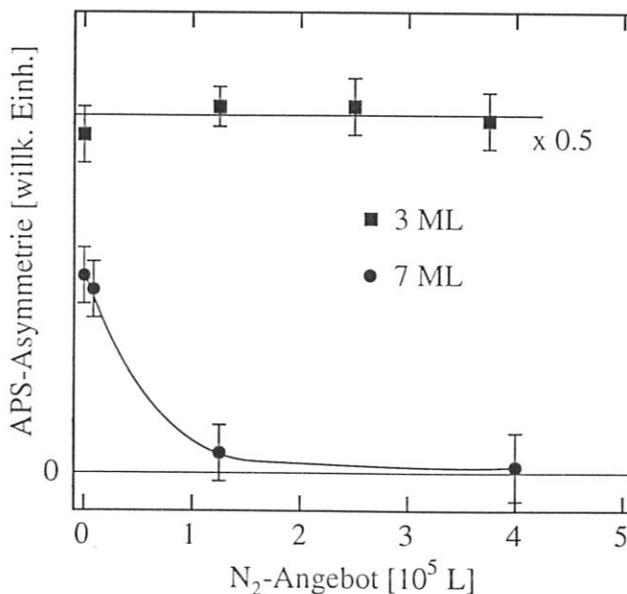
Die Annahme, daß der in den Schichten verbleibende Ferromagnetismus an der Cu/Fe-Grenzfläche zu finden sei, kann dagegen nicht zutreffen. Die Kurve für dieses Modell ist ebenfalls eingezeichnet (strichpunktierte Linie). Wegen der kleinen Elektroneneindringtiefe ist der Beitrag zum APS-Signal aus tiefen Lagen gering. Um die gemessenen Daten mit Grenzflächenmagnetismus zu erklären, müßte man ein unrealistisch hohes Moment einsetzen oder davon ausgehen, daß mehrere Atomlagen ferromagnetisch geordnet sind.

### 5.1.2 Adsorptions- und Diffusionsexperimente

Wenn der Magnetismus im Wachstumsbereich zwischen 5 und 10 ML an der Oberfläche lokalisiert ist, sollte die Adsorption von Atomen bzw. Molekülen einen starken Einfluß auf das magnetische Verhalten besitzen. Adsorbate können einerseits direkt über eine elektronische Wechselwirkung die Lage und Besetzung der Energiebänder an der Oberfläche modifizieren und ein verändertes magnetisches Verhalten hervorrufen (*Passek 1993*). Andererseits ist es denkbar, daß durch Adsorbate die geometrische Oberflächenstruktur beeinflußt wird, was wiederum Auswirkungen auf den Magnetismus zur Folge hätte.

Erste Hinweis auf die Empfindlichkeit der Eisenfilme in bezug auf Adsorbate ergaben sich aus der Zeitabhängigkeit des magnetischen Verhaltens. Während Filme im Schichtdickenbereich zwischen 2 und 3 ML bei Restgasdrucken von  $3 \cdot 10^{-9}$  Pa ihre volle Asymmetrie mehrere Tage beibehalten, verschwindet bei 6 und 7 ML dicken Schichten bereits nach 24 Stunden die mit SPAPS gemessene Spinasymmetrie. Obwohl diese Filme wesentlich dicker sind, reagieren sie viel stärker auf Einflüsse aus dem Restgas. Dies zeigt, daß die den Magnetismus tragende Schicht stark von den Bedingungen an der Oberfläche beeinflußt wird.

Um die Wirkung von adsorbierten Gasen weiter zu untersuchen, wurden Experimente mit Stickstoff-Adsorption durchgeführt. Stickstoff zog man anderen möglichen Gasen aus folgenden Gründen vor: Bei der Adsorption von Wasserstoff auf Fe/Cu(001) zeigte sich, daß

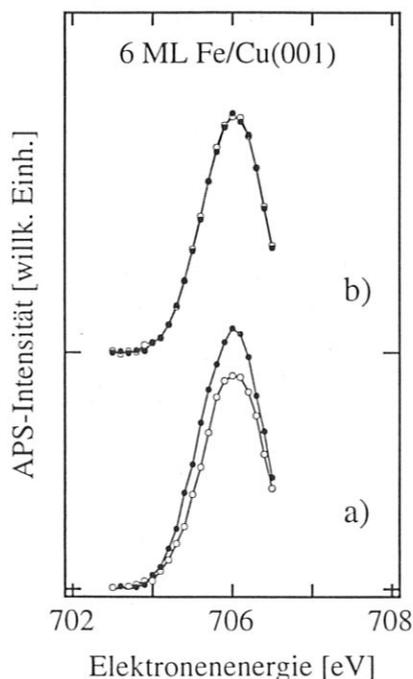


**Abb. 46:** APS-Spinasymmetrie in Abhängigkeit des Stickstoff-Angebotes. Die dickere Schicht reagiert empfindlich auf das Adsorbat.

die in den Filmen gefundene (2x1)-Rekonstruktion stabilisiert wird (Egawa 1989). Diese steht zusammen mit der Expansion der obersten Lage in Verdacht, den Oberflächenmagnetismus zu verursachen (siehe Kap. 5.1.5). Sauerstoff birgt die Gefahr der Ausbildung von Magnetit (Den Daas 1993), der ebenfalls ferromagnetisch ist. Auch die Adsorption von CO könnte bei Dissoziation zur Oxidation des Eisens führen. Von Stickstoff ist bekannt, daß sich die Wirkung nur auf die Eisenoberfläche beschränkt (Rao 1991). Der Einfluß auf tiefere Lagen sollte deshalb zu vernachlässigen sein.

Abb. 46 zeigt die Spinasymmetrie als Funktion des  $N_2$ -Angebotes für einen 3 bzw. 7 ML Film. Die Adsorption des Stickstoffes erfolgte jeweils bei Raumtemperatur. Man erkennt das unterschiedliche Verhalten der beiden Filme. Die dünnere Eisenschicht zeigt eine viel größere Resistivität gegenüber  $N_2$  als dies beim 7 ML Film der Fall ist. Wir haben hier ein weiteres Indiz dafür, daß sich die magnetische Schicht bei Filmen im Bedeckungsbereich II in Oberflächennähe befindet.

In Kapitel 3.3 wurde das Anlaßverhalten der Eisenfilme ausführlich diskutiert. Die Schichten sind metastabil und durch eine Anreicherung von Cu-Atomen an der Filmoberfläche bei Temperaturerhöhung gekennzeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht findet man eine Cu/Fe/Cu-"Sandwich"-Morphologie. Der Diffusionsprozeß läßt jedoch die Eisenlagen, bis auf Diffusionskanäle, mehr oder weniger intakt. Das Abdecken der Filme mit Sub-



**Abb. 47:** Spinaufgelöste APS-Spektren für 6 ML Fe/Cu(001) vor (a) und nach (b) dem Anlassen auf 500 K für 10 min. Die Daten sind auf eine 100%ige effektive Quellenpolarisation hochgerechnet. Nach der Wärmebehandlung wird keine Spinasymmetrie mehr detektiert.

stratomen sollte sich wie die Adsorption von Gasen merklich auf das magnetische Verhalten an der ursprünglichen Fe-Oberfläche auswirken. Abb. 47 zeigt spinaufgelöste APS-Spektren, die an einem 7 ML Film vor (a) bzw. nach (b) dem Anlassen auf 500 K aufgezeichnet wurden. Um die Meßzeit zu verkürzen, wurde nur der für die Spinasyymmetrie relevante Teil der Fe  $2p_{3/2}$ -Linie gemessen. Die Meßtemperatur war 140 K. In (a) ist die für diese Schichten charakteristische Größe der Asymmetrie, die auf eine Senkrechtkomponente der Magnetisierung zurückzuführen ist, zu erkennen. Nach dem Tempern der Probe verschwindet die Differenz für die beiden Spinkanäle vollständig (b). Um auszuschließen, daß sich nur die Richtung der Anisotropie geändert hat, wurde der Film ebenso in der Ebene aufmagnetisiert; es konnte auch in diesem Fall keine Asymmetrie detektiert werden. Die mit Cu bedeckten Filme zeigen keinen Ferromagnetismus, ein weiteres Indiz für eine Lokalisierung der Magnetisierung an der Oberfläche der Fe-Schichten.

### 5.1.3 Temperaturabhängigkeit der Spinasyymmetrie

Das Temperaturverhalten von zweidimensionalen magnetischen Systemen unterscheidet sich grundsätzlich von jenem des entsprechenden Volumenmaterials. Um den Temperaturverlauf der Spinasyymmetrie zu studieren und die Curie-Temperatur der Filme zu bestimmen, wurde die Spinasyymmetrie als Funktion der Temperatur für mehrere Schichtdicken gemessen. In Abb. 48 sind die Daten für je einen charakteristischen Vertreter der verschiedenen Bedek-

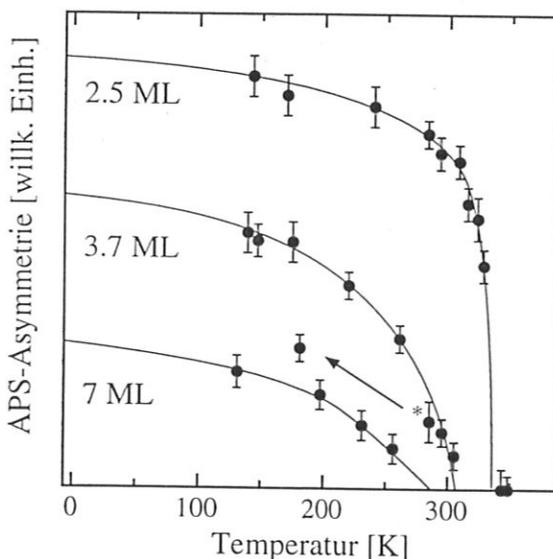


Abb. 48: Spinasyymmetrie in Abhängigkeit der Probertemperatur für verschiedene Schichtdicken. Die durchgezogenen Linien sind lediglich als Hilfe für den Betrachter gedacht.

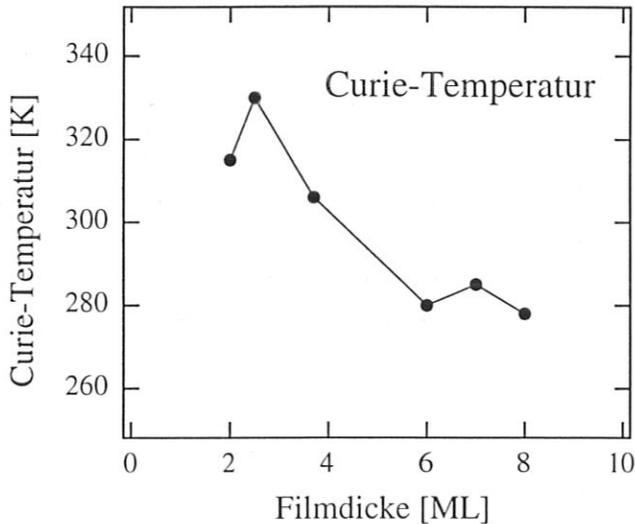


Abb. 49: Curie-Temperatur (Verschwinden der Spinasymmetrie) als Funktion der Schichtdicke.

kungsabschnitte dargestellt. Aus den temperaturabhängigen Messungen kann folgendes geschlossen werden:

(1) In allen Filmen ist bei den tiefsten experimentell zugänglichen Temperaturen, eine Sättigung der Spinaufspaltung zu erkennen. Die Extrapolation der Daten auf  $T = 0$  K ist ohne erhebliche Unsicherheiten möglich. Die Tatsache, daß man bei der Extrapolation in erster Näherung dieselben Verhältnisse zwischen den Sättigungswerten erhält wie bei 140 K, rechtfertigt im nachhinein die Interpretationen in Kap. 5.1.1. Bis auf einen Skalierungsfaktor geben die bei 140 K gemessenen Spinasymmetrien im wesentlichen die magnetischen Grundzustandseigenschaften der Schichten wieder.

