

# **Grenzflächenmorphologie von GMR- und TMR-Schichtsystemen**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

**Waldemar Babik**

aus

Oppeln

Berichter :   Universitätsprofessor Dr. T. Brückel  
                  Universitätsprofessor Dr. M. Wuttig

Tag der mündlichen Prüfung : 30. Oktober 2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



# Interface morphology of GMR and TMR multilayer systems

The interface morphology of multilayer structures which are significant for the GMR and TMR effect was investigated by x-ray reflectivity and diffuse scattering.

Besides the ex situ x-ray measurements at the Hamburg Synchrotron Laboratory experimental work regarding the sample preparation and in situ characterization as well as the development of measurement methods and data modelling technique was accomplished.

Among the developed modelling techniques the numerical calculation of the Fresnel reflectivity of laterally averaged refractive index distributions subdivided into sufficiently thin slices has to be emphasized. Applying this technique the reflectivity of overlapping interface height distributions as well as the reflectivity of monocrystals at arbitrary incidence angles can be calculated. The latter method represents an exact description of specular x-ray scattering which was employed to study the effects of roughness and relaxation of monocrystalline surfaces on the reflectivity, especially around bragg reflections. Moreover the reflectivity of the (001)-surface of the binary alloy AuCu which exhibits a temperature dependent surface induced order in the uppermost layers could be calculated.

The measuring method of twodimensional diffuse x-ray scattering from rough interfaces detected by an image plate and the corresponding modell calculation was developed. The cross section for twodimensional diffuse scattering proved to be highly sensitive to small lateral correlation lengths of the order of  $\sim 10$  Å.

The data modelling concepts of diffuse x-ray scattering from rough interfaces was extended to the case of multiple vertical correlation lengths which may arise from different growth properties of various layer materials in multilayers which as a consequence thereof leads to a different replication of interface roughness.

Co/Cu layers were grown by MBE on silicon and sapphire substrates and in situ characterization by Auger electron spectroscopy (AES) and low energy electron diffraction (LEED) was done.

For all MBE grown multilayers silicon monoxide (SiO) was used as a protection coating against oxidation and mechanical stress. An analysis of the surface structure of SiO films grown by MBE at 120°C on sapphire surfaces etched by hydrofluoric acid leads to the assumption that its growth is related to the model of random deposition with surface relaxation.

The morphology of a 50 Å thick fcc-Co(001) layer prepared at RT on a buffer system of Cu/Cr/Nb(001) upon a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) substrate was analysed before and after annealing at 175°C and 375°C employing anomalous x-ray scattering. The RMS roughness of the Co/Cu interface is about the same as for the upper Co interface ( $\sim 5$  Å) and a certain amount of vertical correlation of these interfaces is obvious from the diffuse x-ray scattering. The multilayer structure hardly changes after annealing at the aforementioned temperatures, since almost no change in the specular and diffuse x-ray scattering was observed.

Several Co/Cu/Co(001) sandwich structures with interlayer thicknesses between 10 and 60 Å were prepared on a 2000 Å thick Cu(001) buffer on Si(001) at RT. The surface

of the Cu(001) buffer has a RMS roughness of about 15 Å, a lateral correlation length of a few hundred Å and a roughness exponent about 0.7. The surface structures of thereupon grown Co/Cu/Co(001) layers replicate this morphology to a rather high extent which is evident from a strong vertical correlation following from the x-ray diffuse scattering.

X-ray reflectivity measurements were done to analyse the vertical layer structure of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe TMR multilayers whose oxide barrier was prepared by UV light assisted oxidation. Several samples with oxidation times of 1, 2, 4, 8 and 16 minutes were measured. The structural properties of the oxide layer was partly determined only with low sensitivity, i. e. large uncertainty and no correlation between the oxidation time and the morphology of the oxide layer whose thickness lies roughly between 10 and 20 Å could evidently be shown.

The architecture of a Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co sandwich structure was systematically analyzed by x-ray reflectivity of several samples with an increasing number of layers. Due to a systematic mismatch which remained between data and model calculations the results represent only rough estimates on the vertical layer structure and are in approximate agreement with the prepared layer thicknesses.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Magnetoelektronik-Schichtsysteme</b>	<b>3</b>
1.1 Zwischenschichtaustauschkopplung . . . . .	3
1.2 GMR-Effekt . . . . .	6
1.3 TMR-Effekt . . . . .	7
<b>2 Experimentelle Methoden und Einrichtungen</b>	<b>9</b>
2.1 Probenpräparation . . . . .	9
2.1.1 Molekularstrahlepitaxie (MBE) . . . . .	9
2.1.2 Temperofen . . . . .	11
2.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) . . . . .	13
2.3 Augerelektronen-Spektroskopie (AES) . . . . .	13
2.4 Röntgenmeßplätze am Synchrotron . . . . .	14
2.4.1 Der Meßplatz C1 . . . . .	14
2.4.2 Der Meßplatz B1 . . . . .	17
<b>3 Röntgenstreuung an Schichtsystemen</b>	<b>19</b>
3.1 Reflektivität von Schichtsystemen . . . . .	21
3.2 Morphologie von Grenzflächen . . . . .	30
3.2.1 Statistische Aspekte rauher Grenzflächen . . . . .	31
3.2.2 Vertikale Korrelation rauher Grenzflächen . . . . .	34
3.2.3 Dynamische Skalierung . . . . .	35
3.3 Diffuse Streuung rauher Grenzflächen . . . . .	39
3.3.1 DWBA-Formalismus . . . . .	39
3.3.2 Kinematische Näherung . . . . .	43
3.4 Experimentelle Aspekte der Streuung . . . . .	43
3.4.1 Meßverfahren für spekuläre und diffuse Streuung . . . . .	44
3.4.2 Geometrische Korrekturfaktoren . . . . .	48
3.4.3 Datenauswertung . . . . .	49
3.4.4 Datenauswertung von Au/Saphir . . . . .	52
<b>4 Zweidimensional diffuse Streuung</b>	<b>55</b>
4.1 Streugeometrie bei Flächendetektion . . . . .	56
4.2 Datenaufnahme . . . . .	58

4.3	Numerische Berechnung . . . . .	62
4.3.1	Simulation zweidimensional diffuser Streuung . . . . .	63
4.3.2	Datenauswertung . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Reflektivität eines Kristalles</b>	<b>69</b>
5.1	Entwicklung des Gittermodells . . . . .	69
5.1.1	Atomare Elektronenverteilung . . . . .	70
5.1.2	Diskretisierung der Kristallelektronendichte . . . . .	71
5.1.3	Reflektivität der Kristallelektronendichte . . . . .	72
5.1.4	Reflektivität nach der Darwin-Theorie . . . . .	75
5.1.5	Reflektivität von nichtidealen Kristalloberflächen . . . . .	77
5.2	Oberflächeninduzierte Ordnung . . . . .	82
5.2.1	Reflektivität von Oberflächenordnungsoszillationen . . . . .	83
5.2.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	86
5.2.3	Ordnungsoszillationen im Kontinuummodell . . . . .	87
5.2.4	Aspekte der numerischen Berechnung . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Siliziummonoxidfilme</b>	<b>89</b>
6.1	Präparation von SiO/Saphir . . . . .	90
6.2	Röntgenstreuung an SiO/Saphir . . . . .	91
6.3	Schlußfolgerung . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Co/Cu auf Saphir</b>	<b>99</b>
7.1	Epitaxie von Nb/Saphir . . . . .	100
7.2	Co/Cu(001) . . . . .	101
7.3	Co/Cu/Co(111) . . . . .	108
<b>8</b>	<b>Cu(001)-Filme auf Si(001)</b>	<b>113</b>
8.1	Präparation der Si(001)-Oberfläche . . . . .	113
8.2	Präparation und Analyse von Cu(001)/Si(001) . . . . .	116
8.2.1	Probe C2000 . . . . .	117
8.2.2	Proben C250 und C500 . . . . .	123
8.2.3	Aufrauen der Cu(001)-Oberfläche . . . . .	126
8.3	Cu-Deposition auf Si(001)2×1 . . . . .	129
<b>9</b>	<b>Co/Cu/Co(001) auf Si(001)</b>	<b>133</b>
9.1	Präparation von Co/Cu/Co(001) . . . . .	134
9.2	Röntgenstremessungen . . . . .	135
<b>10</b>	<b>TMR-Schichtsysteme</b>	<b>143</b>
10.1	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> . . . . .	144
10.2	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co . . . . .	147
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>151</b>
	<b>A Abkürzungen</b>	<b>155</b>

<b>B</b>	<b>Anomale Dispersion von Kobalt</b>	<b>156</b>
<b>C</b>	<b>Phasendiagramme von Cu-Legierungen</b>	<b>158</b>
C.1	Cu-Si . . . . .	158
C.2	Au-Cu . . . . .	159
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Zwischenschichtaustauschkopplung . . . . .	4
1.2	Morphologie nichtidealer Zwischenschichten und magnetische Kopplung	5
1.3	GMR-Effekt . . . . .	6
1.4	Potentialverlauf an einem Metall-Isolator-Metall Kontakt . . . . .	7
1.5	Schema einer oxidierten Al-Schicht . . . . .	8
2.1	Skizze der UHV-Aufdampfanlage . . . . .	10
2.2	MBE-Probenhalter . . . . .	11
2.3	Temperofen . . . . .	12
2.4	KLL-Augerprozeß . . . . .	14
2.5	Skizze des Meßplatzes C1 am HASYLAB . . . . .	15
2.6	Röntgenstreuakammer . . . . .	16
2.7	Miniaturversion einer Streukammer . . . . .	16
2.8	Skizze des Meßplatzes B1 am HASYLAB . . . . .	17
3.1	Oberfläche eines Mediums und Röntgendiffraktionsprofil . . . . .	21
3.2	Schema eines Vielschichtsystems . . . . .	22
3.3	Höhenverteilung und Brechungsindexverlauf . . . . .	24
3.4	Schichtschema von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	25
3.5	Reflektivität des Modellsystems Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	25
3.6	Brechungsindexverlauf und Reflektivität des Modellsystems Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	26
3.7	Reflektivität und Brechungsindexverlauf des Modellsystems Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei überlappenden Grenzflächen . . . . .	27
3.8	Grenzflächenformfaktor . . . . .	28
3.9	Korrelationsfunktion des Brechungsindexgradienten von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	29
3.10	Schema von rauher und interdiffundierter Grenzfläche . . . . .	29
3.11	Korrelationsfunktionen für verschiedene Hurstparameter und Korrelati- onslängen . . . . .	32
3.12	Höhenverläufe für verschiedene Hurstparameter und Korrelationslängen	34
3.13	Schema verschiedener Wachstumsprozesse . . . . .	36
3.14	Schema des Störpotentials rauher Grenzflächen . . . . .	40
3.15	Meßverfahren für spekuläre und diffuse Streuung . . . . .	45
3.16	Meßbereiche verschiedener Scans in der $q_x$ - $q_z$ -Ebene . . . . .	46
3.17	Simulationen diffuser Streuung . . . . .	47
3.18	Geometrische Korrekturen . . . . .	48
3.19	Gefaltete Reflektivität von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	50

3.20	Reflektivität und Schichtschema von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	53
4.1	Streugeometrie bei Flächendetektion . . . . .	56
4.2	Projektionskorrektur . . . . .	58
4.3	Prinzip der Datenaufnahme mittels Bildplatte . . . . .	59
4.4	Kleinwinkelstreuung von porösem Graphit . . . . .	60
4.5	Rohdatenbearbeitung eines zweidimensional diffusen Streubildes . . . . .	62
4.6	Simulation zweidimensional diffuser Streuung . . . . .	64
4.7	Fit der zweidimensional diffusen Streuung von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	65
4.8	Zweidimensional diffuse Streuung von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	66
4.9	Schichtschema von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	67
4.10	Korrelationsfunktionen und Höhenverläufe von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	67
4.11	STM-Bild einer Au-Oberfläche . . . . .	68
5.1	Elektronendichte eines Einkristalles . . . . .	69
5.2	Formfaktor und Elektronendichte von Cu-Atomen . . . . .	71
5.3	Lateral gemittelte Elektronendichte von Cu entlang [001] . . . . .	73
5.4	Anzahl der Atomlagen für $\epsilon_t = 10^{-2}$ . . . . .	73
5.5	Reflektivität von Cu(001) . . . . .	74
5.6	Darwin-Modell eines perfekten Kristalles . . . . .	75
5.7	Darwin Reflektivität von Cu(001) . . . . .	76
5.8	Darwin-Kurven des (002)-Braggreflexes von Cu . . . . .	77
5.9	Reflektivität rauher Oberflächen . . . . .	78
5.10	Reflektivität relaxierter Oberflächen . . . . .	79
5.11	Reflektivität ausgedehnt relaxierter Oberflächen . . . . .	80
5.12	Lagenverteilung und Gitterparameter im Relaxationsmodell . . . . .	81
5.13	Reflektivität in kinematischer Näherung . . . . .	82
5.14	Einheitszelle der geordneten und ungeordneten AuCu-Legierung . . . . .	83
5.15	Reflektivität von Ordnungoszillationen bei AuCu(001) . . . . .	85
5.16	Elektronendichte von Ordnungoszillationen bei AuCu(001) . . . . .	86
5.17	Experimentelle Reflektivität und Elektronendichte von AuCu(001) bei 480°C . . . . .	86
5.18	Simulierte Reflektivität einer flüssigen Hg-Oberfläche . . . . .	88
6.1	Schichtschema von SiO/Saphir . . . . .	90
6.2	LEED-Aufnahme der $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche und Auger-Spektrum der SiO-Filmoberfläche . . . . .	91
6.3	Reflektivität einer geätzten Saphir-Oberfläche . . . . .	92
6.4	Röntgenstreudaten und Schichtschema von Probe P1 . . . . .	93
6.5	Röntgenstreudaten der getemperten Probe P1T . . . . .	94
6.6	Röntgenstreudaten von Probe P2 . . . . .	95
6.7	Reflektivität von Probe S . . . . .	96
7.1	Epitaxie von Nb auf Saphir . . . . .	100
7.2	LEED-Bilder und Auger-Spektren von Co/Cu(001)-Schichtsystemen . . . . .	102
7.3	Reflektivität von SiO/Cr/Nb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	103