(2) Die Curie-Temperaturen sind verglichen mit bcc-Volumenproben drastisch reduziert. Während der Phasenübergang in den paramagnetischen Zustand bei makroskopischen Proben knapp oberhalb 1000 K stattfindet, liegen die Curie-Temperaturen der untersuchten Schichten nur noch etwa bei Raumtemperatur. Diese starke Abnahme weist auf den zweidimensionalen Charakter der Filme hin.

(3) In Abb. 49 ist die Curie-Temperatur als Funktion der Bedeckung dargestellt.  $T_C$  zeigt bei 2.5 ML ein Maximum und nimmt bei höheren Schichtdicken wieder ab. Dies überrascht, denn rein geometrische Argumente würden für eine bedeckungsabhängige Zunahme der kritischen Temperatur sprechen, bis schließlich die Curie-Temperatur des Volumens erreicht ist. Die Abnahme von  $T_C$  ist somit ein Indiz dafür, daß die magnetische Dicke in den Eisenfilmen nicht mit der Schichtdicke zu-, sondern sogar abnimmt. Anhand eines Verglei-

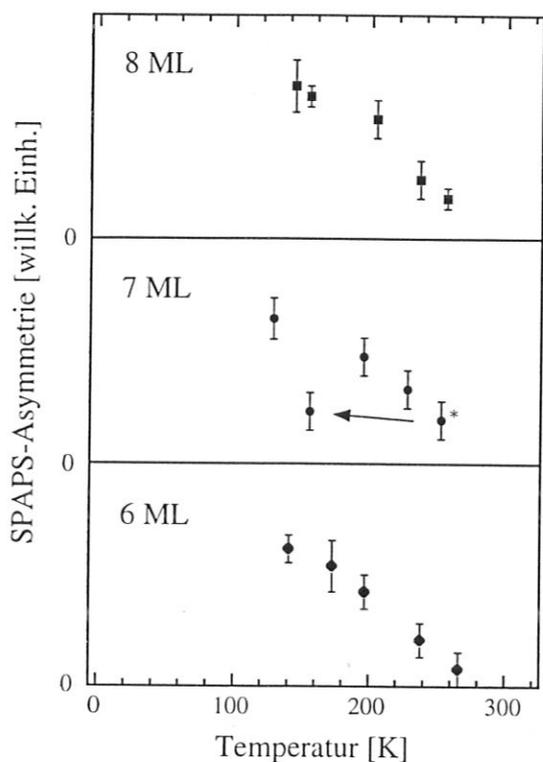


Abb. 50: Temperaturverhalten der Spinasymmetrie von Schichten im Bedeckungsbereich II (5 - 10 ML). Am Beispiel eines 7 ML Filmes wird die Irreversibilität der Kurve demonstriert. Erst durch erneutes Aufmagnetisieren kann der Ausgangszustand wieder erreicht werden.

ches mit der Curie-Temperatur von 2 ML Fe/Cu(001) sollte die Dicke der magnetisch-aktiven Schicht im Bedeckungsbereich II (5 - 10 ML) weniger als 2 Atomlagen betragen. Diese Schichten können deshalb auf keinen Fall vollständig durchmagnetisiert sein. Die Konstanz von  $T_C$  zwischen 6 und 8 ML spricht für eine gleichbleibende magnetische Dicke in diesem Abschnitt des Filmwachstums.

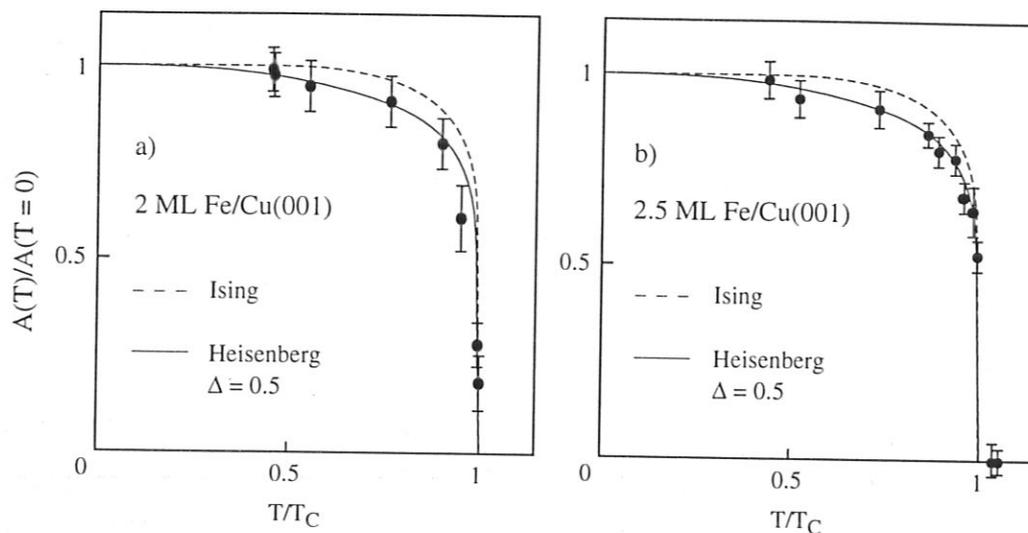
(4) Nicht nur die Curie-Temperatur, sondern auch der funktionale Verlauf der gemessenen Spinasymmetrie unterscheidet sich sehr in den einzelnen Bereichen. In Abb. 50 ist die Spinasymmetrie als Funktion der Proben temperatur für 6, 7 und 8 ML Fe/Cu(001) im Vergleich dargestellt. Man findet im Temperaturintervall zwischen 180 K und  $T_C$ , bei allen drei Filmen ähnlich, eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit, die bei Temperaturen unterhalb von 140 bis 180 K in Sättigung geht. Am Beispiel des 7 ML Filmes konnte beobachtet werden, daß die Magnetisierungskurve nicht reversibel durchlaufen werden kann. Kühlt man nach Erreichen des mit \* gekennzeichneten Datenpunktes die Probe wieder ein, nimmt die Asymmetrie nicht wieder zu, sondern bleibt annähernd konstant. Wird der Film neu aufmagnetisiert, kann der Ausgangszustand wieder erreicht werden. Eine irreversible Änderung der Struktur der Eisenschicht bzw. die Kontamination mit Adsorbaten aus dem Restgas, kann somit als

Erklärung des irreversiblen Verhaltens der Magnetisierung ausgeschlossen werden. Vielmehr muß die Ursache für den nicht umkehrbaren Verlauf rein magnetischen Ursprungs sein.

(5) Die Beobachtungen, aufgeführt in den Punkten (1) - (4) dieses Paragraphen, sind konsistent mit den bedeckungsabhängigen Spinasymmetrien bei tiefen Temperaturen und auch mit den Ergebnissen der Adsorbat- und Diffusionsexperimente. Alle Beobachtungen sprechen für ein besonderes magnetisches Verhalten der Filme im Bedeckungsbereich zwischen 5 und 10 ML.

(6) Eine knapp 4 ML dicke Schicht zeigt ein Temperaturverhalten, das mit einem Übergangszustand zwischen den dünnsten Filmen und den Schichten des idealen fcc-Wachstums erklärt werden kann. Der funktionale Verlauf der Kurve sowie die Curie-Temperatur weisen auf eine Superposition der Spinasymmetrie mit Anteilen aus verschiedenen Wachstumsabschnitten hin. Es ist zu vermuten, daß die bedeckungsabhängigen strukturellen Veränderungen, die in den einzelnen Bereichen zu den unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften führen, nicht homogen auf der gesamten Probenoberfläche stattfinden, sondern über ein gewisses Bedeckungsintervall ausgeschmiert sind. Stellen, in denen sich perfektes fcc-Eisen ausgebildet hat, besitzen einen insgesamt "reduzierten" Ferromagnetismus mit verringerten Curie-Temperaturen. Daneben existieren Domänen mit hoher Spinasymmetrie und größerem  $T_C$ . Gestützt wird diese Vermutung durch die Irreversibilität der Temperaturkurve. Einkühlen der Probe nach Messung des mit \* gekennzeichneten Datenpunktes (Abb. 48) gestattet nicht das Erreichen des Ausgangszustandes. Es muß hierfür neu aufmagnetisiert werden. Im Gegensatz zu 7 ML Fe/Cu(001) bleibt bei einer Temperaturerniedrigung die Spinasymmetrie aber nicht konstant, sondern nimmt signifikant zu. Dieser Effekt kann als eine Überlagerung des SPAPS-Signales aus Gebieten mit reversiblen bzw. irreversiblen Temperaturverhalten interpretiert werden.

(7) Als Test theoretischer Modelle für physikalische Systeme reduzierter Dimension dient das Temperaturverhalten der dünnsten Fe-Filme, die ferromagnetische Ordnung aufweisen. In Abb. 51a,b ist die auf die Asymmetrie bei  $T = 0$  K normierte SPAPS-Asymmetrie als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_C$  für 2 und 2.5 ML Fe/Cu(001) dargestellt. Das Signal gestaltet sich in einer relativ schwachen Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen, fällt aber in der Nähe von  $T_C$  sehr schnell auf Null ab. Die Daten erinnern stark an den Verlauf der spontanen Magnetisierung der Ising- bzw. Heisenberg-Theorie (vgl. Kap. 4.3).



**Abb. 51:** Temperaturabhängigkeit der Spinasymmetrie für 2 (a) und 2.5 ML (b) Fe/Cu(001) im Vergleich mit theoretischen Ergebnissen. Gestrichelte Linien: Exakte Lösung des 2D-Ising-Modelles. Durchgezogene Linien: Verlauf der Magnetisierung des 2D-Heisenberg-Modelles mit einem Anisotropiefaktor  $\Delta = 0.5$  (Continentino 1990).

Während das Ising-Modell (gestrichelte Kurve in Abb. 51) die Daten unbefriedigend beschreibt, ergibt sich im Heisenberg-Modell (durchgezogene Linie in Abb. 51) mit einem Anisotropiefaktor  $\Delta = 0.5$  für 2.5 ML Fe/Cu(001) eine hervorragende Übereinstimmung. Da das kritische Verhalten eines 2D-Heisenberg-Ferromagneten Ising-ähnlich ist, sollte sich der kritische Exponent  $\beta$  ungefähr zu  $1/8$  ergeben. Aus der Anpassung eines kritischen Potenzgesetzes der Form  $A(T) = A_0(1 - T/T_C)^\beta$  im Bereich des Phasenüberganges (oberhalb von  $0.9 T_C$ ) erhält man für den kritischen Exponenten  $\beta = 0.14$ , in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Auch der 2 ML Film läßt sich durch das 2D-Heisenberg-Modell beschreiben, wobei allerdings ein Datenpunkt im kritischen Bereich von der Theoriekurve abweicht. Die Ursache hierfür könnte ein experimenteller Fehler bei der Temperaturmessung sein. Die Bestimmung des kritischen Exponenten aus der Anpassung eines Potenzgesetzes ist in diesem Fall nicht sinnvoll. Nichtsdestotrotz können auch 2 ML Fe/Cu(001) in guter Näherung als eine physikalische Realisierung eines anisotropen 2D-Heisenberg-Ferromagneten interpretiert werden.

(8) Am Beispiel des 2.5 ML Filmes konnte gezeigt werden, daß die Asymmetriekurve reversibel durchlaufen werden kann (solange man die Curie-Temperatur nicht überschreitet)

und daß es sich um einen "echten" thermodynamischen Phasenübergang handelt. Der Film zerfällt nicht irreversibel in magnetische Domänen. Zudem ist belegt, daß der steile Abfall der Asymmetrie nahe  $T_C$  nicht durch eine irreversible Änderung der Morphologie oder der Struktur verursacht wird. Um dies ebenso nach Erreichen der Curie-Temperatur zu überprüfen, wurden die Filme nach dem oben beschriebenen Verfahren neu aufmagnetisiert. Es konnte bei tiefer Temperatur anschließend wieder die volle Spinasymmetrie detektiert werden. Aus den Diffusionsexperimenten in Kapitel 3.3 ging hervor, daß die Cu-Diffusion bei 2 ML Fe/Cu(001) etwa bei 350 K einsetzt, also knapp oberhalb von  $T_C$ . Die gemessenen Effekte sind alle rein magnetischer Natur.