7.4	K-Absorptionskante und EXAFS von Kobalt . . . . .	105
7.5	Röntgenstreuung von SiO/Co/Cu/Cr/Nb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	106
7.6	Schichtschema mit Parametern von SiO/Co/Cu/Cr/Nb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	107
7.7	Rekonstruktion der Nb(1 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche . . . . .	108
7.8	LEED-Bilder und Auger-Spektren von Cu(111)-Oberflächen . . . . .	109
7.9	LEED-Bilder und Auger-Spektren von Co(111)- und Cu(111)-Oberflächen	110
7.10	Röntgenstreudaten von Co/Cu/Co(111) . . . . .	111
8.1	LEED-Bild und Auger-Spektrum der geätzten Si(001)-Oberfläche . . . . .	114
8.2	Reflektivität von SiO <sub>2</sub> /Si(001) . . . . .	115
8.3	Epitaxie von Cu(001) auf Si(001) . . . . .	116
8.4	LEED-Bilder der Cu(001)-Oberfläche . . . . .	117
8.5	Reflektivität und Schichtmodell von Cu/Si . . . . .	118
8.6	Brechungsindexprofil der Cu/Si-Grenzfläche . . . . .	119
8.7	Diffuse Struung von Probe C2000 . . . . .	120
8.8	Korrelationsfunktion und Grenzflächenhöhenverlauf bei Probe C2000 . . . . .	121
8.9	Profil des spekulären Reflexes bei $2\theta = 6^\circ$ . . . . .	122
8.10	Profil der (002)-Reflexe von Si und Cu . . . . .	122
8.11	Weitwinkelreflektivität . . . . .	123
8.12	Reflektivität und Schichtmodell von Probe C250 . . . . .	124
8.13	Diffuse Streuung von Probe C250 . . . . .	125
8.14	Röntgenstreuung von Probe C500 . . . . .	126
8.15	Skalierung der Parameter der Cu-Oberfläche . . . . .	128
8.16	LEED-Bilder der Si(001)2 $\times$ 1- und Cu(001)-Oberfläche . . . . .	129
8.17	Reflektivität und Schichtschema von Cu/Si(001)2 $\times$ 1 . . . . .	130
8.18	Weitwinkelreflektivität . . . . .	131
9.1	LEED-Bilder und Auger-Spektren Co/Cu/Co(001) . . . . .	134
9.2	Röntgenstreudaten und Fitkurven von Co/Cu(9 Å)/Co/Cu/Si(001) . . . . .	136
9.3	Röntgenstreudaten und Fitkurven von Co/Cu(22 Å)/Co/Cu/Si(001) . . . . .	137
9.4	Röntgenstreudaten und Fitkurven von Co/Cu(35 Å)/Co/Cu/Si(001) . . . . .	138
9.5	Röntgenstreudaten und Fitkurven von Co/Cu(60 Å)/Co/Cu/Si(001) . . . . .	139
9.6	Schichtschemas mit Fitergebnissen von Co/Cu/Co(001)-Proben mit verschiedenen Cu-Zwischenschichtdicken . . . . .	141
10.1	Reflektivität und Schichtschema eins handelsüblichen Si(001)-Substrates	144
10.2	Reflektivität und Fourierspektrum von Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> -Systemen . . . . .	145
10.3	Schichtschemas von Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> -Systemen . . . . .	147
10.4	Fourierspektren von Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co-Proben . . . . .	148
10.5	Reflektivität und Schichtschema von Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co-Proben . . . . .	149
10.6	Reflektivität und Schichtschema von Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co-Proben . . . . .	150
B.1	Anomale Dispersion von Kobalt . . . . .	157
C.1	Phasendiagramm der Legierung Cu-Si . . . . .	158
C.2	Phasendiagramm der Legierung Au-Cu . . . . .	159

# Tabellenverzeichnis

3.1	Amplituden und Wellenvektorüberträge für analytische Fortsetzungen von Wellenfunktionen . . . . .	41
4.1	Konstante Vektorkomponenten von $\vec{q}$ für verschiedene Schnitte durch das diffuse Streubild von Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	66
5.1	Fitparameter der Reflektivität von AuCu(001) bei 480°C . . . . .	87
6.1	Grenzflächenparameter von SiO/Saphir-Proben . . . . .	96
8.1	Parameter der Cu-Schicht . . . . .	127
10.1	Parameter der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schicht . . . . .	146
10.2	Dichten verschiedener Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Modifikationen . . . . .	146



# Einleitung

Dünnschichtsysteme sind sowohl in technologischer als auch in anwendungs- und grundlagenwissenschaftlicher Hinsicht von großer Bedeutung. Anders als bei den physikalischen Volumeneigenschaften von Festkörpern spielt bei dünnen Schichten die Grenzflächenbeschaffenheit eine wichtige Rolle. Die Kenntnis der Morphologie der Schichtgrenzflächen ist für die Behandlung der technologischen und wissenschaftlichen Fragestellungen daher entscheidend.

Zu den technologischen Aspekten gehört z. B. der Einfluß des Herstellungsprozesses bzw. dessen Prozeßparameter auf die Qualität und Funktionalität dünner Schichten. Die Grundlagenforschung beschäftigt sich mit den mikroskopischen Wachstumsmechanismen und Eigenschaften dünner Schichten, die Aufschluß über atomare, festkörper- und oberflächenphysikalische Fragestellungen geben.

Für die Charakterisierung der Grenzflächen von Schichtsystemen sind Meßmethoden, die auch in der Lage sind, über vergrabene Grenzflächen Aussagen zu machen, von großer Bedeutung. Die Röntgenstreuung bei kleinen Winkeln ist hierbei sehr geeignet, um die Grenzflächenmorphologie zu untersuchen und stellt in der vorliegenden Arbeit den Schwerpunkt dar. Im Gegensatz zu Methoden wie Rastertunnel-, Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie, die die Oberfläche im Realraum abbilden, liefert die Röntgenstreuung Informationen im reziproken Raum, und ist nicht auf die Untersuchung von Oberflächen eingeschränkt, sondern ermöglicht insbesondere die Charakterisierung vergrabener Grenzflächen.

In der Magnetoelektronik, einem Fachgebiet, das sich mit dem spinabhängigen Ladungstransport der Elektronen befaßt, sind Dünnschichtproben, z. B. in Form von zwei ferromagnetischen Schichten mit einer nichtferromagnetischen Zwischenschicht, seit der Entdeckung der magnetischen Zwischenschichtaustauschkopplung und, kurze Zeit darauf, des Riesenmagnetowiderstandseffektes Gegenstand intensiver Forschung.

Man kann zwei Klassen von Schichtsystemen in der Magnetoelektronik unterscheiden : GMR-Systeme, bei denen die Zwischenschicht elektrisch leitfähig ist und TMR-Systeme mit elektrisch isolierender Zwischenschicht. Magnetische Kopplungseigenschaften und spinabhängiger Ladungstransport werden durch die Grenzflächenmorphologie beeinflusst. Die Größe der Rauigkeit und die Form, in der sie an Grenzflächen vorliegt, sowie eine evtl. Interdiffusion an Grenzflächen sind daher bedeutende Strukturmerkmale.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich eingehend mit der Grenzflächenmorphologie von Magnetoelektronik-Schichtsystemen.

Im Folgenden werden Inhalt und Struktur der Arbeit näher erläutert.

Nach einer Einführung in grundlegende Begriffe der Magnetoelektronik sowie einer Bezugnahme auf Aspekte der Grenzflächenmorphologie und deren Untersuchung mittels Röntgenstreuung werden die verwendeten experimentellen Methoden und Einrichtungen beschrieben.

Die Röntgenstreuung an Schichtsystemen und die damit verbundene Entwicklung von experimentellen und analytischen Methoden stellt einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar, s. d. eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen gegeben wird. Die Entwicklung der Meßmethode zweidimensional diffuser Streuung mittels Röntgenbildplatte und die Anfertigung entsprechender, numerischer Auswertprogramme ist eine Teilaufgabe dieser Arbeit.

Eine im Rahmen dieser Arbeit erbrachte Leistung ist die Entwicklung einer Rechenmethode zur Bestimmung der Fresnel-Reflektivität von Einkristalloberflächen für beliebige Streuwinkel. Darauf aufbauend können verschiedene Phänomene der Oberflächenphysik behandelt werden, wie z. B. rauigkeits- und relaxationsabhängige Atomlagenverteilungen sowie die oberflächeninduzierte Ordnung von binären Legierungen.

Co/Cu/Co-Schichtungen gehören zu den ersten Systemen, bei denen eine Zwischenschichtaustauschkopplung und ein GMR-Effekt gefunden wurde, und stellen wegen der günstigen epitaktischen Wachstumseigenschaften ein Modellsystem dar, das in zahlreichen Arbeiten untersucht wurde. Dabei existieren wenige systematische und detaillierte Röntgenstreuuntersuchungen von Co/Cu/Co-Schichtsystemen, die in zuverlässiger Weise eine qualitative wie quantitative Charakterisierung der vertikalen und lateralen Grenzflächenmorphologie liefern und diese in Bezug zum Schichtwachstum stellen. Es war die Zielsetzung dieser Arbeit, die Konzepte der spekulären und diffusen Röntgenstreuung an die spezifischen Eigenschaften derartiger Schichtsysteme anzupassen und anhand experimenteller Daten anzuwenden. Dazu wurden verschiedene Co/Cu-Schichtsysteme nach bekannten Rezepten auf Si- und Saphir-Substraten und geeigneten Pufferschichten präpariert und mittels Röntgenstreuung untersucht. Dabei wurden auch die Eigenschaften der Pufferschichten und der Siliziummonoxid-Schutzschicht anhand geeigneter Proben untersucht.

Daran schließen sich Röntgenstremessungen an TMR-Schichtsystemen an, mit denen der Einfluß der Probenpräparation auf die Beschaffenheit der Tunnelschicht untersucht wurde.

Abschließend wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben.

# Kapitel 1

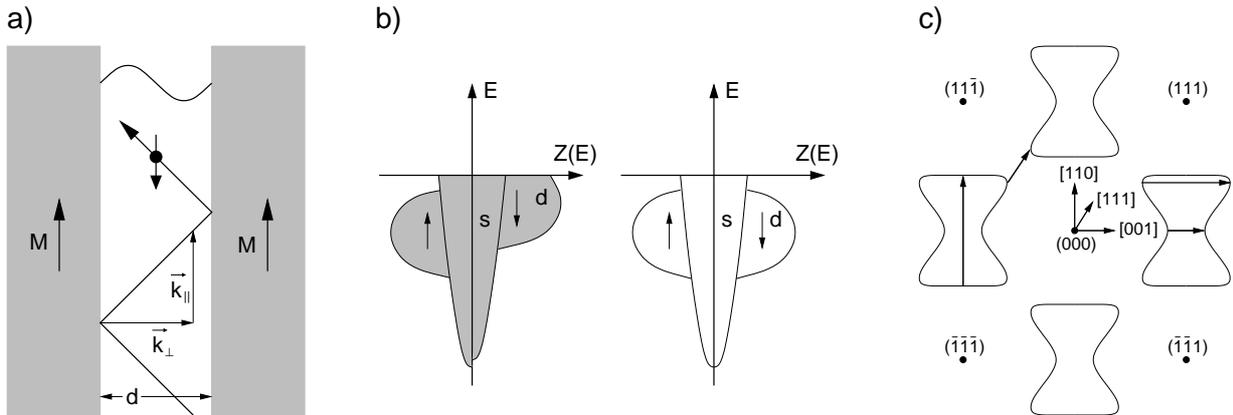
## Magnetoelektronik-Schichtsysteme

Die Entdeckung der Zwischenschichtaustauschkopplung bei Fe/Cr/Fe-Schichtungen [1] und des Riesenmagnetowiderstandes bei antiferromagnetisch gekoppelten Fe-Schichten [2] regte eine zunehmende Forschungsaktivität im Fachbereich Magnetoelektronik an. Die in der Magnetoelektronik untersuchten Schichtsysteme bestehen im Wesentlichen aus dünnen, ferromagnetischen Schichten, die durch eine nichtferromagnetische Zwischenschicht separiert sind. Sowohl der Magnetismus als auch der elektronische Ladungstransport durch die Dünnschichten sind mit der Morphologie der Grenzflächen verknüpft. Die folgenden Abschnitte geben eine kurze, einfache Beschreibung der Zwischenschichtaustauschkopplung sowie der für die Magnetoelektronik bedeutenden Widerstandseffekte GMR und TMR.

### 1.1 Zwischenschichtaustauschkopplung

Die Austauschkopplung zweier ferromagnetischer Schichten über eine nichtferromagnetische Zwischenschicht ist eine Folge der spinabhängigen Reflexion der Elektronen an den Zwischenschichtgrenzflächen und der damit verbundenen, schichtdickenabhängigen, elektronischen Zustandsdichteänderung in der Zwischenschicht [3]. Im Grenzfall großer Zwischenschichtdicken kann gezeigt werden, daß dabei die Elektronen an der Fermikante maßgeblich beteiligt sind. Der Mechanismus kann für den speziellen Fall parallel ausgerichteter, magnetischer Übergangsmetallschichten und einem Edelmetall als Zwischenschicht (s. Abb. 1.1) anhand von Plausibilitätsbetrachtungen erklärt werden. Nach Abb. 1.1 b) besetzen Majoritätselektronen an der Fermikante s-Zustände im magnetischen Material und im Zwischenschichtmaterial und haben beim Durchlaufen nur einen geringen Potentialunterschied zu überwinden. Folglich besitzen diese Elektronen eine geringe Reflexion an den Grenzflächen. Minoritätselektronen besetzen in der magnetischen Schicht d-Zustände an der Fermikante, wodurch die Transmission von s-Elektronen aus der Zwischenschicht reduziert ist. Diese Elektronen sind somit in der Zwischenschicht stärker lokalisiert.

Aufgrund der endlichen Zwischenschichtdicke ergeben sich diskrete Energieniveaus bezüglich der Bewegung senkrecht zu den Grenzflächen. Erfüllt der Betrag der Kom-



**Abb. 1.1:** Mechanismus der Zwischenschichtaustauschkopplung. a) Querschnitt einer Schichtstruktur bestehend aus einer nichtferromagnetischen Schicht zwischen zwei ferromagnetischen Schichten, b) Zustandsdichten eines ferromagnetischen Übergangsmetalle und eines Edelmetalles, c) Querschnitt durch die Fermioberfläche von Cu entlang der  $(1\bar{1}0)$ -Ebene durch den Ursprung, aus [4].

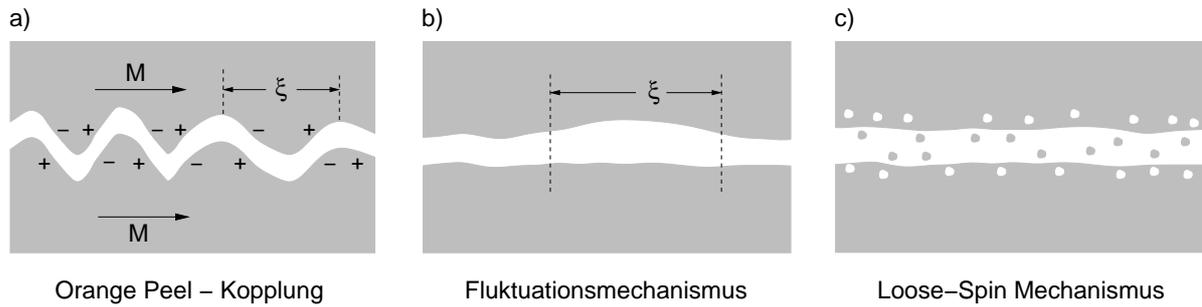
ponente  $\vec{k}_\perp$  des Wellenvektors die Bedingung

$$q_\perp := 2k_\perp = m \cdot 2\pi/d \quad , m = 0, 1, \dots \quad ,$$

so bilden sich stehende Elektronenwellen in der Zwischenschicht aus. Eine Vergrößerung der Schichtdicke bewirkt eine Absenkung der Energieniveaus. Unterschreitet ein Energieniveau die Fermikante, wird es gefüllt und die Energie des Systems vergrößert. Eine weitere Vergrößerung der Zwischenschichtdicke senkt die Energie ab, bis ein weiteres Niveau die Fermikante erreicht, wodurch die Energie wieder ansteigt. Durch die mit der Zwischenschichtdicke oszillierenden Systemenergie ergibt sich eine abwechselnde Stabilisierung und Destabilisierung der parallelen Ausrichtung der Schichten. Letztere bevorzugt eine antiparallele Ausrichtung der Schichten.

Den größten Effekt für die oszillierende Zwischenschichtaustauschkopplung haben die Wellenvektoren der Fermioberfläche, für die sich  $q_\perp$  bei einer Parallelverschiebung entlang der Grenzfläche nur wenig ändert. Diese stationären Vektoren haben die größte Zustandsdichte und bestimmen, mit welcher Periode der Schichtdicke die Kopplung oszilliert. In Abb. 1.1 c) sind die stationären Vektoren am Beispiel der Fermioberfläche von Cu dargestellt. Je nachdem, welche Gitterebene zur Grenzfläche parallel verläuft, ergeben sich aufgrund dessen unterschiedliche Schichtperiodizitäten. Für die Cu(001)-Oberfläche existieren sogar zwei stationäre Vektoren, s. d. die Kopplung zwei verschiedene Oszillationsperioden besitzt. Bei Co/Cu/Co, welches neben Fe/Cr/Fe zu den ersten Systemen gehört, bei denen eine Zwischenschichtaustauschkopplung entdeckt wurde, sind bei (001)-Orientierung Perioden von 5 Å und 11 Å, bei (111)-Orientierung 9 Å experimentell bestimmt worden [5, 6].

Die bisherigen Ausführungen zur Zwischenschichtaustauschkopplung beruhen auf der Bandstruktur und der Topologie der Fermioberfläche, welches intrinsische Systemeigenschaften sind. Daneben existieren extrinsische Effekte, die auf der Morphologie



**Abb. 1.2:** Morphologie nichtidealer Zwischenschichten und magnetische Kopplung. a) Orange Peel - Kopplung, b) Fluktuationsmechanismus, c) Loose-Spin Mechanismus.

nichtidealer Zwischenschichtgrenzflächen beruhen und eine magnetische Kopplung induzieren können. In Abb. 1.2 a) - c) sind drei Typen von Grenzflächenmorphologien gezeigt, die eine Kopplung bewirken können.

Haben die Grenzflächen eine große Rauigkeit und sind zudem vertikal stark korreliert, so entsteht eine magnetische Dipolkopplung durch die rauhe Zwischenschicht hindurch, s. Abb. 1.2 a). Aufgrund der Polaritätsverteilung wird dadurch eine parallele Ausrichtung der beiden Schichtmagnetisierungen hervorgerufen, die unter dem Namen *Orange Peel* - Kopplung bekannt ist [7].

Ist die Rauigkeit der Zwischenschichtgrenzflächen hingegen unkorreliert, kann es zu lokalen Schichtdickenfluktuationen kommen, s. Abb. 1.2 b). In diesem Zusammenhang muß auch die laterale Korrelationslänge  $\xi$  der Rauigkeit angesprochen werden, die ein Maß dafür ist, über welche Längenskalen die Schichtdicke näherungsweise gleich ist. Eine lokal unterschiedliche Schichtdicke bevorzugt eine zur Umgebung entgegengesetzte Kopplung. Ist die Korrelationslänge kleiner als die Größe magnetischer Domänen, kommt es zu einer Konkurrenzsituation zwischen der Spinsteiifigkeit aufgrund direkter Austauschwechselwirkung innerhalb der magnetischen Schichten und der Zwischenschichtaustauschkopplung. Die unter diesen Umständen energetisch günstigste Konfiguration ist eine Senkrechtstellung der Schichtmagnetisierungen, d. h. eine  $90^\circ$ -Kopplung [8].

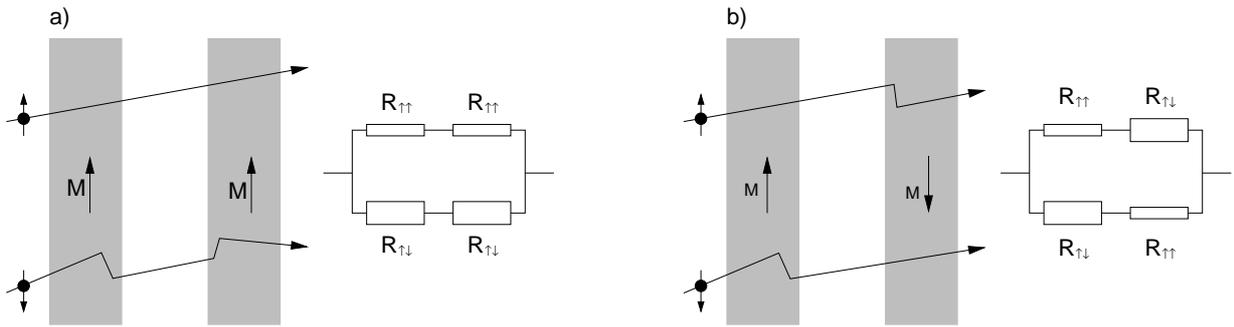
Das dritte Beispiel behandelt den Fall der Interdiffusion an der Grenzfläche zwischen magnetischem und nichtmagnetischem Material. Die in die Zwischenschicht eindiffundierten, magnetischen Atome wechselwirken indirekt mit den magnetischen Schichten über eine RKKY-Wechselwirkung. Dadurch entsteht ein Beitrag zur freien Energie, der vom Winkel zwischen den Schichtmagnetisierungen abhängt und, wie in [9] näher ausgeführt, zu einer  $90^\circ$ -Kopplung führen kann.

Für die vorgestellten Mechanismen sind die Rauigkeit bzw. Breite der Zwischenschichtgrenzflächen, deren laterale und vertikale Korrelation von Bedeutung. Diese Eigenschaften können als statistisch gemittelte Größen aus der spekulären und diffusen Röntgenstreuung im Bereich kleiner Winkel bestimmt werden [10]. Die theoretischen Konzepte dazu werden in Kap. 3 vorgestellt.

## 1.2 GMR-Effekt

Der GMR-Effekt (Giant Magneto-Resistance) oder Riesenmagnetowiderstands-Effekt wurde erstmals an dünnen Fe-Schichten entdeckt, die über eine Cr-Zwischenschicht antiferromagnetisch gekoppelt waren [2]. Der GMR-Effekt ist die Folge von spinabhängiger Streuung im ferromagnetischen Material. Dabei ist, wie bei der Zwischenschichtaustauschkopplung, zwischen intrinsischen, d. h. die Elektronen- und Spinstruktur betreffenden, und extrinsischen Effekten aufgrund nichtidealer Grenzflächen zu unterscheiden.

Abb. 1.3 verdeutlicht das Prinzip des GMR bei einem idealen Schichtsystem für elektronischen Transport senkrecht zu den Grenzflächen, in der CPP-Geometrie<sup>1</sup> (*Current Perpendicular to Plane*). Bei paralleler Schichtmagnetisierung bewegen sich die Majoritätselektronen aufgrund des flachen Potentialverlaufes näherungsweise ungestört durch die Schichtung und werden kaum gestreut. Die Minoritätselektronen haben in den ferromagnetischen Schichten und der Zwischenschicht ein unterschiedliches Potential und werden gestreut. Bei antiparalleler Ausrichtung der Magnetisierung werden Elektronen beider Spinrichtungen in je einer Schicht stärker gestreut. Beide Spinkanäle stellen hin-



**Abb. 1.3:** Vereinfachte Darstellung des GMR-Effektes. Spinabhängige Streuung beim elektronischen Transport senkrecht zu den Grenzflächen und das Ersatzschaltbild bei a) parallelen Schichtmagnetisierungen und b) antiparallelen Schichtmagnetisierungen.

sichtlich des Ladungstransportes eine Parallelschaltung von Widerständen dar. Unter der Annahme perfekter Leitfähigkeit der Zwischenschicht sowie identischer, ferromagnetischer Schichten folgt für die Gesamtwiderstände bei paralleler bzw. antiparalleler Konfiguration sowie für den GMR :

$$R_P = \frac{2 R_{\uparrow\uparrow} R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow} + R_{\uparrow\downarrow}} \quad , \quad R_{AP} = \frac{R_{\uparrow\uparrow} + R_{\uparrow\downarrow}}{2} \quad ,$$

$$GMR := \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = 1 - 4 \frac{R_{\uparrow\uparrow} R_{\uparrow\downarrow}}{(R_{\uparrow\uparrow} + R_{\uparrow\downarrow})^2} \approx 1 - 4 \frac{R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\downarrow}} \quad , \quad (1.3)$$

wobei die Näherung für  $R_{\uparrow\uparrow} \ll R_{\uparrow\downarrow}$ , bzw. bei hoher Spinasymmetrie gilt.

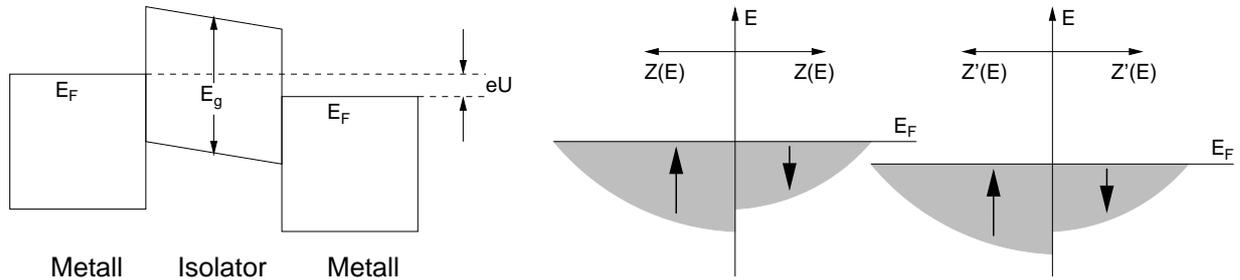
<sup>1</sup> Davon ist die CIP-Geometrie (*Current In Plane*) zu unterscheiden, bei der der Strom parallel zu den Schichten verläuft.

Wie die Zwischenschichtaustauschkopplung hängt auch der GMR von der Qualität der Grenzflächen ab und besitzt schichtdickenabhängige Oszillationen [11]. Dabei ist eine antiferromagnetische Kopplung keine Bedingung für den GMR, der sogar in granularen Medien gefunden wurde [12, 13].

Die für den GMR-Effekt entscheidende, spinabhängige Streuung kann von der Rauigkeit und der lateralen Korrelationslänge der Zwischenschichtgrenzflächen abhängen. Sind die freien Weglängen der Elektronen spinunabhängig, so hat der GMR-Effekt in der CIP-Geometrie (s. Fußnote 1) eine mit der Rauigkeit zunehmende und eine mit der lateralen Korrelationslänge abnehmende Stärke [14]. Dabei sind sehr kurze Korrelationslängen, vergleichbar mit der Fermiwellenlänge von Metallen ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ), bedeutend.

### 1.3 TMR-Effekt

Der TMR-Effekt wird an Systemen beobachtet, die im wesentlichen aus zwei ferromagnetischen, metallischen Schichten bestehen, die durch eine elektrisch isolierende Zwischenschicht getrennt sind. Hat die Zwischenschicht eine genügend kleine Dicke, kann bei Anlegen einer elektrischen Spannung ein Tunnelstrom gemessen werden. In



**Abb. 1.4:** Schema des Potentialverlaufs an einem Metall-Isolator-Metall Kontakt bei einer angelegten Spannung  $U$  und spinabhängige Elektronenzustandsdichten im Falle ferromagnetischer Metalle paralleler Magnetisierung.

Abb. 1.4 links ist schematisch ein elektronischer Potentialverlauf für einen Metall-Isolator-Metall-Kontakt (MIM) dargestellt. Bei einer angelegten Spannung  $U$  unterscheiden sich die Fermienergien  $E_F$  der beiden Metalle gerade um  $eU$ .  $E_F$  befindet sich in der Mitte der Bandlücke des Isolators und die Barrierenhöhe ist durch  $\phi = E_g/2$  gegeben. Für die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$  gilt dann [15] :

$$T \propto \exp\left(-4\pi \frac{d}{h} \sqrt{2m_e \phi}\right) \quad (1.4)$$

mit der Elektronenmasse  $m_e$  und der Barrierendicke  $d$ . Bei ferromagnetischen Metallen hängt der Tunnelstrom für kleine  $U$  von den elektronischen Zustandsdichten für Majoritätselektronen  $Z_{\uparrow}$ ,  $Z'_{\uparrow}$  und Minoritätselektronen  $Z_{\downarrow}$ ,  $Z'_{\downarrow}$  an der Fermikante ab. Für den Strom durch die Barriere sind in diesem Fall *spinabhängige* Tunnelprozesse entscheidend [16]. Unter vereinfachenden Voraussetzungen gilt nach Julliere [17] für

die Tunnelströme bei paralleler bzw. antiparalleler Ausrichtung der Schichtmagnetisierungen

$$I_{\uparrow\uparrow} \propto Z_{\uparrow}(E_F)Z'_{\uparrow}(E_F) + Z_{\downarrow}(E_F)Z'_{\downarrow}(E_F)$$

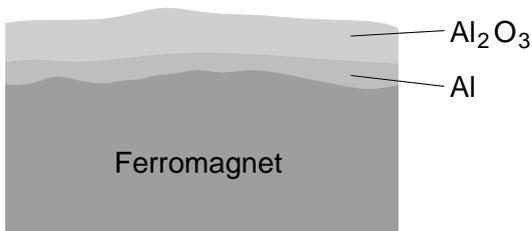
$$I_{\uparrow\downarrow} \propto Z_{\uparrow}(E_F)Z'_{\downarrow}(E_F) + Z_{\downarrow}(E_F)Z'_{\uparrow}(E_F).$$

Damit folgt für den charakteristischen Tunnelstromquotienten eines TMR-Schichtsystems :

$$\Delta I \equiv \frac{I_{\uparrow\uparrow} - I_{\uparrow\downarrow}}{I_{\uparrow\uparrow}} = \frac{2PP'}{1 + PP'} \quad , \quad P = \frac{Z_{\uparrow}(E_F) - Z_{\downarrow}(E_F)}{Z_{\uparrow}(E_F) + Z_{\downarrow}(E_F)} \quad , \quad P' = \frac{Z'_{\uparrow}(E_F) - Z'_{\downarrow}(E_F)}{Z'_{\uparrow}(E_F) + Z'_{\downarrow}(E_F)} \quad .$$

Danach ist  $\Delta I$  unabhängig von der Barrierenschichtdicke. Rechnungen in einem Modell freier Elektronen nach MacLaren [18], die explizit von der Schichtdicke sowie der Höhe der Potentialbarriere abhängen, zeigen hingegen eine signifikante Änderung des Tunnelstromquotienten mit der Dicke und der Potentialbarriere der Tunnelschicht.

Für den TMR-Effekt ist die Qualität der Tunnelbarriere hinsichtlich der Homogenität bzw. Gleichmäßigkeit der Zwischenschichtdicke entscheidend (vgl. Gl. 1.4). Diese Eigenschaft ist mit der vertikalen Korrelation der Grenzflächen verknüpft, die mittels diffuser Röntgensteuerung bestimmt werden kann. Daneben ist auch die Homogenität der chemischen Beschaffenheit entscheidend. Darüber können prinzipiell mittels Bestimmung des Brechungsindexprofils aus der Röntgenreflektivität Aussagen gemacht werden. Es ist jedoch zu beachten, daß aufgrund des Phasenproblems bei der Streuung i. Allg. keine eindeutige Lösung gefunden werden kann, und die Bestimmung davon abgesehen sehr kompliziert sein kann. Insbesondere Oxidationsprozesse, bei denen eine Diffusion von Atomen durch die Oxidschicht stattfindet, können zu komplizierten Dichteverläufen führen.



**Abb. 1.5:** Schema einer oxidierten Al-Schicht.

Geeignete TMR-Systeme werden in [15] diskutiert, wie z. B.  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , für das Tunnelstromquotienten  $\Delta I = 0.23$  gemessen wurden.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eignet sich dabei sehr gut als Tunnelbarriere. Es besitzt eine Barrierenhöhe  $\phi = 2.25$  eV und bei einer Schichtdicke von  $16 \text{ \AA}$  eine Tunnelwahrscheinlichkeit  $T = 2 \cdot 10^{-11}$ .