#### 5.1.4 Diskussion

Die bedeckungsabhängigen spinpolarisierten APS-Messungen belegen die enge Korrelation zwischen den geometrischen und den magnetischen Eigenschaften von Fe/Cu(001). Es treten starke Änderungen im Verlauf der Spinasymmetrie an den Stellen auf, die durch charakteristische morphologische und kristallographische Umordnungen gekennzeichnet sind. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Daten, die mit Kerr-Experimenten<sup>2</sup> gewonnen wurden (*Thomassen 1992b*). Die Autoren berichten von einem polaren Kerr-Signal, das bei etwa 2 ML einsetzt und bis 4 ML nahezu linear ansteigt. Eine longitudinale Komponente wird nicht detektiert. Bei nur wenig dickeren Filmen springt die Kerr-Intensität auf einen stark reduzierten Wert, der zwischen 5 und 10 ML konstant ist. Bei etwa 11 ML verschwindet das polare Kerrsignal und bei noch größeren Bedeckungen tritt eine Intensität in longitudinaler Geometrie auf, die auf eine Magnetisierung in der Ebene schließen läßt. Wie bereits erläutert, interpretieren die Autoren die bedeckungsunabhängige Kerr-Intensität zwischen 5 und 10 ML mit einer ferromagnetischen Oberfläche auf unmagnetischem fcc-Eisen. Lagenweiser Antiferromagnetismus wird zumindest oberhalb von 110 K ausgeschlossen. Für die Curie-Temperaturen wird ähnlich wie in den SPAPS-Experimenten eine anomale Abhängigkeit von der Bedeckung gefunden. Für Schichtdicken von 6 bis 10 ML liegt  $T_C$  zwischen 280 und 290 K in Einklang mit unseren Werten. 2 und 3 ML Fe/Cu(001) besitzen in den Kerr-Messungen ein  $T_C$  von 380 K, was signifikant über dem mit SPAPS ermittelten Wert

---

<sup>2</sup> Unter dem magneto-optischen Kerr-Effekt versteht man die Erzeugung einer elliptischen Polarisation und die Drehung der Polarisationsebene von Licht bei der Reflexion an einem magnetisierten Medium.

liegt. Die Ursache für diese Diskrepanz ist vermutlich in der unterschiedlichen Experimentführung zu suchen. Während unsere Untersuchungen auf der Messung der remanenten Magnetisierung basieren, wurde in der zitierten Arbeit die Sättigungsmagnetisierung bei einem angelegten Magnetfeld verfolgt. Remanenz und Sättigungsmagnetisierung können aber gerade im Bereich des Phasenüberganges stark voneinander abweichen. *Kerkmann et al. (1992)* fanden an ultradünnen Co-Filmen auf Cu(001), daß sich im kritischen Bereich der Verlauf der Magnetisierung stark ändert, wenn ein äußeres Feld  $H$  angelegt wird. Die Remanenz  $M(H = 0)$  verschwindet bei einer wohl-definierten Temperatur, die mit der "richtigen" Curie-Temperatur identifiziert wird.  $M(H \neq 0)$  hingegen fällt viel langsamer ab und geht erst oberhalb von  $T/T_C > 1.1$  gegen Null. Bei tiefen Temperaturen ergeben sich keine Unterschiede zwischen den beiden experimentellen Größen.

Die bis auf wenige quantitative Einzelheiten ausgezeichnete Übereinstimmung der SPAPS- und MOKE-Resultate kann nicht hoch genug eingeschätzt werden. Zum einen wurden zwei völlig unterschiedliche Untersuchungsmethoden benutzt. Während sich die Kerr-Spektroskopie in den letzten Jahren zu einem der wichtigsten und zuverlässigsten Hilfsmittel beim Studium dünner magnetischer Schichten entwickelt hat, wurde die spinpolarisierte Aufttrittspotential-Spektroskopie erstmals auf diesen Problemkreis angewendet. Die Experimente bestätigen den direkten Zusammenhang zwischen Probenmagnetisierung und gemessener Spinasymmetrie. Andererseits belegen beide Arbeiten, daß äquivalente Präparationsbedingungen (Schichtdickeneichung, Substrattemperatur, Vakuumbedingungen etc.) auch beim komplizierten System Fe/Cu(001) zu reproduzierbaren Resultaten führen.

Qualitativ mit den SPAPS- und Kerr-Daten stimmen ebenfalls Untersuchungen von *Xhonneux et al. (1992)* überein. Als Funktion der Schichtdicke werden für Fe/Cu(001) vier verschiedene magnetische Zustände gefunden: (i) Zwischen 0 und 3 ML eine unmagnetische Phase; (ii) zwischen 3 und 5 ML eine ferromagnetische Phase mit der Magnetisierung senkrecht zur Filmebene; (iii) zwischen 6 und 16 ML eine unmagnetischer Zustand und schließlich (iv) Ferromagnetismus mit Anisotropie in der Ebene bei noch größeren Schichtdicken. Unmagnetisch bedeutet in diesem Zusammenhang, daß weder Intensität in Magnonen- noch in Kerr-Spektren zwischen 160 und 300 K beobachtet wird. Das völlige Ausbleiben von langreichweitiger Ordnung zwischen 6 und 16 ML steht im Widerspruch sowohl zu unseren Ergebnissen als auch zu der Kerr-Studie von *Thomassen et al.* Auffallend ist zudem, daß der

Übergang zu ferromagnetischem bcc-Eisen (durch LEED bestätigt) erst bei 16 ML stattfindet. Anhand von MEED-Analysen ist ersichtlich, daß das fcc-Wachstum durch Adsorbate um mehrere Monolagen verlängert werden kann (*Thomassen 1992b*). Der verbleibende Oberflächenmagnetismus zwischen 5 und 10 ML wird jedoch durch Adsorbate (z. B. aus dem Restgas) ausgelöscht. Vielleicht waren die Vakuumbedingungen nicht ausreichend, um die Ergebnisse der SPAPS- und Kerr-Untersuchungen in diesem Abschnitt des Wachstums zu reproduzieren.

In einer häufig zitierten Arbeit fanden *Pescia et al. (1987)* mit spinpolarisierter Photoemission Ferromagnetismus bereits bei einer Monolage Fe/Cu(001) bis zu Temperaturen von 230 K. Dies widerspricht zunächst den SPAPS-Ergebnissen. Jedoch wird eine ungewöhnliche Abhängigkeit der Spinpolarisation vom angelegten Magnetfeld gefunden. Die Autoren beobachteten weder eine Koerzitivität noch eine Remanenz (also keine Hysterese!). Dies spricht für das Auftreten von Superparamagnetismus (*Siegmann 1992*). Das Wachstum von Fe/Cu(001) ist gerade bei kleinen Schichtdicken extrem von Defekten dominiert. Da in den SPAPS-Experimenten in Remanenz (d. h. ohne anliegendes Magnetfeld) gemessen wurde, und der anregende Elektronenstrahl makroskopische Ausmaße besitzt, kann superpara- und nicht-ferromagnetisches Verhalten nicht voneinander unterschieden werden. So scheint die Ursache für das verzögerte Einsetzen von wahren Ferromagnetismus das anfänglich stark gestörte Wachstum zu sein. Erst bei 2 ML bildet sich ein zusammenhängender Film mit einer relativ geringen Defektkonzentration. Langreichweitige Ordnung ist jetzt möglich.

Filme zwischen 2 und 3 ML sind ferromagnetisch mit der Magnetisierung senkrecht zur Filmebene, ein klarer Hinweis, daß magneto-kristalline Anisotropiebeiträge eine wichtige Rolle spielen. Die magnetostatische Entmagnetisierungsenergie würde sonst die Magnetisierung auf jeden Fall in die Ebene zwingen. Die verglichen mit bcc-Volumenproben vergrößerte Spinasymmetrie läßt auf ein erhöhtes magnetisches Moment pro Filmatom schließen und ist in der Größenordnung von theoretisch vorhergesagten Werten für Fe/Cu(001)-Monolagenfilme (*Fu 1985, Onellion 1986*), aber auch für den "High-Spin"-Zustand in fcc-Volumeneisen (*Moruzzi 1989*). Die Temperaturabhängigkeit ist durch ein zweidimensionales anisotropes Heisenberg-Verhalten gekennzeichnet. Ähnliche Magnetisierungskurven wurden in der Vergangenheit beispielsweise an den Systemen Co/Cu(100) (*Kerkmann 1992*), Fe/Au(100) (*Paul 1989*) und Fe/W(110) (*Przybylski 1987*) gefunden.

In unseren Experimenten wurde stets die remanente Spinasymmetrie gemessen. Die theoretischen Modelle behandeln aber die spontane Magnetisierung. Daher muß die Frage nach dem Zusammenhang beider Größen diskutiert werden. Zerfällt der Film am Phasenübergang in Domänen unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung, sind  $M_R$  und  $M_S$  nicht mehr identisch. Die eigentliche Curie-Temperatur ist durch das Verschwinden der spontanen Magnetisierung definiert und würde deshalb in unseren Messungen unterschätzt werden. In der Tat existieren theoretische Argumente, daß die Ausbildung von magnetischen Domänen einen kritischen Prozeß darstellt (*Stauffer 1972*). Ein temperaturgetriebener Zerfall in Domänen wurde am System Fe/Cu(001) beobachtet, falls die Filme bei 100 K präpariert wurden (*Allenspach 1992*). In der Literatur gibt es aber auch Beispiele, bei denen gezeigt werden konnte, daß bei Annäherung an  $T_C$  keine Domänenbildung stattfindet und  $M_R = M_S$  gilt. *Kerkmann et al. (1992)* benutzten spinpolarisierte Rasterelektronenmikroskopie und Kerr-Spektroskopie, um die spontane sowie die remanente Magnetisierung in ultradünnen Co-Filmen zu bestimmen. Es wurde eine perfekte Übereinstimmung von  $M_R$  und  $M_S$  gefunden. Weiterhin ergaben sich in Mößbauer-Experimenten an Fe/W(110)-Schichten keine Hinweise für einen Zerfall in Domänen. (*Gradmann 1989*). Die Reversibilität der SPAPS-Asymmetriekurve bei 2.5 ML Fe/Cu(001) ist ein wichtiges Indiz dafür, daß keine magnetischen Domänen in der Nähe des Phasenüberganges auftreten, und somit mit der Messung der remanenten Spinasymmetrie das Temperaturverhalten der spontanen Magnetisierung der Filme in diesem Bedeckungsbereich richtig wiedergegeben wird.

Die vielleicht weitreichendste Beobachtung der vorliegenden Arbeit ist die drastisch reduzierte Spinasymmetrie zwischen 6 und 10 ML, die mit einer ferromagnetischen Oberfläche auf unmagnetischem fcc-Eisen erklärt werden kann. Dort liegt nahezu perfekt geordnetes fcc-Fe vor, mit einer nach außen expandierten und rekonstruierten Oberflächenlage. Der beobachtete Oberflächenferromagnetismus muß sicherlich mit dieser Störung in Verbindung gebracht werden. In Rechnungen von *Moruzzi et al. (1989)* (vgl. Abb. 38, Kap. 4.2) wird bei vergrößerten Gitterabständen ( $a \geq 3.65 \text{ \AA}$ ) für fcc-Eisen ein ferromagnetischer Grundzustand vorhergesagt. Andererseits weisen Slab-Rechnungen von fcc-Eisen mit der Kupfergitterkonstanten ( $a = 3.61 \text{ \AA}$ ) auf ferromagnetische Oberflächenlagen hin (*Fernando 1988*). Die Expansion des ersten Interlagenabstandes ist ungewöhnlich für Übergangsmetalloberflächen. Im allgemeinen wird eine Kontraktion beobachtet (*Davis 1992*). Da die Filme in diesem Bedeckungsbereich frei von Verspannungen sind, ist die Expansion nicht auf Gitterverzerrungen

zurückzuführen. Möglicherweise ist die Vergrößerung des Interlagenabstandes durch den an der Oberfläche in Erscheinung tretenden Ferromagnetismus getrieben (*Fernando 1988*). Ursache und Wirkung lassen sich in diesem Fall nicht unterscheiden. Ferromagnetismus und Ausdehnung des Gitters sind aber in jedem Fall eng miteinander verknüpft.

*Glatzel et al. (1992)* konnten mit inverser Photoemission am Beispiel von 8 ML Fe/Cu(001) zeigen, daß die für fcc-Eisen charakteristische Volumenbandstruktur in diesem Bedeckungsbereich vollständig entwickelt, und der Einfluß des Substrates vernachlässigbar ist. Streng genommen sind diese Filme aus elektronischer und magnetischer Sicht nicht mehr ultradünn, abgesehen von Oberflächeneffekten, sondern geben vielmehr Volumeneigenschaften von fcc-Eisen wieder. Nach den theoretischen Vorhersagen sind bei den vorliegenden Gitterkonstanten der antiferromagnetische und der unmagnetische Zustand in erster Näherung energetisch entartet (*Moruzzi 1989*). Leider kann die mit SPAPS gemessene Spinasymmetrie keinen direkten Beitrag zur Unterscheidung des un- bzw. des antiferromagnetischen Zustandes leisten, und es bleibt die Frage nach dem Grundzustand im Inneren der fcc-Filme noch zu beantworten.

Neueste Mößbauer-Experimente an 7 ML Fe/Cu(001) weisen auf eine ferromagnetische Oberfläche und unterhalb von 50 K auf eine antiferromagnetische Ordnung im Film hin (*Schatz 1994*). Letzteres ist in Einklang mit Mößbauer-Ergebnissen von *Macedo et al. (1988)*, die in 10 ML dicken Filmen bei 295 K Paramagnetismus detektieren, während Messungen bei 29 K auf einen antiferromagnetischen Grundzustand schließen lassen. Allerdings wurden die Filme in dieser Studie bei einer Substrattemperatur von 473 K präpariert, bei der verstärkte Cu-Diffusion an die Filmoberfläche auftritt.

Andere Experimente aber führen zu sehr widersprüchlichen Ergebnissen. *Stampanoni (1989)* findet über den gesamten Bedeckungsbereich bis 20 ML Ferromagnetismus, während *Bader und Moog (1987)* von unmagnetischem Verhalten berichten. Es ist jedoch sehr schwierig, physikalische Schlüsse vor allem aus früheren Studien zu ziehen, da die Präparationsbedingungen stark voneinander abweichen und oft die Bedeckungseichungen zu unsicher sind, um die Ergebnisse direkt mit neueren Untersuchungen zu vergleichen. Man war sich nur unzulänglich der komplizierten Prozesse während des Filmwachstums und der schwachen Temperaturstabilität der Schichten bewußt.

Das Modell der ferromagnetischen Monolage auf nicht-ferromagnetischem fcc-Eisen kann erklären, weshalb bis zu einer Schichtdicke von 10 ML eine senkrechte Magnetisierung möglich ist. Bei solch dicken Filmen sollte die Formanisotropie auf jeden Fall gegen die magneto-kristalline Anisotropie gewinnen und die Magnetisierung in die Ebene zwingen. Wenn jedoch nur die Oberfläche ferromagnetisch ist, so nimmt die Entmagnetisierungsenergie nicht mit der Schichtdicke zu, sondern bleibt konstant. Erst wenn der Phasenübergang zu bcc-Eisen bei etwa 10 ML stattfindet, und die Filme wieder mehr oder weniger homogen magnetisch sind, klappt die Magnetisierung in die Ebene. Man darf aus der zufälligen Korrelation zwischen dem strukturellen Phasenübergang von fcc nach bcc und der Änderung der Magnetisierungsrichtung aber auf keinen Fall schließen, daß fcc-Fe stets eine senkrechte und bcc-Fe eine parallele Anisotropie besitzen. Als Ursache ist vielmehr die Diskrepanz zwischen magnetischer und physischer Dicke der Schichten anzusehen.

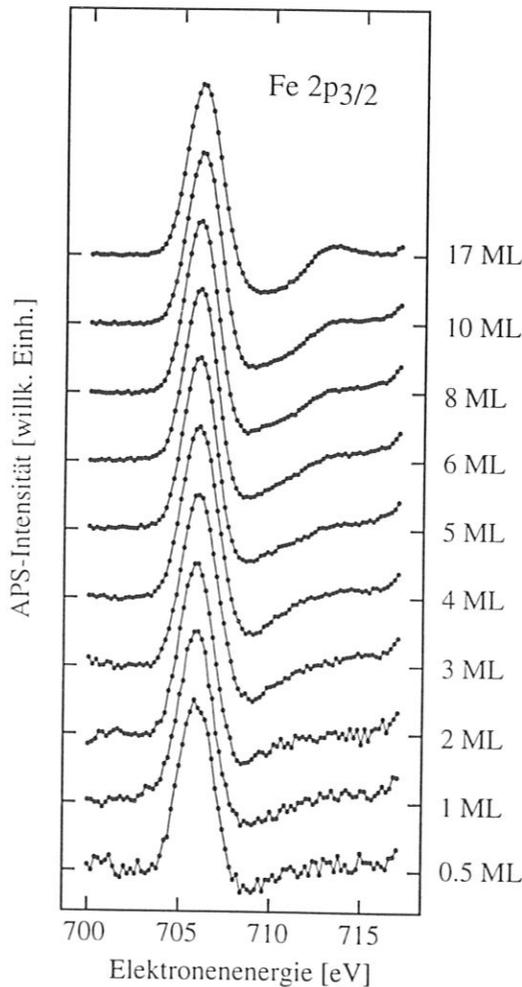
Die verglichen mit 2 und 2.5 ML reduzierten Curie-Temperaturen lassen sich ebenfalls mit einer magnetisch-aktiven Oberfläche auf unmagnetischem Eisen in Einklang bringen. Die Curie-Temperatur skaliert in ultradünnen Schichten erfahrungsgemäß mit der magnetischen Dicke. Auch ist die Temperaturabhängigkeit der Spinasymmetrie im Bereich zwischen 5 und 10 ML grundsätzlich anderer Natur als dies bei den dünneren Schichten der Fall ist. Ein linearer Verlauf der Magnetisierung war in der Vergangenheit ein häufig beobachtetes Phänomen in dünnen Filmen und an Oberflächen (*Gradmann 1974, Bayreuther 1983, Gradmann 1985, Qiu 1989, Huang 1993*). Insbesondere wurde, wie auch in unseren Messungen, eine lineare Temperaturabhängigkeit mit einer Sättigung bei tiefen Temperaturen an den Systemen Fe/Cu(001) und Fe/Ag(001) gefunden (*Pescia 1987, Stampanoni 1987, Stampanoni 1989*). Nach Überlegungen von *Bayreuther (1983)* und *Qiu et al. (1989)* führen superparamagnetische Inseln und laterale Inhomogenitäten zu einem linearen Abfall von  $M(T)$ . *Huang et al. (1993)* führen die starke lineare Abnahme des Kerr-Signales in ultradünnen Co-Filmen ebenfalls auf Superparamagnetismus zurück. Anhand dieser Deutungen stellen wir folgende Vermutung auf, um die lineare Abhängigkeit in den Eisenschichten zu erklären: Die ferromagnetische Eisenoberfläche zerfällt in superparamagnetische Domänen, die nur schwach oder gar nicht austausch-gekoppelt sind. Ein wesentliches Indiz für diese Hypothese ist die Beobachtung, daß die Magnetisierungskurve nicht reversibel durchlaufen werden kann. Wird die Temperatur noch vor Erreichen von  $T_C$  wieder erniedrigt, ist keine Zunahme der Spinasymmetrie festzustellen. Erst der erneute Magnetisierungsprozeß in einem äußeren Feld

ermöglicht die Rückkehr zum Ausgangszustand. Über die genauen Hintergründe für die Ausbildung superparamagnetischer Inseln kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Strukturelle Störungen und Diskontinuitäten könnten den Zerfall bewirken. Charakteristisch für Filme zwischen 5 und 10 ML ist eine (2x1)-Rekonstruktion der Filmoberfläche, die bei tiefen Temperaturen eine langreichweitige Ordnung zeigt. Bei Raumtemperatur hingegen ist die Rekonstruktion nur lokal ausgebildet. Das superparamagnetische Verhalten könnte durch das Verschwinden der langreichweitigen Ordnung der Rekonstruktion bei Temperaturerhöhung verursacht werden. Zur Prüfung dieser Erklärungsansätze wären Untersuchungen mit Methoden hoher Ortsauflösung geeignet. Spinpolarisierte Rasterelektronenmikroskopie sollte in der Lage sein, die Ausbildung der superparamagnetischen Domänenstruktur sichtbar zu machen, falls diese existiert.

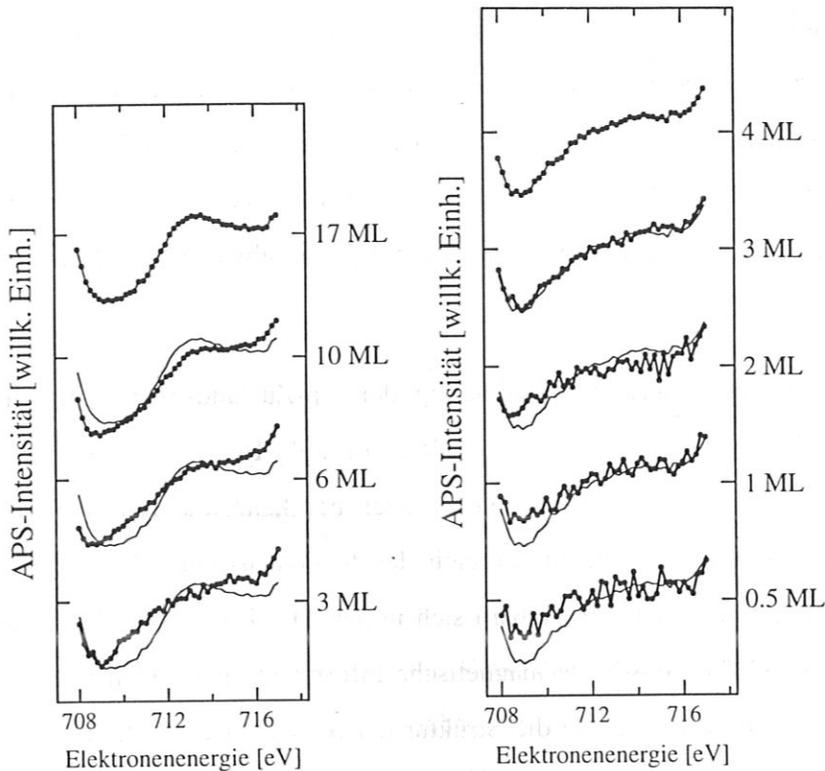
## 5.2 Spinintegrierte Spektroskopie

APS spektroskopiert die unbesetzte elektronische Zustandsdichte. Die elektronische Struktur eines Festkörpers ist eng mit seiner geometrischen verknüpft. Ultradünne Eisen-schichten auf Cu(001) besitzen als Funktion der Bedeckung eine reiche Vielfalt an morphologischen und strukturellen Phasen. Lassen sich diese im APS-Signal wiederfinden?

In Abb. 52 sind die spinintegrierten Spektren (d. h. Majoritäts- und Minoritätsintensität wurden aufaddiert) des Fe  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus für Filme aus allen Wachstumsbereichen dargestellt. Der Leser möge sich zunächst nur auf den hochenergetischen Teil der APS-Linie ab 709 eV konzentrieren. In diesem Abschnitt werden die unbesetzten s-p-Zustände spektroskopiert, die empfindlich auf die geometrische Anordnung der Atome reagieren sollten. Das Spektrum des 17 ML Filmes (bei dieser Bedeckung liegen die Schichten in bcc-Domänen vor) zeigt ein lokales Intensitätsmaximum knapp oberhalb von 713 eV, das durch die Strukturen in



**Abb. 52:** Spinintegrierte APS-Spektren des Fe  $2p_{3/2}$ -Niveaus für eine Vielzahl von Schichtdicken. Im hochenergetischen Teil des APS-Signales treten bedeckungsabhängig Veränderungen der Linienform auf.