Die Oxidschicht wird oft durch in-situ Oxidation einer 10 bis  $20 \text{ \AA}$  dicken, gesputterten Al-Schicht präpariert, s. Abb. 1.5.

Die Oxidation kann dabei durch UV-Bestrahlung unterstützt werden. Bei Zimmertemperatur (RT) kann von einer amorphen Oxidschicht ausgegangen werden [19].

Nach Cabrera und Mott [20] findet beim fortgeschrittenen Oxidwachstum ein Tunneln von Al-Ionen durch die bereits gebildete Oxidschicht statt, was anschaulicherweise zu einer inhomogenen Verteilung führen kann.

# Kapitel 2

## Experimentelle Methoden und Einrichtungen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden und Instrumente vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Anwendung gekommen sind. Dazu gehören die Probenpräparation mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) und in-situ Untersuchungsmethoden, wie z.B. die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) an Oberflächen und die oberflächensensitive und elementspezifische Augerelektronen-Spektroskopie (AES), die bei den einzelnen Schritten der Herstellung von Schichten im Ultrahochvakuum (UHV) eingesetzt wurden. Desweiteren sind ex-situ Meßmethoden zu nennen, mit denen die Schichtproben charakterisiert wurden : Röntgenreflektivität und diffuse Röntgenstreuung an Schichtsystemen. Letztere bilden den Schwerpunkt dieser Arbeit und werden in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

### 2.1 Probenpräparation

#### 2.1.1 Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Die UHV-Apparatur, die zur Herstellung dünner Schichten diente, ist in Abb. 2.1 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Edelstahlkammer mit einer zweistufigen Transferschleuse, durch die Substratkristalle auf einem Probenhalter in das Vakuum gebracht werden können. Das Gehäuse besteht aus zwei Teilen, einer feststehenden Untersektion und einer darauf angeflanschten Glocke. Die Kammer ist mit einem kombinierten LEED-/AES-Spektrometer der Firma *Vacuum Science Instruments* ausgestattet. Mit der 4-Gitter-LEED-Optik kann sowohl Oberflächenbeugung als auch eine Augerelektronen-Spektroskopie durchgeführt werden. Bei letzterer werden die Augerelektronen durch ein elektrisches Bremsfeld, das an den Gittern anliegt, verzögert und der Strom in einem Analysator nachgewiesen. Durch Modulation der Analysatorspannung kann unter Verwendung der *Lock-In*-Meßtechnik ein differentielles Spektrum aufgenommen werden, das vom Sekundärelektronenuntergrund kaum beeinflusst wird. Neben einer Druckröhre, die Drücke bis hinunter zu  $10^{-11}$  torr nachweist, ist ein Quadrupolmassenspektrometer vorhanden, das zur Restgasanalyse und zum Lecktest verwendet werden kann. Es befinden sich sechs Aufdampfquellen im Rezipienten,

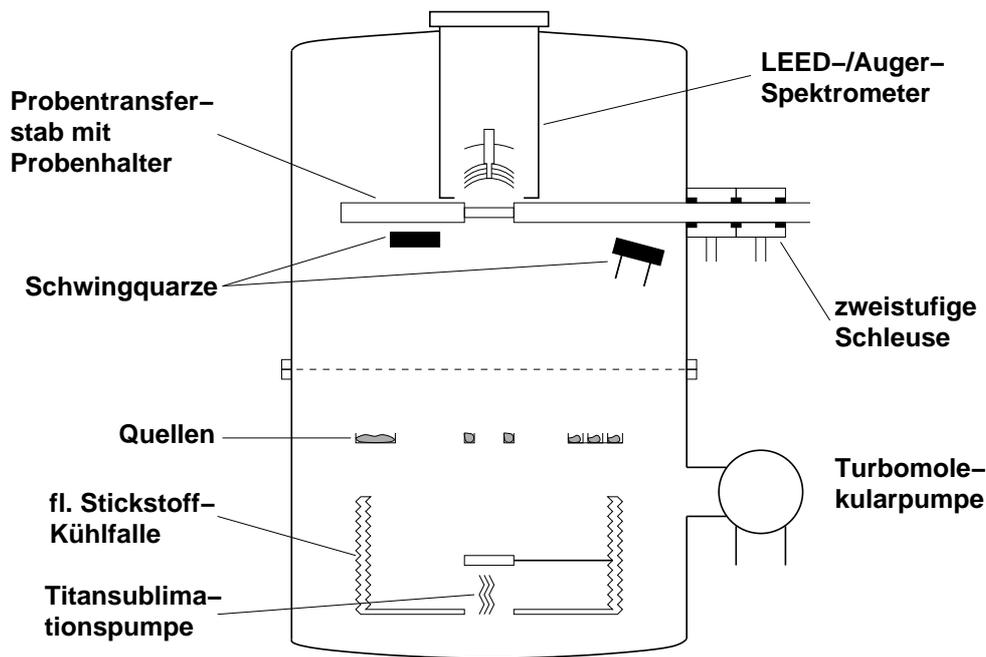
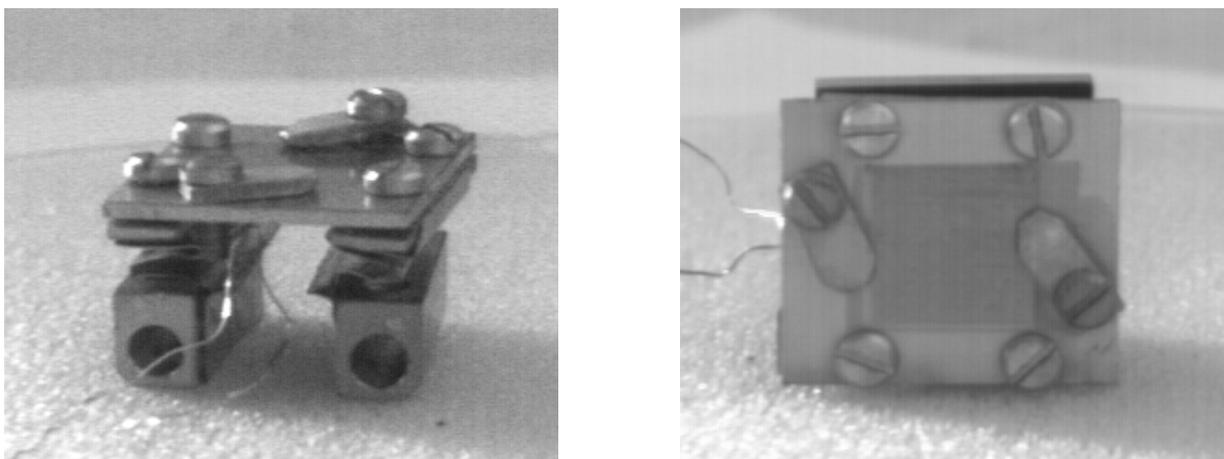


Abb. 2.1: Skizze der UHV-Aufdampfanlage und der wichtigsten Komponenten.

zwei indirekt geheizte, daneben eine dreifache, elektronenstrahlgeheizte und eine mit einer Hochleistungselektronenkanone und einem Elektromagneten ausgestattete, direkte Quelle.

Der typische Basisdruck, der kontinuierlich aufrecht erhalten werden kann, ist etwa  $5 \cdot 10^{-10}$  torr. Beim Aufdampfen jedoch, wo neben dem Aufdampfmaterial diverse Teile erhitzt werden, liegt der Druck etwa eine Größenordnung höher. Die Aufdampfraten wurden mit einer Quarzwaage kontrolliert, deren Schwingquarz in der Kammer fest positioniert ist, was für die geometrieabhängige Eichung des Gerätes wichtig ist. Bis zu einer relativen Abnahme der Schwingfrequenz um 10%, gemessen an einem unbedampften Quarzkristall, ist das Verhältnis von Frequenzänderung und Massendeposition praktisch konstant [21].

Bei der Epitaxie ist die Substrattemperatur ein wichtiger Parameter. Abb. 2.2 zeigt einen Probenhalter, der zum Heizen von Proben benutzt wurde. Die Konstruktion ist eine Eigenentwicklung, die an bereits bestehende Probenhalterkonzepte angelehnt ist. Die Trägerplatte ist aus 1 mm dickem Nioblech gefertigt, das auch bei hohen Heiztemperaturen kaum Dampfdruck erzeugt. Die Heizleistung wird mittels direktem Stromfluß durch die Platte an 0.1 mm dünnen, gewundenen Niobfolien frei, die gleichzeitig die Beine des Halters bilden und von der Unterseite an Edelstahlklemmschuhe, an der Oberseite an Nioblechstreifen punktgeschweißt sind. Die Trägerplatte ist mit Schrauben aus der hochtemperaturbeständigen Legierung TZM an die Blechstreifen geschraubt, so daß ein guter thermischer und elektrischer Kontakt zu den Folien besteht und die gesamte Konstruktion eine stabile Einheit bildet. Die Proben, welche 0.5 mm dünne Kristallplättchen sind, werden mit zwei Klemmen aus Niob mittels TZM-Schrauben gegen die Platte gedrückt. An der Rückseite sind Thermokontaktdrähte aus Pt/Pt-

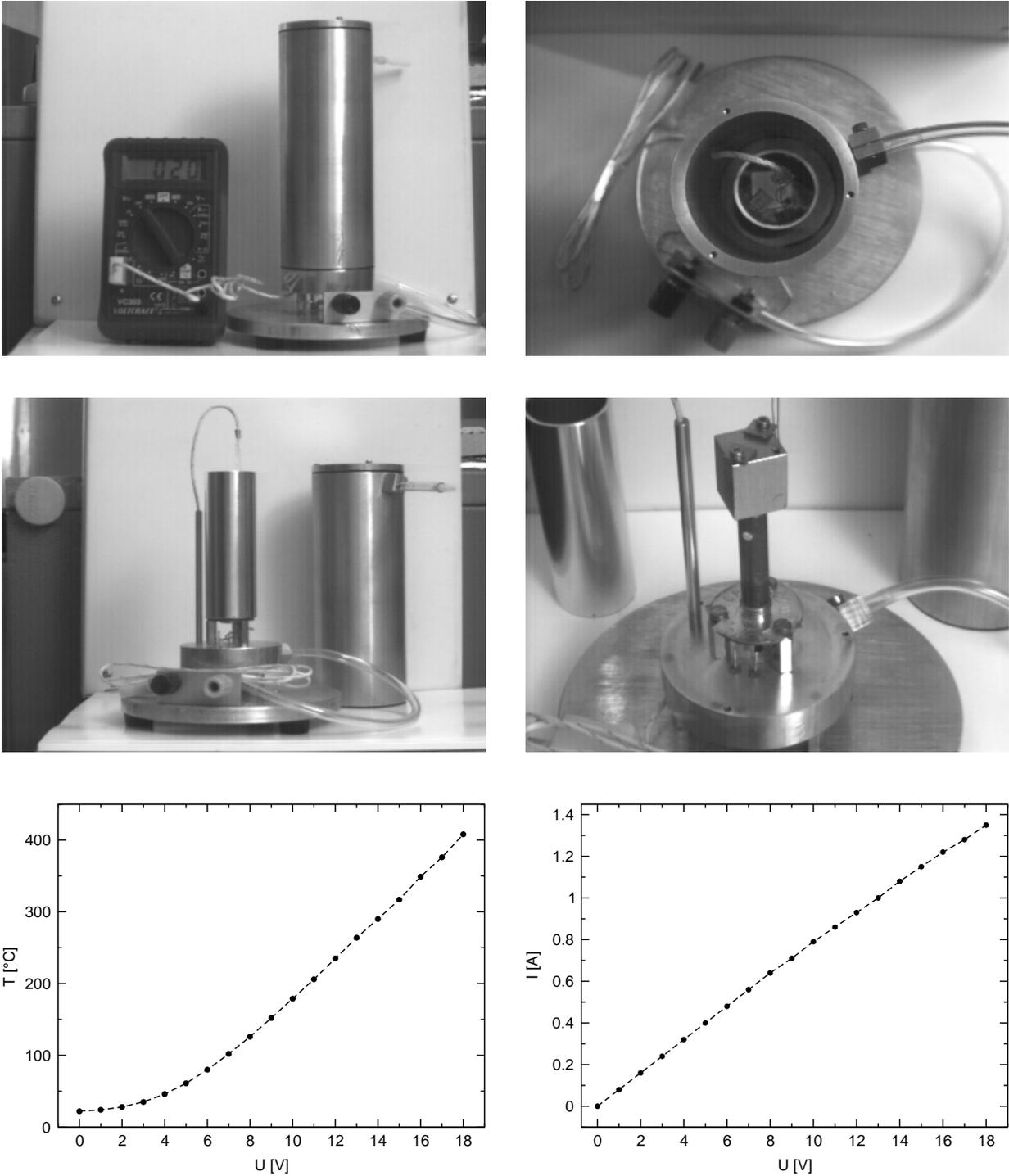


**Abb. 2.2:** UHV-tauglicher Probenhalter zum Tempern bei hohen Temperaturen.

Rh angeschweißt, womit eine Kontrolle der Temperatur möglich ist. Die Genauigkeit der gemessenen Temperatur kann hierbei mit  $2^{\circ}\text{C}$  abgeschätzt werden, es ist jedoch eine systematische Differenz zwischen der Meßtemperatur und der wahren Substrattemperatur zu berücksichtigen, die bis zu  $30^{\circ}\text{C}$  betragen kann [22]. Der Halter ist bei Betrieb im Probentransferstab integriert und an den Klemmschuhen auf Kupferstangen geschraubt, welche auch die Stromzufuhr bilden. Bei maximaler Auslastung fließt ein Strom von annähernd 100 A bei 10 V Spannungsabfall durch den Halter. Dabei ist eine Maximaltemperatur von  $1150^{\circ}\text{C}$  erreicht worden. Dadurch erhitzt sich auch der Transferstab, der deswegen mit Luft und kaltem Stickstoff gegengekühlt werden muß.

### 2.1.2 Temperofen

Um Proben, die in der oben beschriebenen Apparatur hergestellt wurden, auch ex-situ, wie z. B. am Meßplatz eines Synchrotrons bei erhöhten Temperaturen zu heizen, wurde ein Gerät zum Tempern (s. Abb. 2.3) entwickelt. Das Gehäuse besteht aus einem 6 mm dicken Aluminiumzylinder, der von der Oberseite mit einem anschraubbaren Deckel über eine Dichtung abgeschlossen ist. Die Unterseite wird durch eine massive, ebenfalls mit einer Dichtung versehene Aluminiumrundscheibe, in die diverse Durchführungen eingearbeitet sind, mittels Schrauben abgeschlossen. In dieser Rundscheibe sowie an der Oberseite des Zylindermantels sind Gasleitungsdurchführungen mit Stutzen angebracht, an die Gasschläuche angeklemt werden können und somit bei Betrieb eine Schutzgasatmosphäre aus durchfließendem Helium ermöglichen. Die Rundscheibe besitzt neben der Gasauslaßleitung zwei elektrische Durchführungen und eine Öffnung für einen Temperatursensor, in die ein Führungsrohr aus Messing eingesetzt ist. Sie ist mit drei Stützfüßen auf einer großen, runden Trägerplatte angeschraubt. Die Heizwärme wird an einer LötKolbenheizpatrone mit einer Maximalleistung von 50 W freigesetzt. Die Patrone ist senkrecht auf drei Füßen stehend auf der Scheibe befestigt und besitzt auf der Oberseite einen Probenaufnehmer aus Edelstahl. Darauf kann ein dünner Kristall, sowie ein Temperatursensor geklemmt werden. Der Sensor besitzt einen Meßbereich von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+1100^{\circ}\text{C}$  mit einer nominalen Genauigkeit von



**Abb. 2.3:** Eigenkonstruktion eines Temperofens zum Heizen von Dünnschichtproben in einer Schutzgasatmosphäre sowie die Temperatur-Spannung-Eichkurve und Strom-Spannungs-Charakteristik der Heizpatrone.

1°C. Das Meßsignal wird von einem Digitalmultimeter angezeigt. Zur Wärmeabschirmung kann innen optional ein Aluminiumzylinder als Wärmeschild eingesetzt werden. Unten in Abb. 2.3 ist die Temperatureichkurve des Ofens und eine nahezu lineare Strom-Spannungs-Charakteristik zu sehen, was auf ein Ohmsches Widerstandsverhalten zurückzuführen ist. Die Temperatur steigt mit zunehmender Spannung zunächst parabelförmig, im weiteren Verlauf näherungsweise linear an.

## 2.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Treffen monoenergetische Elektronen in einem kollimierten Strahl auf eine einkristalline Oberfläche, kann man, nachdem sie an der periodischen Oberflächengitterstruktur zurückgestreut werden, auf einem lumineszenten Schirm Beugungsreflexe beobachten. Gewöhnlich werden dazu Energien in einem Bereich von 50 eV bis 300 eV verwendet. Nach der de Broglie-Relation

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2Em_e}} \quad (2.1)$$

( $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $m_e$  = Elektronenmasse) oder  $\lambda = \sqrt{150.4/E}$ , wenn  $\lambda$  in Å und  $E$  in eV gemessen werden, hat der Elektronenstrahl dann Wellenlängen von 0.7 Å bis 1.7 Å, also in der Größenordnung interatomarer Abstände. Die Elektronen haben eine energieabhängige Eindringtiefe von wenigen Å [23], was zur Folge hat, daß das Beugungsspektrum auch in vertikaler Richtung Strukturinformation besitzt. Diese Eigenschaft kann bei Energieänderung in Form einer Intensitätsvariation der Beugungsreflexe beobachtet werden. Durch die Aufzeichnung sogenannter LEED-I/V-Kurven, die mit Hilfe dynamischer Elektronenstreuung interpretiert werden müssen, können von einem Strukturmodell ausgehend die Strukturparameter bestimmt werden.

Die Kohärenzlänge im Elektronenstrahl liegt im Bereich von 100 Å, daher bezieht sich die Strukturinformation auf einen kleinen Bereich. Es können neben atomaren Überstrukturen auch übergeordnete, morphologische Merkmale wie Oberflächenstufungen und Inseln untersucht werden [24].

## 2.3 Augerelektronen-Spektroskopie (AES)

AES ist eine Standardanalysemethode in der Oberflächenphysik und nutzt den Augereffekt, um elementspezifisch die oberflächennahe, chemische Zusammensetzung einer Probe zu untersuchen. Dabei treffen monoenergetische Elektronen, wie bei LEED, kollimiert auf die Probe und schießen aus den Atomen gebundene Elektronen aus einer Elektronenschale. Beim Augerprozeß wird das entstandene Loch durch einen Übergang eines Elektrons einer energetisch höher liegenden Schale wieder aufgefüllt, wobei die Differenz der Bindungsenergien nicht durch Emission eines Photons, sondern eines gebundenen Elektrons frei wird, das energiewahrscheinlich nachgewiesen wird. Die Intensität des Augereffektes ist proportional zum Produkt aus der Ionisationswahrscheinlichkeit und der Emissionswahrscheinlichkeit. Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist sowohl von

der Ionisationsenergie  $E_I$  des gebundenen Elektrons, als auch von der Primärenergie  $E_P$  des einfallenden Elektrons abhängig und hat bei  $E_P/E_I \approx 3$  ein Maximum, fällt bei kleineren Werten rasch, bei größeren Werten jedoch nur schwach ab. Die Emissionswahrscheinlichkeit ist proportional zum Wirkungsquerschnitt des elektronischen Übergangs. In Abb. 2.4 ist ein exemplarischer Augerprozeß dargestellt: ein Elektron wird durch Elektronenstoß aus der K-Schale entfernt, was durch den gestrichelten Pfeil angedeutet ist. Das entstandene Loch wird durch ein Elektron der  $L_1$ -Schale aufgefüllt, wobei ein Elektron aus der  $L_2$ -Schale emittiert wird. Für diesen Prozeß wird die Nomenklatur  $KL_1L_2$  verwendet.

Experimentell kann die Häufigkeit der Augerprozesse  $N(E)$  durch die Anzahl detektierter Augerelektronen in einem kleinen Intervall  $\Delta E$  um die Analysatorenergie  $E$  nachgewiesen werden. Diese ist jedoch durch einen Sekundärelektronenuntergrund beeinträchtigt, so daß es üblich ist, mit der differentiellen Lock-In-Meßmethode zu arbeiten [25], die als Meßgröße  $dN(E)/dE$  liefert. Die Spitze-Spitze-Amplitude eines Augerprozesses ist in etwa ein Maß für seine Intensität. Befinden sich verschiedene Atomsorten an der Oberfläche, kann durch Vergleich der Amplituden die relative Elementhäufigkeit abgeschätzt werden, wobei jedoch die elastische Rückstreuung der Augerelektronen vom Substrat und die elementspezifische Empfindlichkeit der Augerübergänge zu berücksichtigen sind [26].

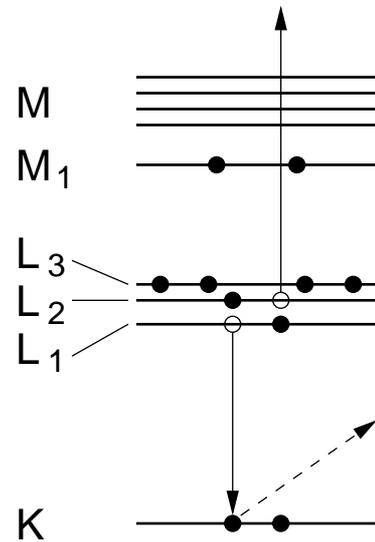


Abb. 2.4: KLL-Augerprozeß

## 2.4 Röntgenmeßplätze am Synchrotron

Sämtliche Röntgenstreuungsmessungen wurden an den Meßplätzen C1 (CEMO) und B1 (JUSIFA) am Hamburger Synchrotronlabor (HASYLAB) durchgeführt. Am C1 ist an einem Diffraktometer gearbeitet worden, mit dem die Röntgenintensität in der Einfallsebene, die bei einer Dünnschichtprobe vom einfallenden und spekulär reflektierten Röntgenstrahl aufgespannt ist, mittels eines Punktdetektors gemessen wird. Am B1 kann die gestreute Strahlung mit einem Flächendetektor als zweidimensionale Verteilung gemessen werden. Beide Meßstationen werden im Folgenden beschrieben.

### 2.4.1 Der Meßplatz C1

Eine Skizze des Strahlenganges und der wesentlichen Komponenten ist in Abb. 2.5 dargestellt. Die Quelle der Synchrotronstrahlung dieser Meßstation liegt an einem Ablenk magneten am Speicherring DORIS III im HASYLAB. Die Ausdehnung des Elektronenstrahls hat in vertikaler und horizontaler Richtung eine Halbwertsbreite von 0.9 mm bzw. 2.7 mm. Der Abstand zwischen Quelle und Probenort beträgt in etwa 37 m. Der zur Verfügung stehende Energiebereich geht von 6 bis 45 keV. Wird jedoch

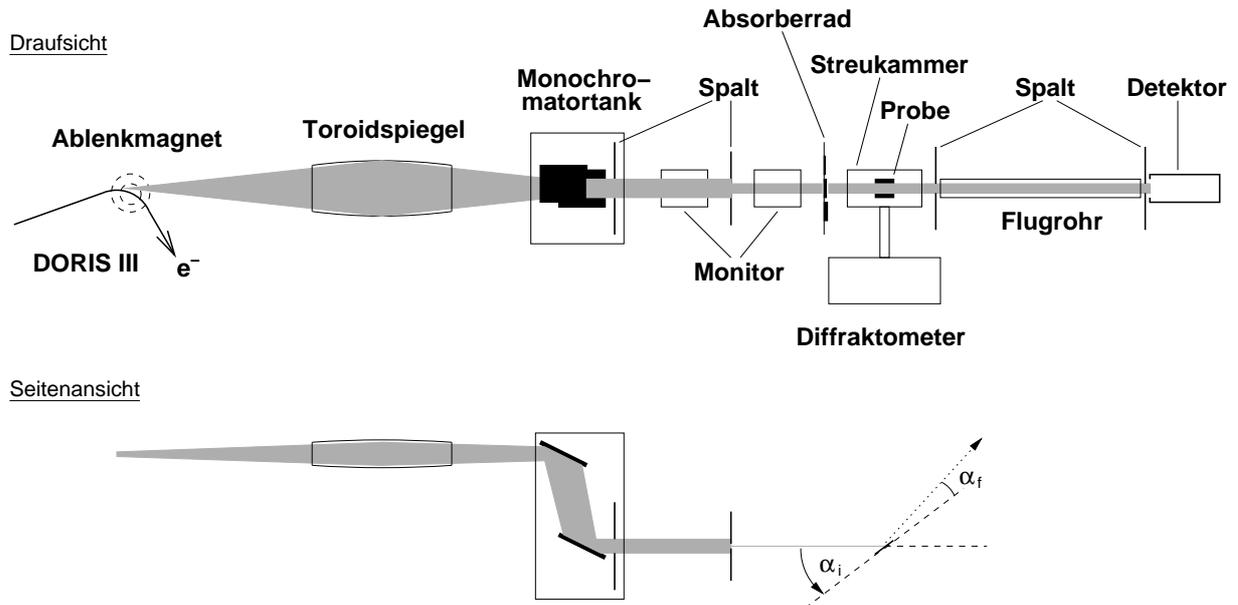


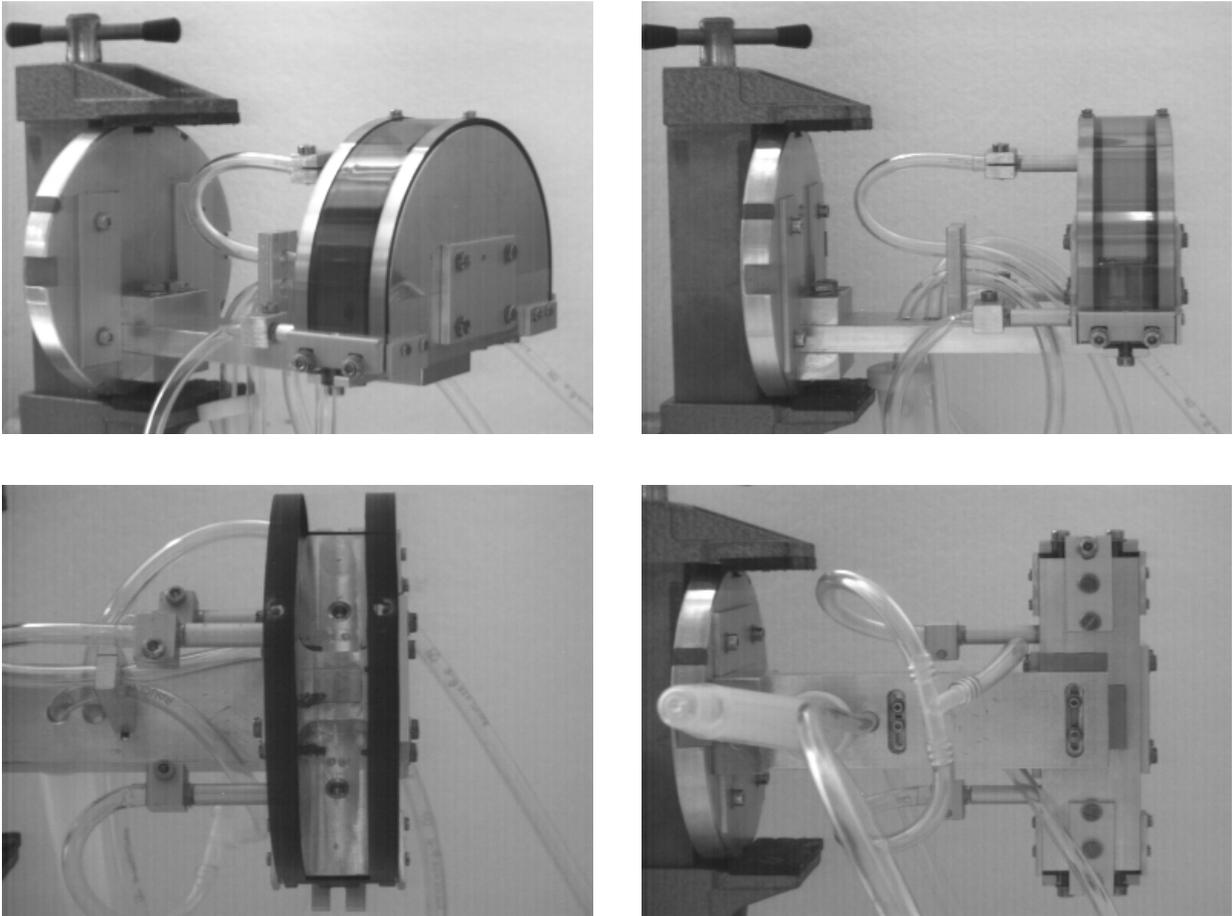
Abb. 2.5: Skizze des Meßplatzes C1 am HASYLAB.

ein fokussierender Toroidspiegel benutzt, wie es bei allen Messungen dieser Arbeit der Fall war, liegt die obere Grenze bei 20 keV. Die Energieauflösung liegt im Bereich von 1 bis 5 eV.

Der weiße Strahl gelangt über ein evakuiertes Strahlrohr (in der Skizze nicht eingezeichnet) zum Spiegel und von dort aus zum Monochromatortank, in dem mit zwei Si(111)-Kristallen eine feste Photonenwellenlänge  $\lambda$ , die durch die Braggbedingung der Reflexion bestimmt ist, selektiert wird. Daneben gelangen zwar auch Photonen mit  $\lambda/3$  hindurch, diese können jedoch durch geringfügiges Verkippen eines der beiden Monochromatorkristalle unterdrückt werden. Im Monochromatortank, der mit Helium gespült ist, um die Absorption zu vermindern, befinden sich vor dem Kapton-Austrittsfenster Spalte, die zur Grobkollimation des Strahles auf 6 mm Breite und 3 mm Höhe verwendet wurden. Dahinter ist der Strahl durch zwei Ionisationsmonitore geführt. Der Ionisationsstrom des ersten Monitors wird zur Stabilisierung der Strahlintensität durch den Monochromator verwendet, das Signal des zweiten Monitors zur Normierung der Streuintensität. Zwischen den Monitoren ist der strahldefinierende Spalt angebracht. Hinter dem zweiten Monitor schließt sich eine motorisierte Drehscheibe mit verschieden starken Aluminiumabsorbern an, mit denen der auf die Probe fallende Photonenfluß derart abgeschwächt werden kann, daß der dynamische Bereich des Detektors optimal ausgenutzt wird. Der Strahl fällt danach auf die Probe, die in einer Streukammer justiert ist, welche von Helium durchflossen wird, um eine Oxidation durch Ozon zu verhindern.