**Abb. 53:** Hochenergetischer Teil der spinintegrierten APS-Linie. In (a) ist das Signal des 17 ML Filmes jeweils zum Vergleich eingezeichnet. (b) Auch zwischen 0 und 4 ML findet man signifikante Unterschiede in der Linienform; zum Vergleich ist als durchgezogene Linie das APS-Spektrum von 4 ML Fe/Cu(001) eingezeichnet.

der s-p Zustandsdichte etwa 7.5 eV oberhalb des Fermi-Niveaus verursacht wird (vgl. Kap. 4.4, Abb. 37). Dieses Spektrum ist charakteristisch für bcc-Eisen (Vonbank 1992). Bei Bedeckungen kleiner als 10 ML findet man ein vom Spektrum des 17 ML Filmes abweichendes Verhalten. Das lokale Maximum bei 713 eV ist viel schwächer ausgeprägt und verschwindet schließlich völlig unterhalb von 5 ML. Weiterhin erkennt man deutliche Unterschiede in der Krümmung der Linie zwischen 709 und 713 eV. Anhand der Linienform läßt sich die Spektralfolge genau in die Schichtdickenbereiche einteilen, die sich in den strukturellen und magnetischen Untersuchungen durch charakteristische Eigenschaften auszeichnen.

Um die subtilen Unterschiede in der Linienform zu verdeutlichen, ist in Abb. 53a der relevante Teil der Linie ohne den übermächtigen d-Band-Peak für je einen Vertreter der einzelnen Wachstumsabschnitte dargestellt. Das 17 ML-Spektrum von bcc-Fe ist zum Vergleich jeweils als durchgezogene Linie ebenfalls eingezeichnet. Die Unterschiede sind von subtiler

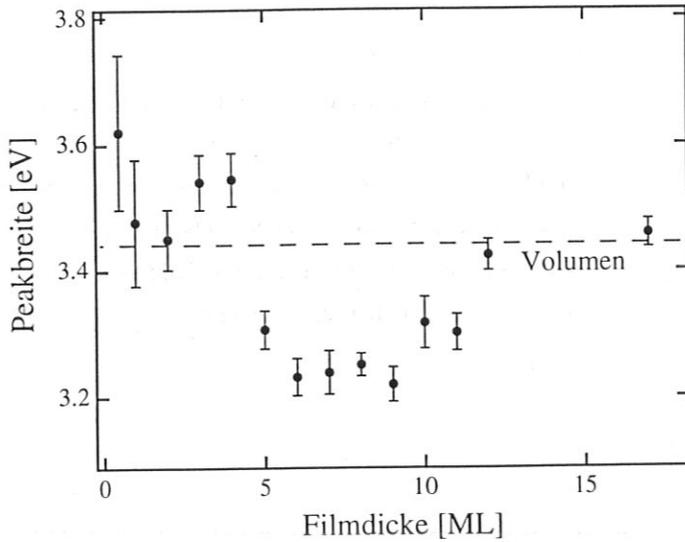
Natur, aber statistisch signifikant. Bei genauer Betrachtung der Linienform zwischen 0 und 4 ML sind zusätzlich feine Unterscheidungsmerkmale zu sehen, die eine weitere strukturelle Unterteilung zulassen (Abb. 53b). Die eingezeichneten Linien stellen das APS-Spektrum des 4 ML Filmes dar. 0.5 und 1 ML bzw. 3 und 4 ML besitzen paarweise sehr ähnliche Strukturen, während der 2 ML Film eine von beiden Paaren etwas abweichende Linienform zeigt. Als Ergebnis wollen wir festhalten:

Die bedeckungsabhängige Entwicklung der s-p-Zustandsdichte gibt die zahlreichen geometrischen Phasen von Fe/Cu(001) wieder. Die APS-Linie dient als Fingerabdruck der Kristallstruktur. Der Phasenübergang von fcc nach bcc kann klar mit APS verfolgt werden. Selbst die subtilen Unterschiede im Bereich des fcc-Wachstums, die mit hochauflösenden LEED-Analysen gefunden wurden, äußern sich in der APS-Linie. Nachdem über die Spinaufspaltung der d-Band-Zustandsdichte magnetische Information gewonnen wurde, läßt sich über die Spektroskopie der s-p-Zustände die Struktur der Schichten charakterisieren. SPAPS bietet die vielversprechende Möglichkeit, strukturelle und magnetische Eigenschaften mit ein und derselben Messung zu korrelieren. Natürlich ist es nicht möglich die genaue Anordnung der Atome quantitativ aus den Spektren zu bestimmen; der Fingerabdruck gibt einem jedoch stets Auskunft darüber, in welchem Wachstumsbereich man sich befindet. Die Experimente bestätigen in systematischer Weise die enge Verknüpfung von Struktur und Magnetismus. Charakteristische Änderungen im APS-Signal sind immer bei den Schichtdicken zu finden, die drastische Entwicklungen in den magnetischen Eigenschaften aufweisen.

Aber nicht nur die "Satellitenstrukturen", sondern auch der viel intensitätsstärkere d-Band-Peak zeigt spinintegriert eine charakteristische Abhängigkeit von der Bedeckung. In Abb. 54 ist die Breite des d-Band-Signales als Funktion der Schichtdicke aufgetragen<sup>3</sup>. Zwischen 0 und 4 ML ist die Breite des Signals um mehr als 250 meV größer als zwischen 5 und 9 ML. Bei größeren Schichtdicken nimmt die Peakbreite wieder zu. Hervorzuheben ist, daß die signifikanten Änderungen wieder mit den strukturellen und magnetischen Entwicklungen zusammenfallen. Zum wiederholten Male wird deren enge Korrelation demonstriert. Aufgrund der hohen Lokalisierung der d-Elektronen können strukturelle Einflüsse die d-Bänder

---

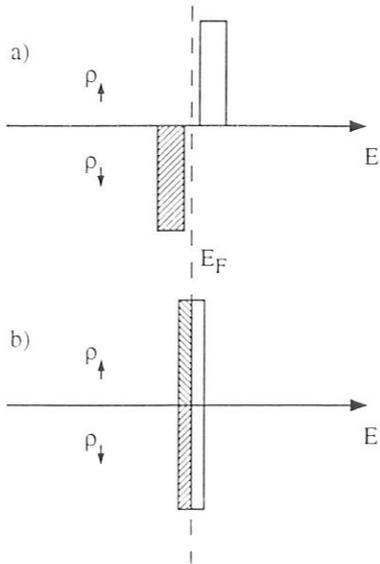
<sup>3</sup> Um der Asymmetrie des Peakes Rechnung zu tragen, wurde zur Bestimmung der Breite folgendes Verfahren angewendet: An beide Flanken einschließlich des Maximums wurde jeweils eine Gaußfunktion angepaßt und daraus die Wendetangente berechnet. Die energetische Differenz der beiden Schnittpunkte mit der Nulllinie wurde als Maß für die Peakbreite verwendet.



**Abb. 54:** Breite des spinintegrierten d-Band-Signales der Fe  $2p_{3/2}$ -APS-Linie in Abhängigkeit der Schichtdicke.

direkt nur wenig beeinflussen. Wie läßt sich die Verschmälerung des APS-Peakes im Bedeckungsbereich II qualitativ verstehen? Die Ursache ist vermutlich im Magnetismus zu suchen. Die Schichten sind im Innern des Filmes, wo der Hauptanteil des APS-Signales ( $\approx 70\%$ ) herührt, paramagnetisch. Der Übergang von Ferro- zu Paramagnetismus bedeutet im Stoner-Bild, daß die energetische Aufspaltung von Majoritäts- bzw. Minoritäts-DOS verschwindet. Spinintegriert führt dies verglichen mit dem ferromagnetischen Zustand zu einer Verringerung der Breite der d-Band-DOS, was sich in der APS-Peakbreite äußert. Dies ist schematisch in Abb. 55 dargestellt. Das Zusammenlaufen der Zustandsdichten führt aber auch zu einer Erhöhung der Anzahl der Zustände im d-Band oberhalb  $E_F$  und müßte als Intensitätserhöhung des APS-Signales sichtbar sein.

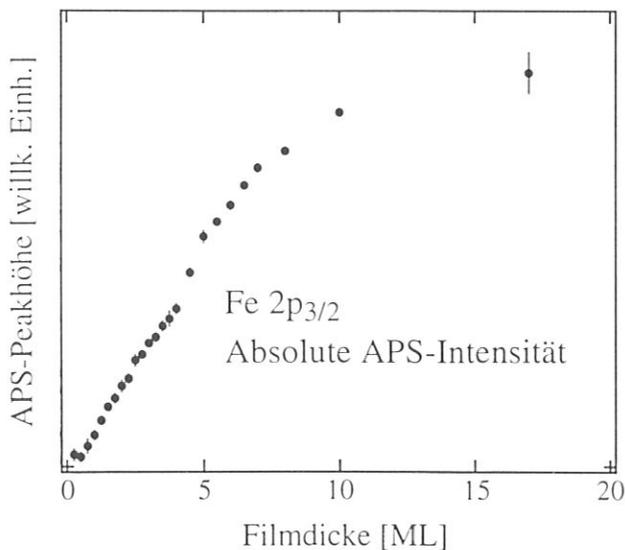
Um dies zu überprüfen wurde die absolute Intensität bei 706 eV als Funktion der Schichtdicke gemessen (Abb. 56). Dabei wurde streng auf die Konstanz des Quellenstromes und der Transmission der Elektronenoptik geachtet. Dies ist wichtig, da wegen des extrem schwachen APS-Signales von Kupfer aus Zeitgründen nicht wie bei Auger-Spektroskopie das normierte  $Fe/(Fe+Cu)$ -Verhältnis aufgezeichnet werden kann, das unabhängig vom Primärstrom und den Detektionsgeometrien ist. Das Signal steigt bis zu einer Bedeckung von etwa 2 ML linear an und zeigt an dieser Stelle einen schwachen Knick. Zwischen 4 und 5 ML verzeichnet man einen Intensitätssprung, der in unserem einfachen Modell beim Übergang vom ferro- in den paramagnetischen Zustand vorausgesagt wurde. Bei weiterer Erhöhung der Filmdicke strebt das Signal schließlich seinem Sättigungswert zu. Simulationen der absoluten



**Abb. 55:** Schematische Darstellung der Verschmälerung der Zustandsdichte des d-Bandes beim Übergang von Ferro- (a) zu Paramagnetismus (b) im Stoner-Modell. Schattiert (weiß): Besetzte (unbesetzte) Zustände. Verknüpft mit der Verringerung der Breite ist eine Erhöhung der Gesamtzustandsdichte  $\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ .

APS-Intensität im Rahmen des Stoner-Modells ergeben unter Verwendung von bcc-Fe Zustandsdichten eine Signalerhöhung bei Annäherung an  $T_C$  (hier verschwindet im Stoner-Modell die Aufspaltung) und sind qualitativ in Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten an Fe-Volumenproben (Vonbank 1992).

Die angeführte Interpretation sei jedoch nur als Versuch gewertet, die gefundenen Effekte zu erklären. Zum einen ist das Verhalten der elektronischen Struktur beim Übergang von Ferromagnetismus zu Paramagnetismus noch nicht einmal für den Bandmagneten bcc-Eisen eindeutig geklärt (vgl. Kap. 4.1). Es ist zu bezweifeln, ob das Stoner-Modell überhaupt anwendbar ist. Zum anderen stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit der Verhältnisse



**Abb. 56:** Absolute Peakhöhe des d-Band-Signales als Funktion der Filmdicke.

von bcc- auf fcc-Eisen. Voraussetzung für eine zuverlässige Interpretation der gezeigten Daten ist die Bestimmung der ferromagnetischen sowie paramagnetischen Zustandsdichten von fcc-Eisen. Anschließend sind die APS-Spektren zu simulieren und mit dem Experiment zu vergleichen.

Im Rahmen unseres einfachen Modells bleibt noch die Frage zu beantworten, weshalb 0.5 und 1 ML Fe/Cu(001) eine hohe APS-Peakbreite besitzen, obwohl die Spinasymmetrie bei diesen Filmen vollständig verschwindet. Dieser Widerspruch hebt sich auf, wenn man sich an das Phänomen des Superparamagnetismus erinnert (vgl. Kap. 5.1.5). Dieses ist gerade dadurch gekennzeichnet, daß lokal (z. B. in Inseln) die ferromagnetische Ordnung, und damit verknüpft die energetische Aufspaltung der Bänder erhalten bleibt. Die Breite des führenden d-Band Signals ändert sich nicht. Zwischen den Inseln gibt es aber keine einheitliche Orientierung des magnetischen Momentes und die Gesamtmagnetisierung, die mit spinpolarisierter Auftretspotential-Spektroskopie zugänglich ist, verschwindet. Das Auftreten von Superparamagnetismus in den dünnsten Filmen überrascht keineswegs, wenn man sich die Morphologie vor Augen hält. Bei Schichten kleiner als 2 ML ist das Wachstum stark von Inselbildung und Cu-Diffusion dominiert. Eiseninseln werden sogar in das Substrat eingebettet.

Kehren wir nochmals zu der APS-Aufdampfkurve in Abb. 56 zurück. In Kapitel 3.2.4 wurde erwähnt, daß in den Auger-Aufdampfkurven charakteristische Knickpunkte bei nominellen Bedeckungen von 2 bzw. 4 ML beobachtet werden (*Glatzel 1991*). Dies wurde mit einem Doppellagenwachstum interpretiert. Während STM- und LEIS-Untersuchungen mit der Ausbildung einer einzigen Doppellage auf dem Substrat verträglich sind, gibt es keine Hinweise für das Wachstum weiterer Doppellagen. Wie kommt aber dennoch der zweite signifikante Knick in der Auger-Aufdampfkurve zustande? Wie APS könnte auch AES auf Veränderungen der elektronischen Struktur reagieren. Vielleicht hat der Knick in den AES-Kurven bei 4 ML ähnliche Ursachen wie der Intensitätssprung im APS-Signal.

Schließlich ist in Abb. 57 die Schwellenenergie des  $2p_{3/2}$ -Niveaus von Fe als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Die zur Anregung der Rumpfelektronen notwendige Primärenergie nimmt monoton mit der Bedeckung zu und sättigt oberhalb von 10 ML. Die Einsatzschwelle des APS-Prozesses ist direkt mit der Energiedifferenz zwischen Rumpf- und Fermi-niveau verknüpft. Die temperaturabhängige Verschmierung des Fermi-niveaus braucht nicht berücksichtigt zu werden, da alle Messungen bei 140 K stattfanden. Das Phänomen der

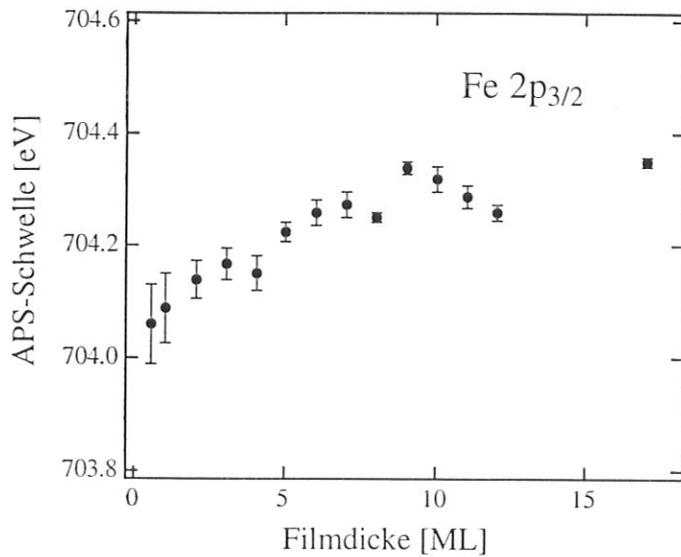


Abb. 57: Schwellenenergie der Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie als Funktion der Schichtdicke.

Rumpfniveaushiftung ist aus XPS<sup>4</sup>-Messungen wohlbekannt. Es handelt sich hierbei um einen Oberflächeneffekt. Wegen der verringerten Koordination der Atome an der Oberfläche ändert sich das elektrostatische Potential auch in inneren Schalen, was eine Verschiebung der Bindungsenergie zur Folge hat (*Eastman 1982*). Diese Oberflächen-Rumpfniveaushiftung (Engl. Surface Core Level Shift: SCLS) kann zwischen 50 meV und 1 eV betragen. Im allgemeinen ist die SCLS groß für Übergangsmetalle und klein für Metalle mit s-p-Valenzbändern wie Al. Das Vorzeichen wird vom Füllgrad der Valenzbänder bestimmt. Ist das Band des Volumenmaterials weniger (mehr) als halb gefüllt, ist die Verschiebung negativ (positiv). Für eine negative SCLS nimmt die Bindungsenergie zu. Experimente an Übergangsmetallen zeigten, daß der Betrag der SCLS grob proportional zur Abweichung vom halb gefüllten Band ist (*Zangwill 1988*).

Bei Eisen ist das d-Band mehr als halb gefüllt. Demzufolge sollten sich die Bindungsenergien an der Oberfläche zu kleineren Werten verschieben. Dies wird auch in den APS-Messungen beobachtet. Bei den dünnsten Filmen ist das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen am größten. Deshalb macht sich hier die SCLS am stärksten bemerkbar. Da die Eindringtiefe des Elektronenstrahles mehrere Atomlagen beträgt, nimmt der Beitrag der Oberfläche zum Gesamtsignal mit zunehmender Schichtdicke ab und bleibt konstant, wenn diese die Informationstiefe übersteigt. Anhand der APS-Einsatzschwellen von 0.5 und 17 ML können wir die Verschiebung zu etwa 250 meV abschätzen.

<sup>4</sup> XPS: Abkürzung für Engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy

## Kapitel 6

### Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die geometrischen und magnetischen Eigenschaften ultradünner Eisenfilme auf Cu(001) umfassend zu charakterisieren. Als Untersuchungsmethoden dienten niederenergetische Ionenstreuung, Beugung mittelergetischer Elektronen und spinpolarisierte sowie konventionelle Auftrittspotential-Spektroskopie.

Für die Präparation der Schichten bei Raumtemperatur ergeben sich als Funktion der Bedeckung mehrere morphologische und strukturelle Phasen. In Verbindung mit Entwicklungen der geometrischen Anordnung der Filmatome ändern sich auch die magnetischen und elektronischen Eigenschaften.

Der Beginn des Wachstums ist von Inselbildung und der Diffusion von Substratomen geprägt. Eisen wird teilweise in die Cu(001)-Oberfläche eingebaut. Die verdrängten Cu-Atome sind als Oberflächendefekte wie Stufen- und Adatome sichtbar. Bei Bedeckungen kleiner als 2 ML wird mit spinpolarisierten APS-Messungen keine ferromagnetische Ordnung beobachtet. Die spinintegrierten Daten weisen jedoch auf ein superparamagnetisches Verhalten hin. Die einzelnen Inseln sind in diesem Fall zwar ferromagnetisch geordnet, eine Kopplung zwischen den Inseln, die zu einer einheitlichen Vorzugsrichtung des magnetischen Momentes führt, tritt aber nicht auf. Bei 2 ML wachsen die Inseln zusammen und die Ordnung der Filmoberfläche verbessert sich stark. Schichten zwischen 2 und 3 ML liegen in einem gestörten fcc-Gitter vor und zeigen eine ferromagnetische Ordnung mit senkrechter Anisotropie. Die Spinasymmetrie des APS-Signales erreicht ähnliche Werte wie in bcc-Volumenproben. 2.5 ML weisen sogar eine um etwa 12% erhöhte Asymmetrie auf, was auf ein vergrößertes magnetisches Moment schließen läßt. Die Beobachtung, daß die Oberflächennormale die leichte Richtung der Magnetisierung ist, demonstriert die Bedeutung magnetokristalliner Ober- und Grenzflächenanisotropien in ultradünnen Schichten.

Das Temperaturverhalten der Spinasymmetrie wird in diesen dünnsten ferromagnetischen Schichten gut durch das anisotrope zweidimensionale Heisenberg-Modell beschrieben. Auch hier zeigt sich der Einfluß der großen Anisotropiebeiträge. Der Verlauf der Magnetisie-

nung ist dabei durch eine kleine Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen und durch einen steilen Abfall im Bereich des Überganges in die paramagnetische Phase gekennzeichnet. Die Curie-Temperaturen sind verglichen mit dem bcc-Volumenwert stark reduziert. Die höchste Ordnungstemperatur wurde mit 330 K bei 2.5 ML Fe/Cu(001) gemessen. LEIS-Experimente zeigten, daß die Schichten erst oberhalb dieses Wertes thermisch instabil werden und Cu-Diffusion einsetzt. Das beobachtete Temperaturverhalten ist somit auf magnetische Ursachen und nicht auf irreversible morphologische bzw. strukturelle Veränderungen bei Temperaturerhöhung zurückzuführen. Dies wurde durch die Reversibilität der Spinasyymmetriekurve bestätigt.

Zwischen 5 und 10 ML findet man die "besten" fcc-Eisenfilme. Es wird ideales Monolagenwachstum beobachtet, das sich bevorzugt durch einen Stufenflußmechanismus vollzieht. Überraschenderweise ist hier die Spinasyymmetrie drastisch reduziert, die senkrechte Anisotropie wird jedoch beibehalten. Größe, Richtung und Temperaturverhalten der Magnetisierung sowie Adsorptions- und Diffusionsexperimente führen zur Vermutung, daß nur die Oberfläche der Schichten ferromagnetisch ist, während die darunterliegenden Schichten mit fcc-Volumenstruktur paramagnetisch oder antiferromagnetisch sind mit einer Néel-Temperatur unterhalb des untersuchten Temperaturbereiches ( $T > 140$  K). Hochauflösende LEED-Analysen (*Bayer 1993a*) zeigen, daß die Ausbildung der ferromagnetischen Oberflächenlage direkt korreliert ist mit einer Rekonstruktion und Relaxation der obersten Atomlage. Der erste Interlagenabstand ist verglichen mit dem Substratgitter um 5% expandiert. Die darunterliegenden Eisenlagen ordnen sich spannungsfrei mit der Gleichgewichtsgitterkonstanten von fcc-Fe an. Kubisch flächenzentriertes Eisen, das in seinem Gleichgewichtsgitter kristallisiert, ist also nicht ferromagnetisch. Die SPAPS-Messungen bestätigen Gesamtenergierechnungen, die ein un- bzw. antiferromagnetisches Verhalten im Grundzustand von fcc-Volumeneisen postulieren, während bei Expansion des fcc-Eisengitters die ferromagnetische Phase die energetisch günstigste Konfiguration darstellt. Auch die Temperaturabhängigkeit der Spinasyymmetrie weist ungewöhnliche Merkmale auf. Die Curie-Temperatur ist in diesem Schichtdickenbereich konstant und gegenüber den dünneren Filmen um ca. 50 K reduziert, was auf eine verringerte magnetische Dicke schließen läßt. Die Spinasyymmetrie zeigt zudem ein lineares Temperaturverhalten bei hohen Temperaturen und eine Sättigung bei tiefen. Der lineare Verlauf legt die Vermutung nahe, daß ein Zerfall in superparamagnetische Inseln bei Temperaturerhöhung auftritt.

Oberhalb von 10 ML findet ein struktureller Phasenübergang in die kubisch raumzentrierte Gleichgewichtsstruktur von Eisen statt. Es kommt zur Ausbildung von bcc(110)-Domänen, die sich in erster Näherung in der Pitsch-Orientierung anordnen. Diese Transformation wird vom Umklappen der Magnetisierung in die Filmebene begleitet. Die Spinasymmetrie erreicht mit zunehmender Bedeckung bald den Wert von ferromagnetischem bcc-Volumeneisen.