Abb. 2.6 zeigt eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Streukammer. Sie besitzt eine Halbkreisform mit einem Radius von 5 cm. Der Boden, sowie die Seitenwände sind aus Aluminium gefräst.

Der Heliumeinlaß ist an der Oberseite einer Wand angebracht. Dadurch drückt das im Vergleich zu Luft leichtere Helium diese nach unten durch zwei Auslaßöffnungen, die im Bodeninneren seitlich herausgeführt sind. Ein- und Auslaßöffnungen besitzen nach



**Abb. 2.6:** Eigenentwicklung einer Röntgenstreuammer zur Messung von Reflektivität und diffuser Streuung an Dünnschichtproben in einer Heliumschutzgasatmosphäre.

außen hin Stutzen, an denen Zuleitungsschläuche angeklemt werden.

Die Kammer besitzt ein abnehmbares Dach. Es besteht aus einem dünnen Stahlrahmen, an dessen Innenseite Kapton geklebt ist. Der Rahmen wird mit zwei Fixierschrauben an der Oberseite der Halbkreiswände über eine Gummidichtung befestigt und mit drei Schrauben an jedem Ende angespannt. Die Kammer ist von unten an einen Steg bündig gegen zwei Anschlagbleche geschraubt, so daß sie bei einem Probenwechsel bequem abgebaut und nach Austauschen der Probe reproduzierbar genau montiert werden kann. Die Probenauflage ist vom Boden erhöht angebracht, exakt im Drehzentrum des Halbkreises und besitzt einen polierten Saphirkristall als Untersatz. Darauf wird die Probe mit einer angeschraubten Federklammer befestigt. Abb. 2.7 zeigt eine ebenfalls entwickelte Miniaturversion.



**Abb. 2.7:** Ministreuammer

Die Streukammer wird an der Halterung an einem Diffraktometer mit Zweikreisanalysator angebracht. Neben der Probenkiprotation um die  $\omega$ -Achse läßt sich eine Rotation mit der Drehachse in Strahlrichtung ( $\chi$ -Winkel) und eine dazu senk-

rechte ( $\phi$ -Winkel) ausführen. Am Diffraktometerdrehkopf ist eine laterale und eine vertikale Translation möglich. Das Diffraktometer selbst ist höhen- und seitenverstellbar.

Der gestreute Strahl passiert nach Verlassen der Streukammer ein evakuiertes Flugrohr mit Eingangsspalt und gelangt durch justierbare Spalte zum Detektor. Es wurde dazu ein NaJ-Detektor verwendet, der bis hinauf zu Zählraten von 20000/s eine lineare Totzeitcharakteristik besitzt.

### 2.4.2 Der Meßplatz B1

Der Strahlengang vom Meßplatz B1, sowie die wichtigsten Komponenten sind in Abb. 2.8 dargestellt. Der Synchrotronstrahl trifft nach einer Grobkollimation (Blende 1) auf die Monochromatorkristalle. Der monochromatische Strahl gelangt durch ein Strahlrohr in eine evakuierte Probenkammer. Die strahldefinierende Kollimation geschieht durch Blende 2. Blende 3 wird üblicherweise auf geringfügig größere Öffnungen eingestellt, so daß die parasitäre Streuung von Blende 2 absorbiert werden kann. Die Probe

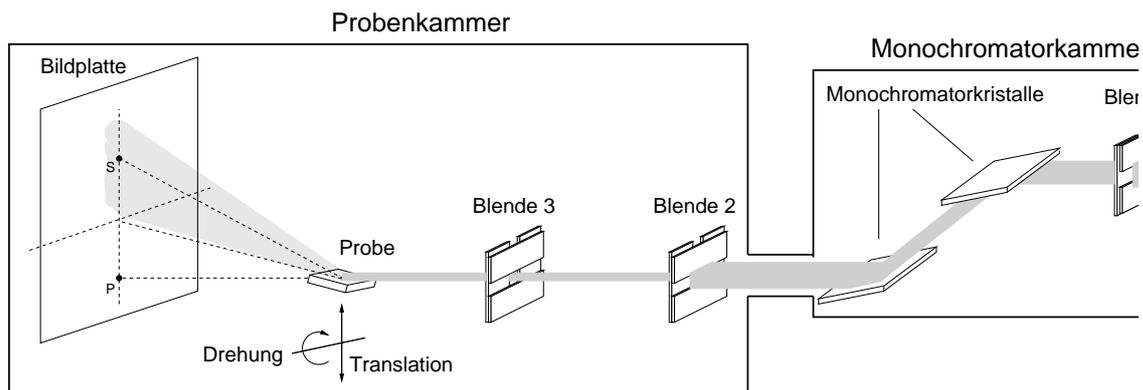


Abb. 2.8: Skizze des Meßplatzes B1 am HASYLAB [27].

ist auf einem Halter montiert, der mittels Schrittmotoren gedreht und höhenverstellt werden kann.

Zur Detektion der gestreuten Strahlung wurde eine Bildplatte (Modell *BAS MS 2025* der Firma *Fuji*) verwendet. Das Streusignal besteht aus einem spekulären Reflex (S) und einer umgebenden, zweidimensional diffusen Streuung. Zusätzlich kann, indem die Probe aus dem Strahl gefahren wird, die Position des Primärstrahles (P) in die Platte gebrannt werden. Durch die Punkte P und S und den Abstand zwischen Probe und Bildplatte ist die Streugeometrie festgelegt. Die beleuchtete Bildplatte wird nach der Bestrahlung aus der Probenkammer ausgebaut und an einem Bildplattenlesegerät (Modell *Storm 820* der Firma *Molecular Dynamics*) ausgelesen. Die Entwicklung der Auswertemethode der zweidimensional diffusen Streubilder stellt eine Teilaufgabe dieser Arbeit dar und wird in Kap. 4 ausführlich beschrieben.



# Kapitel 3

## Röntgenstreuung an Schichtsystemen

Die Röntgenstreuung an Schichtsystemen im Bereich kleiner Streuwinkel ist geeignet, die Morphologie von Grenzflächen im Rahmen einer Kontinuumbeschreibung der Materie zu untersuchen. Die Struktureigenschaften eines Schichtsystems, zu denen neben der Grenzflächenmorphologie auch die mittlere Elektronendichte gehört, gehen aus der Untersuchung als statistisch gemittelte Größen hervor.

Da die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weitgehend von dieser Methode abhängen und ferner darauf aufbauende, extensive Modellierungen und Auswertemethoden entwickelt wurden, wird im Folgenden eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen gegeben. Dabei wird zwischen den Aspekten spekulärer Streuung und denen der diffusen Röntgenstreuung unterschieden. Letztere hängt mit der statistischen Beschreibung rauher Grenzflächen zusammen, wobei die Grenzflächenmorphologie ihrerseits von der Wachstumskinetik bei der Schichtdeposition beeinflusst wird.

Bei Röntgenstreuung weit unterhalb der charakteristischen Beugungswinkel von Braggreflexen kann ein Medium, dessen Elektronendichte dann in sehr guter Näherung als kontinuierlich verteilt betrachtet werden kann, mit einem komplexen Brechungsindex  $n$  beschrieben werden<sup>1</sup>. Der Brechungsindex eines makroskopischen Mediums, das durch die frequenzabhängige, relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  und Permeabilitätskonstante  $\mu_r$  charakterisiert wird, ist durch  $n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$  gegeben. Unter Einwirkung von Röntgenstrahlung werden die Elektronen durch das Feld der elektromagnetischen Welle zu Schwingungen angeregt, die aufgrund der hohen Frequenz zur Anregung gegenphasig ist, woraus  $\varepsilon_r < 1$  folgt. Nimmt man das Medium als nichtmagnetisch an, ist  $\mu_r = 1$  und der Brechungsindex  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  ebenfalls kleiner als Eins und kann unter Berücksichtigung von Absorption in der Form

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{3.1}$$

geschrieben werden.  $\delta$  wird Dispersionskorrektur genannt,  $\beta$  ist der Absorptionsanteil des Brechungsindex. Da der Brechungsindex geringfügig kleiner als Eins ist, kommt es

---

<sup>1</sup>In Kap. 5 wird diese Beschreibung durch Berücksichtigung einer Elektronendichteverteilung auf atomarer Skala auf den Bereich großer Winkel ausgedehnt.

für Einfallswinkel  $\alpha_i < \alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$  zur externen Totalreflexion.

Mikroskopisch betrachtet hängt der Brechungsindex neben der Wellenlänge der Strahlung von atomaren Eigenschaften ab. Nach James [28] gilt für ein homogenes Medium der Atomzahldichte  $N_a$  :

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N_a \Re(f(0)) \quad . \quad (3.2)$$

Darin ist  $\lambda$  die Wellenlänge,  $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$  der klassische Elektronenradius, und  $\Re(f(0))$  der Realteil des Atomformfaktors für Streuung in Vorwärtsrichtung, d. h.  $\vec{q} = 0$  mit  $\vec{q} := \vec{k}^f - \vec{k}^i$ , wenn  $\vec{k}^i$  und  $\vec{k}^f$  die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Welle sind. Der Atomformfaktor  $f$  ist ein Maß dafür, wie stark ein Atom die Röntgenphotonen streut und ist für Photonenenergien  $E$  im Bereich normaler Streuung etwa gleich der Ladungszahl  $Z$ . Im Allgemeinen ist  $f$  komplex und neben  $\vec{q}$  von der Röntgenanregungsfrequenz  $\omega = E/\hbar$  abhängig. Man kann  $f$  in folgender Weise darstellen :

$$f(\vec{q}, \omega) = f^0(\vec{q}) + f'(\vec{q}, \omega) + i f''(\vec{q}, \omega) \quad . \quad (3.3)$$

$f^0(\vec{q})$  ist die Summe aus der Fouriertransformierten der atomaren Elektronenverteilung und einer relativistischen Korrektur  $-\Delta$ . Dabei ist  $\Delta := |E_{tot}/m_e c^2|$  und  $E_{tot}$  die Summe aller elektronischen Bindungsenergien des Atoms [29]. Die relativistische Korrektur ist insbesondere für schwerere Elemente bedeutend, da das Schwingungsverhalten der stark gebundenen Elektronen durch den damit verbundenen Massenzuwachs verändert ist.  $f'(\vec{q}, \omega)$  ist nahe der elektronischen Bindungsenergien sehr stark energie- bzw. frequenzabhängig. Das ist der Bereich der anomalen Dispersion [29].  $f''(\vec{q}, \omega)$  ist der Absorptionsanteil des Formfaktors, der bei den Bindungsenergien sprunghaft ansteigt und mit dem linearen Photoabsorptionsquerschnitt  $\mu_a$  wie folgt verknüpft ist :

$$\mu_a = 2r_e \lambda f'' \quad . \quad (3.4)$$

In Anhang B sind experimentelle und theoretische Daten des Formfaktors von Kobalt im Bereich der K-Kante dargestellt.

In praktischer Hinsicht ist ein Material durch die Massendichte  $\rho$  und seine stöchiometrische Zusammensetzung durch  $k$  Atome  $A_{x_1}^1 \dots A_{x_k}^k$  bestimmt. Die Elektronendichte  $\rho_e$  des Materials ist durch

$$\rho_e = \rho \cdot \left( \sum_{j=1}^k x_j Z_j \right) / \left( \sum_{j=1}^k x_j m_j \right) \quad (3.5)$$

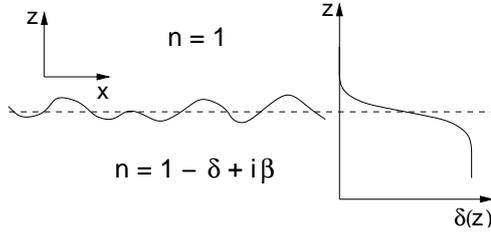
gegeben, wobei  $m_j$  die Masse des Atoms  $A^j$  und  $x_j$  dessen Stöchiometrikoeffizient ist. Der Brechungsindex ist dann durch

$$n = 1 - \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{\rho_e}{\sum_{j=1}^k x_j Z_j} \cdot \sum_{j=1}^k x_j (f_j^0(0) + f_j'(0, \omega) - i f_j''(0, \omega)) \quad (3.6)$$

gegeben. Zahlenwerte von  $f(0, \omega)$  sind u. a. in [30] tabelliert.

Nach Gl. 3.6 sind  $\delta$  und  $\beta$  proportional zur Elektronendichte  $\rho_e$ . Ist die Elektronendichte konstant, dann ist der Brechungsindex ebenfalls eine konstante Zahl. An der

Grenzfläche zwischen zwei Medien, wie z. B. der Oberfläche eines Kristalles, gibt es



**Abb. 3.1:** Oberfläche und Röntgendispersionsprofil

einen Übergang von einem Medium in das andere, wie in Abb. 3.1 dargestellt. In diesem Bereich ist der Brechungsindex ortsabhängig, also  $n = n(\vec{r})$  und beschreibt die Rauigkeit, die eine laterale Struktur entlang der  $x$ -Richtung, sowie eine vertikale Ausdehnung in  $z$ -Richtung besitzt. Der lateral gemittelte Brechungsindex ändert sich an der Oberfläche stufenartig, wobei die Form der Stufe explizit von der Höhenverteilung abhängt.

Eine räumliche Änderung des Brechungsindex kann außer durch Rauigkeit an Grenzflächen auch durch Interdiffusion, sowie durch Ausscheidungen oder Disproportionierung einer stöchiometrischen Zusammensetzung zustandekommen.

### 3.1 Reflektivität von Schichtsystemen

Für die theoretische Beschreibung der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung und Materie sind die Maxwellgleichungen grundlegend, aus denen man im Falle einer harmonischen Zeitabhängigkeit ( $e^{-i\omega t}$ ) einer ebenen, elektromagnetischen Welle  $\mathcal{E}$  eine dreidimensionale Wellengleichung für das elektrische sowie das magnetische Feld herleiten kann [31]. Wenn das Medium halbunendlich ausgedehnt ist und eine ebene, rauhe Oberfläche besitzt (s. Abb. 3.1), vereinfacht sich die dreidimensionale Wellengleichung für den Fall einer unter dem Winkel  $\alpha_i$  einfallenden Welle bei spekulärer Streuung zu einer eindimensionalen Gleichung für eine s- bzw. p-polarisierte Welle [32] :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial z^2} + k_z^2(z) \mathcal{E} = 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial z^2} + k_z^2(z) \mathcal{E} = \frac{\partial \ln(\varepsilon)}{\partial z} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}, \quad \varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0, \quad (3.8)$$

mit dem Betrag der  $z$ -Komponente des Wellenvektors

$$k_z(z) = (2\pi/\lambda) \sqrt{n^2(z) - \cos^2(\alpha_i)}. \quad (3.9)$$

Dabei sind  $n(z)$  und  $\varepsilon(z)$  lateral gemittelte Größen. Bei harter Röntgenstrahlung liegt die Abweichung von  $\varepsilon_r$  von Eins in der Größenordnung  $10^{-6}$ , s. d.  $\partial \ln(\varepsilon(z))/\partial z \approx 0$  und der Unterschied zwischen s- und p-polarisierter Strahlung damit vernachlässigbar ist.

Für ein Medium mit einer ideal glatten Oberfläche folgen die Amplituden der reflektierten und transmittierten Wellen aus den Fresnel-Gleichungen [33]. Die Objekte, die in dieser Arbeit untersucht werden, sind im Gegensatz dazu Schichtproben, die durch Molekularstrahlepitaxie oder Sputterdeposition hergestellt wurden und mehrere Grenzflächen besitzen. Die Grundlagen der spekulären Streuung an derartigen Systemen werden im Folgenden beschrieben.

Zur Nomenklatur der schichtspezifischen Größen (Brechungsindizes, Schichtdicken,

Wellenamplituden, usw.) ist es zweckdienlich, die Konvention von Holý et al. [34] zu verwenden (s. Abb. 3.2). Die  $z$ -Richtung steht dabei senkrecht auf den Grenzflächen, die  $x$ -Richtung liegt in der Einfallsebene, die durch die Wellenvektoren  $\vec{k}^i$  und  $\vec{k}^f$  aufgespannt wird und ist parallel zur Oberfläche. Die Indizierung der Medien beginnt beim Vakuum mit 1 und endet mit  $N + 1$  im Substrat, die Grenzfläche zwischen den Medien  $j$  und  $j + 1$  befindet sich bei der  $z$ -Koordinate  $z_j$  ( $1 \leq j \leq N$ ), die in negativer Richtung der  $z$ -Achse notiert wird.

Zunächst wird der Fall ideal glatter Grenzflächen behandelt. Aus Symmetriegründen findet dabei nur spekuläre Streuung statt. In jeder Schicht kann das elektrische Feld durch eine Überlagerung einer einlaufenden und einer auslaufenden Welle dargestellt werden :

$$\mathcal{E}_j(z) = T_j e^{-ik_{z,j}z} + R_j e^{ik_{z,j}z} \quad ,$$

die jeweils einem transmittierten bzw. reflektierten Anteil entsprechen.  $k_{z,j}$  stellt den Betrag der  $z$ -Komponente des Wellenvektors im Medium  $j$  dar und ist durch

$$k_{z,j} = k_1 \sqrt{n_j^2 - \cos^2(\alpha_i)} \quad (3.11)$$

gegeben.  $k_1 = 2\pi/\lambda$  ist der Betrag des Wellenvektors im Vakuum und  $n_j$  der schichtspezifische Brechungsindex im Rahmen der Kontinuumbeschreibung. An jeder Grenzfläche sind die Tangentialkomponenten der Felder, sowie deren erste Ableitungen stetig. Diese beiden Bedingungen führen zu einem Gleichungssystem, das sich nach  $T_j$  und  $R_j$  in Abhängigkeit von  $T_{j+1}$  und  $R_{j+1}$  auflösen läßt :

$$T_j = \frac{1}{t_{j,j+1}} \left[ e^{-i(k_{z,j+1}-k_{z,j})z_j} T_{j+1} + r_{j,j+1} e^{i(k_{z,j+1}+k_{z,j})z_j} R_{j+1} \right] \quad (3.12)$$

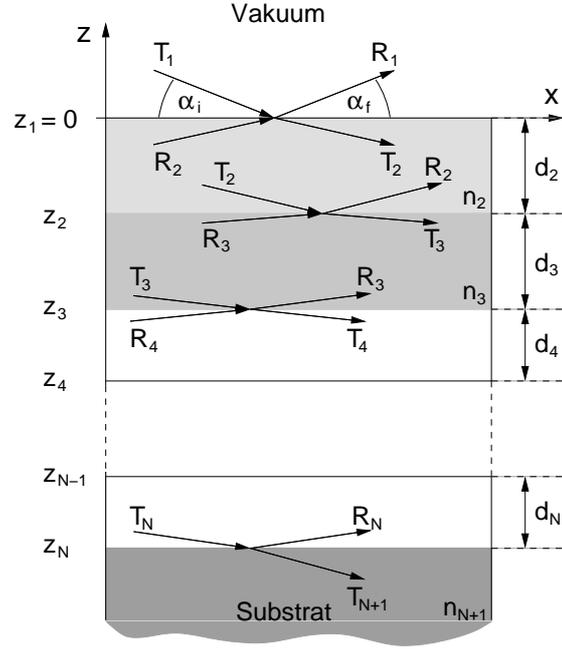
$$R_j = \frac{1}{t_{j,j+1}} \left[ r_{j,j+1} e^{-i(k_{z,j+1}+k_{z,j})z_j} T_{j+1} + e^{i(k_{z,j+1}-k_{z,j})z_j} R_{j+1} \right] \quad .$$

Der Fresnel-Koeffizient  $r_{j,j+1}$  berechnet sich durch

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (3.13)$$

und  $t_{j,j+1}$  durch

$$t_{j,j+1} = \frac{2k_{z,j}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad . \quad (3.14)$$



**Abb. 3.2:** Schema eines Vielschichtsystems mit ideal glatten Grenzflächen (nach Holý et al. [34]).

Aus den Gleichungen 3.12 kann für jedes Medium das Verhältnis von Reflexions- und Transmissionsamplitude  $X_j$  berechnet werden :

$$X_j := \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \cdot \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}} . \quad (3.15)$$

Gl. 3.15 entspricht der von L. G. Parrat erstmals hergeleiteten Rekursionsformel für die Amplitudenverhältnisse benachbarter Schichten [35]. Aus ihr kann man unmittelbar die spekulär reflektierte Intensität  $I$  der Vielschichtprobe herleiten : im Substrat, das hier als unendlich ausgedehnt angenommen wird, existiert keine reflektierte Welle, d. h., es ist  $R_{N+1} = 0$  und damit  $X_{N+1} = 0$ . Die rekursive Berechnung liefert  $X_1$  und mit der frei wählbaren Normierungsbedingung  $T_1 = 1$  folgt  $I = |X_1|^2 = |R_1|^2$ .

Die oben erwähnten Stetigkeitsbedingungen der tangentialen Feldkomponenten können statt wie in Gl. 3.12 nach  $T_{j+1}$  und  $R_{j+1}$  aufgelöst werden :

$$\begin{aligned} T_{j+1} &= \frac{1}{t_{j+1,j}} \left[ e^{i(k_{z,j+1}-k_{z,j})z_j} T_j + r_{j+1,j} e^{i(k_{z,j+1}+k_{z,j})z_j} R_j \right] \\ R_{j+1} &= \frac{1}{t_{j+1,j}} \left[ r_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1}+k_{z,j})z_j} T_j + e^{-i(k_{z,j+1}-k_{z,j})z_j} R_j \right] . \end{aligned} \quad (3.16)$$

Auf diese Weise können mit der zuvor gewählten Normierungsbedingung  $T_1 = 1$  und dem aus Gl. 3.15 erhaltenen Wert von  $X_1$  sämtliche Amplituden eines Schichtsystems mit ideal glatten Grenzflächen rekursiv berechnet werden. Die Amplituden  $T_j$ ,  $R_j$  sind für den störungstheoretischen Formalismus zur diffusen Streuung eines Vielschichtsystems grundlegend.

Bei rauen Grenzflächen muß die eindimensionale Helmholtzgleichung (3.7), die explizit vom lateral gemittelten Brechungsindex  $n(z)$  abhängt, gelöst werden.  $n(z)$  hängt im Bereich der Grenzfläche  $j$  von deren Höhenverteilung  $P(H_j)$  ab.  $H_j(\vec{\rho})$  ist dabei der Höhenverlauf, der von der lateralen Komponente  $\vec{\rho}$  des Ortsvektors  $\vec{r}$  abhängt. Im Allgemeinen wird für die Verteilung  $P(H_j)$  eine grundlegende Modellannahme gemacht. Dabei sind zwei Ansätze gebräuchlich, eine gaußförmige Verteilungsfunktion :

$$P_j^{erf}(H_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp(-H_j^2/(2\sigma_j^2)) \quad (3.17)$$

und eine vom hyperbolischen Kosinus abhängige Verteilungsfunktion :

$$P_j^{tanh}(H_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j \cosh^2\left(\sqrt{2/\pi} H_j/\sigma_j\right)} . \quad (3.18)$$

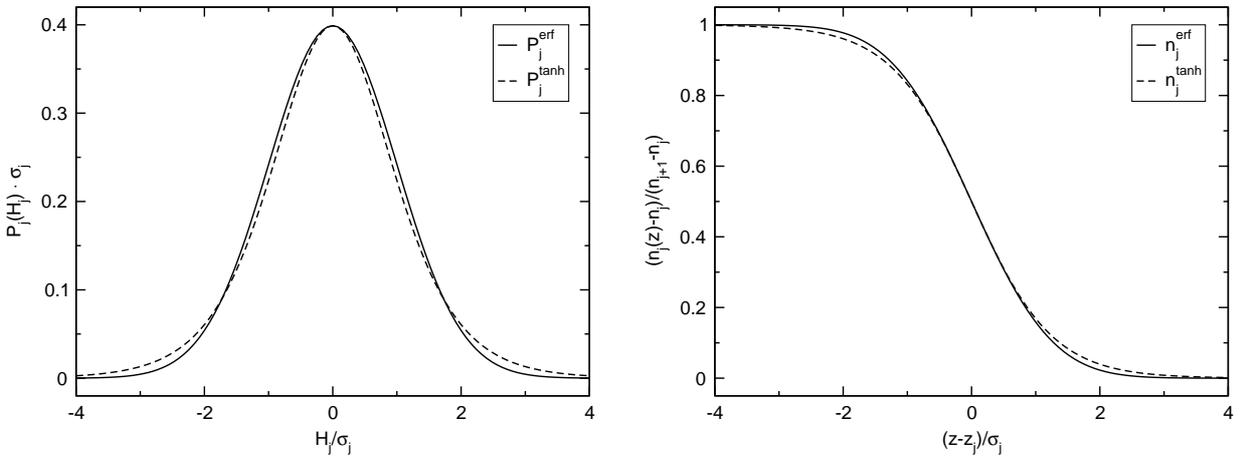
In beiden Modellen ist der Parameter  $\sigma_j$  die mittlere, quadratische Abweichung (RMS-Rauhigkeit) der Höhenverteilung. Eine wesentliche Voraussetzung beider Modellfunktionen ist die Symmetrie, d. h., vom Betrag her gleiche Höhenwerte treten unter- und oberhalb der Grenzfläche mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Aus der Höhenverteilung

folgt durch Integration direkt der Brechungsindexverlauf :

$$n_j^{erf}(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} + \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right) \quad (3.19)$$

$$n_j^{tanh}(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} + \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{tanh}\left(\sqrt{2/\pi} \frac{z - z_j}{\sigma_j}\right) \quad (3.20)$$

Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, unterscheiden sich beide Höhenverteilungen geringfügig in den Flanken, in praktischer Hinsicht kann dieser Unterschied insbesondere im Bereich kleiner  $q$ -Werte vernachlässigt werden. Die Reflektivität kann auf der Grundlage des



**Abb. 3.3:** Höhenverteilung und Brechungsindexverlauf für  $erf$ - und  $tanh$ -förmige Modellfunktionen.

Rekursionsformalismus (Gl. 3.15) für das  $tanh$ -Modell behandelt werden, indem der Fresnel-Koeffizient  $r_{j,j+1}$  durch den rauhigkeitsmodifizierten Fresnel-Koeffizienten :

$$\tilde{r}_{j,j+1} = \frac{\sinh\left(\sqrt[3]{\pi/2} \sigma_j (k_{z,j} - k_{z,j+1})\right)}{\sinh\left(\sqrt[3]{\pi/2} \sigma_j (k_{z,j} + k_{z,j+1})\right)} \cdot G(\sigma_j, k_{z,j}, k_{z,j+1}) \quad (3.21)$$

ersetzt wird [36], wobei  $G(\sigma_j, k_{z,j}, k_{z,j+1})$  für RMS-Rauhigkeiten  $\sigma_j < 100 \text{ \AA}$  und harte Röntgenstrahlung gleich Eins gesetzt werden kann [37]. Anhand von Gl. 3.21 ist zu erkennen, daß die Modifikation erst für größere Rauhigkeiten bzw.  $q$ -Werte bedeutsam ist; für kleine  $\sigma_j$  ist der Sinus hyperbolicus annähernd gleich seinem Argument, s. d. sich für  $\tilde{r}_{j,j+1}$  der Ausdruck in Gl. 3.13 ergibt.

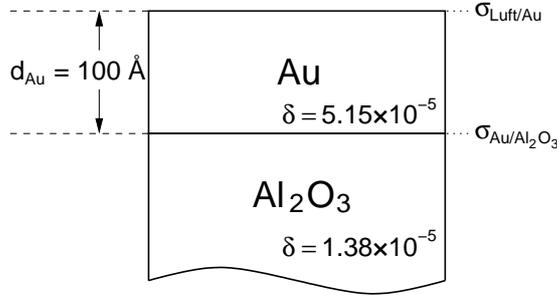
Für das Modell der Gaußschen Höhenverteilung kann Gl. 3.15 ebenfalls zur Auswertung der Reflektivität rauher Grenzflächen verwendet werden. In diesem Fall ist der folgende, modifizierte Fresnel-Koeffizient zu verwenden :

$$\tilde{r}_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} e^{-2\sigma_j^2 k_{z,j} k_{z,j+1}} \quad (3.22)$$

Der Debye-Waller-artige Dämpfungsterm  $e^{-2\sigma_j^2 k_{z,j} k_{z,j+1}}$  wurde von Névot und Croce hergeleitet [38]. Wiederum ist die Modifikation erst für größere  $\sigma_j$  bzw.  $q$  entscheidend. Der nachfolgend beschriebene Formalismus zur diffusen Streuung geht ebenfalls

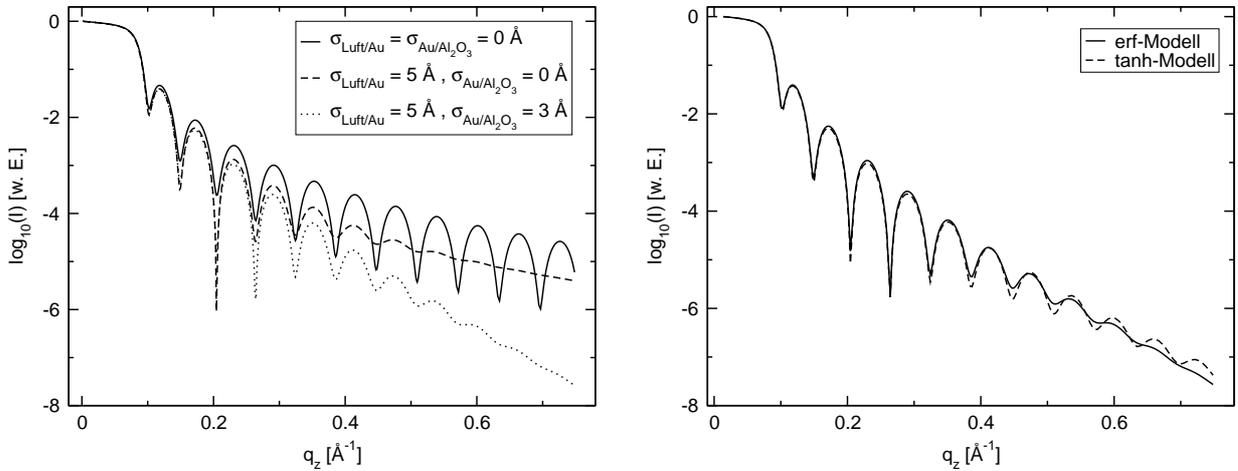
von gaußförmigen Höhenverteilungen aus. Daher werden in dieser Arbeit alle Reflektivitätsmessungen aus Konsistenzgründen unter der Annahme Gaußscher Grenzflächen ausgewertet.