In unseren Untersuchungen wurde erstmals konventionelle und spinpolarisierte Auftretspotential-Spektroskopie zum Studium von Magnetismus und Struktur epitaktischer Schichten eingesetzt. Die Methode eignet sich zur "in-situ"-Korrelation beider Aspekte anhand einer einzigen Messung. Während die Spinasymmetrie des APS-Signales Aussagen über die lokale Probenmagnetisierung erlaubt, konnte die Form der APS-Linie als Fingerabdruck der Kristallstruktur verwendet werden. Aufgrund der hohen Signalstärken in ferromagnetischen Übergangsmetallen bewährt sich die Methode für diese Materialien besonders.

Insgesamt demonstrieren die Experimente die starke Abhängigkeit magnetischer Eigenschaften von morphologischen sowie strukturellen Gegebenheiten. Das System Fe/Cu(001) erweist sich als ideales Modellbeispiel sowohl für die Vielfalt epitaktischer Wachstumsprozesse als auch für den engen Zusammenhang zwischen magnetischen und strukturkorrelierten Effekten. Je nach Bedeckung und Präparationsbedingungen lassen sich aus ein und derselben Materialkombination Proben mit völlig unterschiedlichen Merkmalen herstellen. Fe/Cu(001) ist nur ein Beispiel der zahlreichen epitaktischen Systeme, die die Stabilisierung magnetischer Schichten erlaubt. Man befindet sich in einem noch jungen aber extrem lohnenden Forschungsgebiet, das noch lange nicht ausgeschöpft ist.

Nachdem mit SPAPS der Magnetismus von Fe/Cu(001) über die Messung der lokalen unbesetzten Zustandsdichten der 3d-Bänder untersucht wurde, ist in zukünftigen Experimenten die Charakterisierung der unbesetzten elektronischen Struktur der Schichten mit spinpolarisierter inverser Photoemission (SPIPE) geplant. Im Gegensatz zu der k-Raum-integrierenden Methode SPAPS kann mit SPIPE die Bandstruktur für beide Spinrichtungen mit Auflösung im reziproken Raum vermessen werden. Vorarbeiten wurden bereits von *Glatzel et al. (1992)* mit konventioneller inverser Photoemission durchgeführt. Die Methode bietet den Vorteil, daß

sowohl elektronische Oberflächen- als auch Volumenzustände der experimentellen Untersuchung zugänglich sind. Hieraus ergibt sich ein weiterer Test für das Modell der ferromagnetischen Monolage auf nicht-ferromagnetischem fcc-Volumeneisen. Trifft diese Hypothese zu, ist zu erwarten, daß die Oberflächenzustände eine energetische Aufspaltung für die beiden Spinrichtungen zeigen, während die Volumenzustände keine Aufspaltung aufweisen sollten.

## Literaturverzeichnis

- Abu-Joudeh, M. A., B. M. Davis und P. A. Montano, Surf. Sci. **171**, 331 (1986).
- Allan, C. A. T., Phys. Rev. B **1**, 352 (1970).
- Allenspach, R. und A. Bischof, Phys. Rev. Lett. **69**, 3385 (1992).
- Aono, M., Nucl. Instrum. Methods **B 2**, 374 (1984).
- Argile, C. und G. E. Rhead, Surf. Sci. Rep. **10**, 277 (1989).
- Arnott, M., E. M. McCash und W. Allison, Surf. Sci. **269/270**, 724 (1992).
- Bader, S. D. und E. R. Moog, J. Appl. Phys. **61**, 3729 (1987).
- Baibich, M. N., J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich und J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- Bain, E. C., Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs. **70**, 25 (1924).
- Ballentine, C. A., R. L. Fink, J. Araya-Pochet und J. L. Erskine, Appl. Phys. A **49**, 459 (1989).
- Bander, M. und D. L. Mills, Phys. Rev. B **38**, 12015 (1988).
- Bauer, E., Appl. Surf. Sci. **11/12**, 479 (1982).
- Bauer, E., Zeitschrift für Kristallographie **110**, 372 (1958).
- Bayer, P., S Müller, P. Schmailzl und K. Heinz, Phys. Rev. B **48**, 17611 (1993a).
- Bayer, P., 3rd Workshop on "Alloy surfaces and thin metallic film", Le Sappey en Chartreuse, Frankreich (1993b).
- Bayer, P., Universität Erlangen, persönliche Mitteilung (1994).
- Bayreuther, G., J. Magn. Magn. Mater. **38**, 273 (1983).
- Blügel, S., Phys. Rev. Lett. **68**, 851 (1992).
- Brodde, A. und H. Neddermayer, Surf. Sci. **287/288**, 988 (1993).
- Bruinsma, R. und A. Zangwill, J. Physique **47**, 2055 (1986).
- Bruno, P. und J.-P. Renard, Appl. Phys. A **49**, 499 (1989).
- Butrymowicz, D. B., J. R. Manning und M. E. Read, J. Phys. Chem. Ref. Data **2**, 643 (1973).
- Butrymowicz, D. B., J. R. Manning und M. E. Read, J. Phys. Ref. Data **5**, 103 (1976).
- Campagna, M., 17. IFF-Ferienkurs Jülich, "Dünne Schichten und Schichtsysteme", S. 611 (1986).
- Capellmann, H., J. Phys. F **4**, 1466 (1974).
- Carcia, P. F., W. B. Zeper, H. W. van Kesteren, B. A. J. Jacobs und J. H. M. Spruit, J. Magn. Soc. Jpn. **15**, 151 (1991).

- Chambers, S. A., T. J. Wagener und J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **36**, 8992 (1987).
- Chambliss, D. D., K. E. Johnson, R. J. Wilson und S. Chiang, *J. Magn. Magn. Mater.* **121**, 1 (1993).
- Chambliss, D. D., R. J. Wilson und S. Chiang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 1993 (1992).
- Clarke, A., P. J. Rous, M. Arnott, G. Jennings und R. F. Willis, *Surf. Sci.* **192**, L843 (1987).
- Cohen, P. I. et al., *Surf. Sci.* **216**, 222 (1989).
- Cohen, P. I., P. R. Pukite, J. M. Van Hove und C. S. Lent, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 1251 (1986).
- Continentino, M. A. und E. V. Lins de Mello, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 3131 (1990).
- Darici, Y., J. Marcano, H. Min und P. A. Montano, *Surf. Sci.* **217**, 521 (1989).
- Daum, W., Dissertation RWTH Aachen (1988).
- Davis, H. L. und J. R. Noonan, *Surf. Sci.* **126**, 245 (1983).
- Davis, H. L., J. B. Hannon, K. B. Ray und E. W. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2632 (1992).
- De Miguel, J. J., A. Cebollada, J. M. Gallego, S. Ferrer, R. Mirunda, C. M. Schneider, P. Bressler, J. Garbe, K. Bethke und J. Kirschner, *Surf. Sci.* **211/212**, 732 (1989).
- Den Daas, H., O. L. J. Gijzeman und J. W. Geus, *Surf. Sci.* **285**, 15 (1993).
- Domb, C., *J. Phys. A* **6**, 1296 (1973).
- Donath, M., *Appl. Phys. A* **49**, 351 (1989).
- Donath, M., *Surf. Sci.* **287/288**, 722 (1993).
- Donnay, J. und G. Donnay, "Crystal Data Determinative Tables", American Crystallographic Association (1963).
- Döring, W., *Z. Naturforschg.* **16a**, 1146 (1961).
- Dose, V., A. Härtl, J. Rogozik und H. Warlimont, *Solid State Commun.* **49**, 509 (1984).
- Dürr, H., Dissertation Universität Bayreuth (1990) und IPP Report 8/80.
- Dürr, W., M. Taborelli, O. Paul, R. Germar, W. Gudat, D. Pescia und M. Lundolt, *Phys. Rev. Lett* **62**, 206 (1989).
- Eastman, D. E. und F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 609 (1982).
- Egawa, C., E. M. McCash und R. F. Willis, *Surf. Sci.* **215**, L271 (1989).
- Egelhoff, W. F., Jr. und D. A. Steigerwald, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2167 (1989).
- Ertl, G. und J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985).
- Ertl, K., M. Vonbank, V. Dose und J. Noffke, *Solid State Commun.* **88**, 557 (1993).

- Falicov, L. M., D. T. Pierce, S. D. Bader, R. Gronsky, K. B. Hathaway, H. J. Hobster, D. N. Lambeth, S. S. P. Parkin, G. Prinz, M. Salamon, I. V. Schuller und R. H. Victoria, *J. Mater. Res.* **5**, 1299 (1990).
- Fauster, Th., *Vacuum* **38**, 129 (1988).
- Feibelman, P. J., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 729 (1990).
- Fernando, G. W. und B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **38**, 3016 (1988).
- Frank, F. C. und J. H. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London* **A198**, 205; 216 (1949).
- Frankenheim, M. L., *Ann. Phys.* **37**, 516 (1839).
- Freeman, A. J. und Ru-qian Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 497 (1991).
- Frenkel, J. und T. Kontorova, *Phys. Z. Sov.* **13**, 1 (1938).
- Fu, C. L., A. J. Freeman und T. Oguchi, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2700 (1985).
- Gay, J. G. und R. Richter, *J. Appl. Phys.* **61**, 3362 (1987).
- Gerkema, J. und A. R. Miedema, *Surf. Sci.* **124**, 351 (1983).
- Germar, R., W. Dürr, J. W. Krewer, D. Pescia und W. Gudat, *Appl. Phys. A* **47**, 393 (1988).
- Giber, J., R. Drube und V. Dose, *Appl. Phys. A* **52**, 167 (1991).
- Glatzel, H., Dissertation Universität Bayreuth (1991).
- Glatzel, H., R. Schneider, T. Fauster und V. Dose, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **88**, 53 (1992).
- Glatzel, H., Th. Fauster, B. M. U. Scherzer und V. Dose, *Surf. Sci.* **254**, 58, (1991).
- Goldiner, M. G., V. B. Sabozhnikov, M. Klaua und K. Meinel, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 5479 (1991).
- Gonzalez, L., R. Miranda, M. Salmerón, J. A. Vergés und F. Ynduráin, *Phys. Rev. B* **24**, 3245 (1981).
- Grabow, M. H. und G. H. Gilmer, *Surf. Sci.* **194**, 333 (1988).
- Gradmann, U., *Appl. Phys.* **3**, 161 (1974).
- Gradmann, U., M. Przybylski, H. J. Elmers und G. Liu, *Appl. Phys. A* **49**, 563 (1989).
- Gradmann, U., R. Bergholz und E. Bergter, *Thin Solid Films* **126**, 107 (1985).
- Greiner, W., L. Neise und H. Stöcker, "Thermodynamik und Statistische Mechanik", Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (1987).
- Grünberg, P., 24. IFF-Ferienkurs Jülich, "Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen", S. 28.1 (1993).
- Haase, O., *Z. Naturforschg.* **14 a**, 920 (1959).
- Harris, J. J. und B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **103**, L90 (1981).

- Hasegawa, H., *J. Phys. F* **13**, 1915 (1983).
- Heinrich, B., A. S. Arrott, J. F. Cochran, C. Liu und K. Myrtle, *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 1376 (1986).
- Heinz, K., N. Bickel, G. Besold und K. Müller, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 933 (1985).
- Henzler, M. und W. Göpel, "Oberflächenphysik des Festkörpers", Teubner, Stuttgart (1991).
- Henzler, M., in "Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces", Hrsg. P. K. Larson und P. J. Dobson, NATO ASI Series 188, Plenum Press, New York, London, (1988).
- Hong Li und B. P. Tonner, *Phys. Rev. B* **40**, 10241 (1989).
- Hong Li und B. P. Tonner, *Surf. Sci.* **237**, 141 (1990).
- Huang, F., G. J. Mankey und R. F. Willis, *Surf. Sci. Lett.* **297**, L79 (1993).
- Jesser, W. A. und J. W. Matthews, *Phil. Mag.* **15**, 1097 (1967).
- Johnson, P. D., A. Clarke, N. B. Brookes, S. L. Hulbert, B. Sinkovic und N. V. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2257 (1988).
- Kalki, K., D. D. Chambliss, K. E. Johnson, R. J. Wilson und S. Chiang, *Phys. B.* **48**, 18344 (1993).
- Kerkmann, D., D. Pescia und R. Allenspach, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 686 (1992).
- Kief, M. T. und W. F. Egelhoff, Jr., *Phys. Rev. B* **47**, 10785 (1993).
- Kirschner, J., "Polarized Electrons at Surfaces", Springer Tracts in Modern Physics, Springer Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1985).
- Kirschner, J., *Solid State Commun.* **49**, 39 (1984).
- Kisker, E., K. Schröder, W. Gudat und M. Campagna, *Phys. Rev. B* **31**, 329 (1985).
- Kittel, C., "Einführung in die Festkörperphysik", Oldenbourg, München (1988).
- Kohlhepp, J., H. J. Elmers, S. Cordes und U. Gradmann, *Phys. Rev. B* **45**, 12287 (1992).
- Kolac, U., M. Donath, K. Ertl, H. Liebl und V. Dose, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1933 (1988).
- Koon, N. C., B. T. Jonker, F. A. Volkening, J. J. Krebs und G. A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2463 (1987).
- Korenman, V., J. Murray und R. E. Prange, *Phys. Rev. B* **16**, 4032 (1977).
- Kübler, J., *Phys. Rev. Lett.* **81A**, 81 (1981).
- Landskron, H., G. Schmidt, K. Heinz, K. Müller, C. Stuhlmann, U. Beckers, M. Wuttig und H. Ibach, *Surf. Sci.* **256**, 115 (1991).
- Larsen, P. K., P. J. Dobson, J. H. Neave, B. A. Joyce, B. Bölger und J. Zhang, *Surf. Sci.* **169**, 176 (1986).

- Lee, Y. C., H. Min und P. A. Montano, Surf. Sci. **166**, 391 (1986).
- Lent, C. S. und P. I. Cohen, Surf. Sci. **139**, 121 (1984).
- Lu, S. H., J. Quinn, D. Tian und F. Jona, Surf. Sci. **209**, 364 (1989).
- Macedo, W. A. A. und W. Keune, Phys. Rev. Lett. **61**, 475 (1988).
- Magnan, H., D. Chandesris, B. Vilette, O. Heckmann und J. Lecante, Phys. Rev. Lett. **67**, 859 (1991).
- Mashkova, E. S. und V. A. Molchanov, Soviet. Phys.-Solid State **8**, 1206 (1968).
- Massalski, T. B., "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, Metals Park, OH, (1986).
- Meinel, K., M. Klaua und H. Bethge, Ultramicroscopy **20**, 261 (1986).
- Merwin, N. D. und H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- Mezey, L. Z. und J. Giber, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1569 (1982).
- Moruzzi, V. L., P. M. Marcus und J. Kübler, Phys. Rev. B **39**, 6957 (1989).
- Moruzzi, V. L., P. M. Marcus und P. C. Pattnaik, Phys. Rev. B **37**, 8003 (1988).
- Neave, J. H., B. A. Joyce, P. J. Dobson und N. Norton, Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).
- Neave, J. H., P. J. Dobson, B. A. Joyce und Jing Zhang, Appl. Phys. Lett. **47**, 100 (1985).
- Neugebauer, C. A., Phys. Rev. **116**, 1441 (1962).
- Niehus, H. und R. Spitzl, Surf. Interface Anal. **17**, 287 (1991).
- Niehus, H., Surf. Sci. **145**, 407 (1984).
- Nolting, W., W. Borgiel, V. Dose und Th. Fauster, Phys. Rev. B **40**, 5015 (1988).
- Nolting, W., G. Geipel und K. Ertl, Z. Phys. B **92**, 75 (1993).
- Nolting, W., G. Geipel und K. Ertl, Phys. Rev. B **45**, 5790 (1992).
- Nolting, W., A. Vega und Th. Fauster, to be published.
- Nolting, W., "Quantentheorie des Magnetismus", Teubner, Stuttgart (1986).
- Oen, O. S., Surf. Sci. **131**, L407 (1983).
- Oguchi, T., K. Terekura und N. Hamada, J. Phys. F **13**, 145 (1983).
- Onellion, M. F., C. L. Fu, M. A. Thompson, J. L. Erskine und A. J. Freeman, Phys. Rev. B **33**, 7322 (1986).
- Onellion, M., M. A. Thompson, J. L. Erskine, C. B. Duke und A. Paton, Surf. Sci. **179**, 219 (1987).
- Onsager, L., Phys. Rev. **65**, 117 (1944).

- Pappas, D. P., K.-P. Kämper und H. Hopster, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3179 (1990).
- Park, R. L. und J. E. Houston, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 176 (1973).
- Parkin, S. S., N. More und K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- Passek, F. und M. Donath, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1101 (1992).
- Passek, F. und M. Donath, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2122 (1993).
- Paul, O., M. Taborelli und M. Landolt, *Surf. Sci.* **211/212**, 724 (1989).
- Pearson, W. B., "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon, New York (1958).
- Peercy, P. S. et al., *J. Mater. Res.* **5**, 852 (1990).
- Pescia, D., M. Stampanoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, R. F. Willis und F. Meier, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2126 (1987).
- Pescia, D., M. Stampanoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, F. Meier, G. Jennings und R. F. Willis, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2559 (1988).
- Pierce, D. T. und F. Meier, *Phys. Rev. B* **13**, 5484 (1976).
- Pitsch, W., *Phil. Mag.* **4**, 477 (1959).
- Pindor, A. J., J. Staunton, G. M. Stocks und H. Winter, *J. Phys. F* **13**, 979 (1983).
- Pleth Nielsen, L., F. Besenbacher, I. Stensgaard und E. Lægsgaard, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 754 (1993).
- Przybylski, M. und U. Gradmann, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1152 (1987).
- Qiu, Z. Q., S. H. Mayer, C. J. Gutierrez, H. Tang und J. C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1649 (1989).
- Rao, C. N. R. und G. Ranga Rao, *Surf. Sci. Rep.* **13** (1991).
- Rau, C., *Appl. Phys.* **A49**, 579 (1989).
- Rau, C., to be published in *Progress in Surf. Sci.* (1994).
- Reisslund, J. A., "The Physics of Phonons", John Wiley & Sons, London (1973).
- Robinson, M. T. und I. M. Torrens, *Phys. Rev. B* **9**, 5008 (1974).
- Royer, L., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **51**, 7 (1928).
- Schatz, A. und W. Keune, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung Festkörperphysik, Münster* (1994).
- Schmailzl, P., K. Schmidt, P. Bayer, R. Döll und K. Heinz, eingereicht bei *Surf. Sci.* (1993).
- Schmid, A. K. und J. Kirschner, *Ultramicroscopy* **42**, 483 (1992).

- Schmid, A. K., D. Atlan, H. Itoh, B. Heinrich, T. Ichinokawa und J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **48**, 2855 (1993).
- Schmitz, P. J., W.-Y. Leung, G. W. Graham und P. A. Thiel, *Phys. Rev. B* **40**, 11477 (1989).
- Schneider, C. M., P. Bressler, P. Schuster, J. Kirschner, J. J. De Miguel und R. Mirunda, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1059 (1990).
- Siegmann, H. C., *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 8395 (1992).
- Stampanoni, M., A. Vaterlaus, M. Aeschlimann und F. Meier, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2483 (1987).
- Stampanoni, M., A. Vaterlaus, M. Aeschlimann, F. Meier und D. Pescia, *J. Appl. Phys.* **64**, 5321 (1988).
- Stampanoni, M., *Appl. Phys. A* **49**, 449 (1989).
- Stauffer, D., "Magnetism and Magnetic Materials", Proceedings of the Eighteenth Annual Conference, Hrsg. C. D. Graham und J. Rhyne, AIP Conf. Proc. No. 10, AIP, New York (1972).
- Steigerwald, D. A., I. Jacob und W. F. Egelhoff, Jr., *Surf. Sci.* **202**, 472 (1988).
- Stoner, E. C., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A154**, 656 (1936).
- Stoner, E. C., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A165**, 372 (1938).
- Stuhlmann, C., U. Beckers, M. Wuttig, H. Ibach und G. Schmidt, *Vacuum* **41**, 408 (1990).
- Taglauer, E., in "Ion Spectroscopies for Surface Analysis", Hrsg. A. W. Czunderna und D. M. Hercules, Plenum, New York (1991).
- Takahashi, T. und W. A. Bassett, *Science* **145**, 483 (1964).
- Thomassen, J., B. Feldmann und M. Wuttig, *Surf. Sci.* **264**, 406 (1992a).
- Thomassen, J., F. May, B. Feldmann, M. Wuttig und H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3831 (1992b).
- Van der Merwe, J. H., in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces V", Springer Series in Chemical Physics 35, Hrsg. R. Vanselow und R. Howe, S. 365 (1984).
- Van der Merwe, J. H., *J. Appl. Phys.* **34**, 117 (1963).
- Van der Merwe, J. H. und E. Bauer, *Phys. Rev. B* **39**, 3632 (1989).
- Van Hove, J. M., C. S. Lent, P. R. Pukite und P. I. Cohen, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1**, 741 (1983).
- Vonbank, M., Dissertation Technische Universität Wien (1992).
- Wang, Z. Q., Y. S. Li, F. Jona und P. M. Marcus, *Solid State Commun.* **61**, 623 (1987a).
- Wang, Z. Q., S. H. Lu, Y. S. Li, F. Jona und P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **35**, 9322 (1987b).

Woltersdorf, J., Appl. Surf. Sci. **11/12**, 495 (1982).

Wuttig, M. und J. Thomassen, Surf. Sci. **282**, 237 (1993a).

Wuttig, M., B. Feldmann, J. Thomassen, F. May, H. Zillgen, A. Brodde, H. Hannemann und H. Neddermayer, Surf. Sci. **291**, 14 (1993b).

Xhonneux, P. und E. Courtens, Phys. Rev. B **46**, 556 (1992).

Yang, C. N., Phys. Rev. **85**, 808 (1952)

Yi-sha Ku und S. H. Overbury, Surf. Sci. **273**, 341 (1992).

Zangwill A., "Physics at Surfaces", Cambridge University Press, Cambridge (1988).

Zangwill, A., Troisième Cycle de la Physique en Suisse Romande, EPF Lausanne (1991).

## Dank

Ein herzliches Dankeschön an alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dose für die Aufnahme in seine Gruppe und die vielseitige Förderung.

Mein besonderer Dank gilt gleichermaßen meinen Betreuern Dr. Norbert Memmel und Dr. Michael Vonbank. Beide haben maßgeblichen Anteil am Erfolg dieser Dissertation. Der freundschaftliche und motivierende Umgang hat die Arbeit an den schwierigen Experimenten wesentlich vereinfacht.

Dr. Karl Ertl sei für das sorgfältige lesen des Manuskriptes und Dr. Markus Donath für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen gedankt.

Dr. E. Taglauer und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Aufnahme in das "Kinderseminar", in dem ich viel über Oberflächenphysik aller Art lernen durfte.

Die Umbauten der UHV-Apparaturen wären ohne die vielen geschickten Hände in der technischen Abteilung nicht möglich gewesen. Stellvertretend für alle gilt mein Dank Herrn Wacker.

Frau Treske danke ich für das Erstellen zahlreicher Abbildungen.

Dank auch an Herrn Dr. W. Poschenrieder für die Benutzung seines Rechners.

Schließlich ein ganz herzliches Dankeschön an meine Lebensgefährtin Susanne Schiegerl und unseren Sohn Samuel, die beide viele Entbehrenungen während meiner Promotionszeit geduldig hinnahmen. Meine Familie war stets eine liebevolle Hilfe.