Es ist zweckdienlich, die vorgestellten Modellkonzepte anhand eines Beispiels zu



**Abb. 3.4:** Schichtschema von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

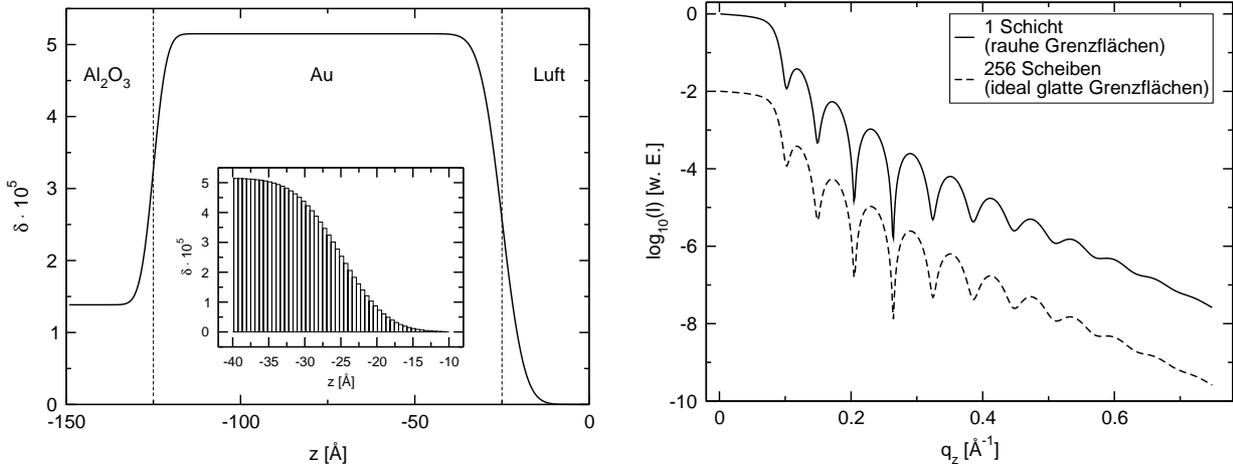
illustrieren. Dazu soll ein einfaches System dienen, eine 100 Å dicke Goldschicht auf Saphir-Substrat ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Abb. 3.5 links zeigt die Reflektivität bei einer Röntgenenergie von 7705 eV ( $\lambda = 1.61$  Å) für gaußförmige Höhenverteilungen und verschiedene Grenzflächenrauigkeiten. Rauhe Grenzflächen haben zur Folge, daß die schichtdickenspezifische Oszillation, die durch die Relation  $\Delta q_z = 2\pi/d$  bestimmt ist, zu größeren  $q_z$ -Werten hin gedämpft wird (Effekt von  $\sigma_{Luft/Au}$ ), und daß die Intensität schneller abfällt (Effekt von  $\sigma_{Au/Al_2O_3}$ ). Simulationen zeigen, daß die Reflektivität für das erf- und tanh-Modell im unteren  $q_z$ -Bereich praktisch gleich ist, nur bei größeren  $q_z$ -Werten zeigt sich ein Unterschied in der Oszillationsamplitude (Abb. 3.5 rechts). Daraus kann man die verallgemeinerte Erkenntnis ableiten, daß die



**Abb. 3.5:** Reflektivität von Au(100 Å)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei  $E = 7705$  eV bzw.  $\lambda = 1.61$  Å für glatte und raue Grenzflächen (links) und Vergleich zwischen *erf*- und *tanh*-Modell mit  $\sigma_{Luft/Au} = 5$  Å und  $\sigma_{Au/Al_2O_3} = 3$  Å (rechts).

Reflektivität im unteren  $q_z$ -Bereich, der auf Rauigkeiten bereits empfindlich ist, von der detaillierten Form der Grenzflächenhöhenverteilung näherungsweise unabhängig ist und nur von dessen RMS-Wert bestimmt wird.

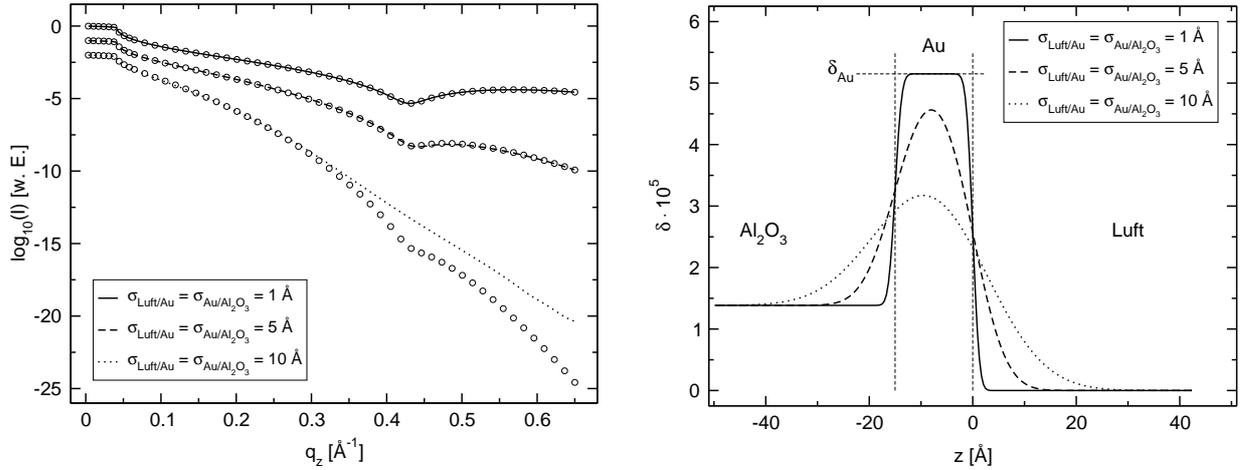
Eine alternative Methode, die Reflektivität zu berechnen, besteht darin, die Schichtstruktur in eine genügend große Anzahl dünner Scheiben mit ideal glatten Grenzflächen zu unterteilen, denen ein Brechungsindex gemäß Gl. 3.19 oder 3.20 zugeordnet wird, s. d. die Rauigkeit in Form des Brechungsindexverlaufes modelliert wird. Aus diesem Stapel dünner Scheiben kann dann aus Gl. 3.15 die Reflektivität berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb. 3.6 zu sehen. Ein 150 Å breiter Bereich um die Au-Schicht wurde



**Abb. 3.6:** Brechungsindexverlauf und Reflektivität des Modellsystems  $\text{Au}(100 \text{ \AA})/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der Brechungsindexverlauf ist nach dem Gauß-Modell mit Parametern aus Abb. 3.5 modelliert. Der Einsatz zeigt die Diskretisierung im Bereich der Au-Oberfläche. Die Kurven der Reflektivität sind deckungsgleich und der Übersicht halber um zwei Einheiten vertikal versetzt.

in 256 Scheiben der Dicke  $0.6 \text{ \AA}$  unterteilt, deren Brechungsindex nach Gl. 3.19 berechnet ist. Die Reflektivität des Scheibenstapels stimmt exakt mit der aus der Rechnung mit einer Schicht und rauhigkeitsmodifizierten Fresnel-Koeffizienten überein. Die Diskretisierung eines Brechungsindexverlaufes in dünne Scheiben mit glatten Grenzflächen ermöglicht die Behandlung beliebiger Modelle für den Brechungsindexverlauf, wie z. B. asymmetrisch ausgeprägte Grenzflächen. Es können sogar, wie in Kap. 5 ausgeführt, Elektronendichteprofile auf atomarer Skala modelliert werden, deren Reflektivität bei großen Winkeln Braggreflexe aufweist, deren Intensitätsverlauf exakt beschrieben wird.

Ein in dieser Arbeit öfters auftretender Fall sind überlappende Grenzflächenverteilungen. Das ist z. B. dann realisiert, wenn eine dünne Schicht eines gut benetzenden Materials auf ein sehr rauhes Substrat aufgebracht wird. Sind die obere und untere Grenzfläche vertikal stark korreliert, dann sind beide Höhenverläufe in etwa gleich, s. d. bei genügend kleiner Schichtdicke ein Überlapp besteht, vgl. Abb. 1.2 a). Dafür kommen dünne GMR-Zwischenschichten oder/und TMR-Oxidzwischenschichten in Frage, deren Dicken gewöhnlich im Bereich von  $10 \dots 20 \text{ \AA}$  liegen. Die Zwischenschichten werden auf magnetischen Schichten präpariert, die ihrerseits auf geeigneten Pufferschichten gewachsen sein können, und z. T. Rauigkeiten besitzen, die mit der Zwischenschichtdicke vergleichbar sind [39]. In Abb. 3.7 sind dazu Simulationen der Reflektivität und des Brechungsindexverlaufes für eine  $15 \text{ \AA}$  dicke Au-Schicht auf Saphir mit 1, 5 und  $10 \text{ \AA}$  RMS-Rauhigkeit für beide Grenzflächen gezeigt. Wegen der Grenzflächenüberlappung erreicht die Röntgendiffraktion der Au-Schicht nicht das Plateau bei  $\delta_{\text{Au}}$ . Der Brechungsindexverlauf ist nach Gl. 3.19 berechnet und in 128 Scheiben unterteilt worden, deren Grenzflächen zur Berechnung der Reflektivität als ideal glatt angenommen wurden. Die Reflektivität, die sich aus der Rechnung für eine Schicht mit rauhen Grenzflächen ergibt (in Abb. 3.7 durch Kreise (o) markiert) ist bei kleiner Grenzflächenüber-



**Abb. 3.7:** Reflektivität und Brechungsindexverlauf von Au(15 Å)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit überlappenden Grenzflächenhöhenverteilungen bei  $E = 7705$  eV. Der Brechungsindexverlauf ist nach dem Gauß-Modell (Gl. 3.19) mit RMS-Rauhigkeiten von 1, 5 und 10 Å an beiden Grenzflächen gerechnet und zur Berechnung der Reflektivität in 128 Scheiben mit ideal glatten Grenzflächen unterteilt worden. Die mit modifizierten Fresnel-Koeffizienten berechnete Reflektivität einer Schicht mit rauhen Grenzflächen ist zum Vergleich durch Kreise (○) markiert.

lappung praktisch identisch, erst bei großer Überlappung kommt es zu Abweichungen bei größeren  $q_z$ , wobei die wesentlich aufwendigere Rechnung mit vielen dünnen Scheiben das exakte Ergebnis liefert. Im Rahmen dieser Arbeit ist daher im Falle starker Überlappung die exakte Methode verwendet worden.

Der bis hierhin vorgestellte Formalismus zur Beschreibung der Reflektivität basiert auf der klassischen Elektrodynamik. Daneben kann die Reflektivität auf der Grundlage der quantenmechanischen Streutheorie berechnet werden. Dazu geht man von dem Potential

$$V(\vec{r}) = k_1^2(1 - n^2(\vec{r})) \quad (3.23)$$

aus. Damit kann die dreidimensionale Helmholtz-Gleichung

$$\Delta\psi(\vec{r}) + k_1^2 n^2(\vec{r})\psi(\vec{r}) = 0 \quad (3.24)$$

folgendermaßen geschrieben werden :

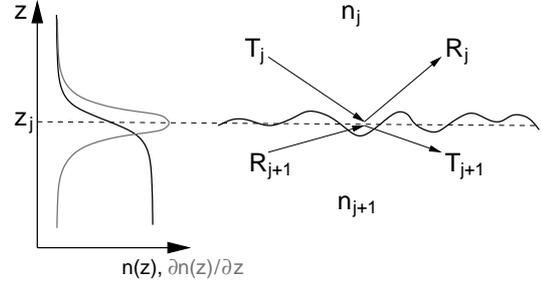
$$\Delta\psi(\vec{r}) + (k_1^2 - V(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = 0 \quad . \quad (3.25)$$

Gl. 3.25 ist strukturell mit der stationären Schrödingergleichung identisch, wobei unter  $\psi(\vec{r})$  die Amplitude der (s-polarisierten) elektromagnetischen Welle zu verstehen ist. Unter Anwendung der wellenmechanischen Streutheorie folgt für die spekulär gestreute Intensität in der 1. Bornschen Näherung [40, 41] :

$$I(q_z) \propto \frac{1}{q_z^4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} (\partial n(z)/\partial z) e^{-iq_z z} dz \right|^2 \quad . \quad (3.26)$$

Nach Gl. 3.26 hängt die spekulär gestreute Intensität von der Fouriertransformierten von  $\partial n(z)/\partial z$  ab, die daher als Grenzflächenformfaktor bezeichnet werden kann.

An der Form ist zu erkennen, daß sich die Intensität aus einem Strukturfaktor bestimmt, der von den Formfaktoren aller Grenzflächen bestimmt wird. Der Formfaktor einer Grenzfläche hängt direkt vom Röntgenkontrast bzw. der Differenz der Brechungsindizes ( $\Delta n := n_j - n_{j+1}$ ) ab (vgl. Abb. 3.8). Für eine ideal glatte Oberfläche ist  $n(z)$  eine scharfe Stufenfunktion und  $\partial n(z)/\partial z = \Delta n \cdot \delta_D(z - z_j)$  mit der Dirac-Deltafunktion  $\delta_D(z)$ , womit das Betragsquadrat des Integrals unabhängig von  $q_z$  den Wert  $|\Delta n|^2$  annimmt. Für ideal glatte Grenzflächen



**Abb. 3.8:** Zum Grenzflächenformfaktor, s. Text.

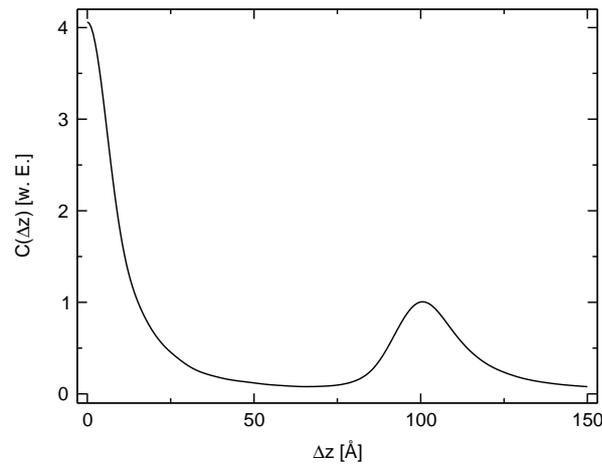
ist demnach  $I(q_z) \propto q_z^{-4}$ . Bei rauhen Grenzflächen fällt die Intensität schneller ab. Der kinematisch genäherte Ausdruck der Reflektivität ist für  $q_z \rightarrow 0$  divergent, der Bereich der Vielfachstreuung kann mit ihm nicht beschrieben werden. Der Gültigkeitsbereich der Näherung ist in etwa  $q_z \gtrsim 3q_c$  mit  $q_c = 2k_1 \sin(\alpha_c)$ . Wegen dieser Einschränkung und des gegenüber dem Rekursionsformalismus größeren Rechenaufwandes hat eine Analyse in kinematischer Näherung eine geringere Bedeutung.

Nach Gl. 3.26 ist es jedoch möglich, durch inverse Fouriertransformation Aussagen über den Brechungsindexverlauf zu machen, ohne Modellannahmen zu verwenden. Da nur die spekuläre Intensität, aber nicht die Amplitude der Streuwelle gemessen werden kann, ist die Information über die Phase nicht zugänglich. Daher kann aus der inversen Fouriertransformation nicht der Brechungsindexgradient, sondern gemäß dem Wiener-Khinchin-Theorem nur dessen Korrelationsfunktion bestimmt werden. Man definiert, wie in [42] genauer ausgeführt, die Größe

$$C(\Delta z) = \left| \int_{q_{z,1}}^{q_{z,2}} q_z^4 I(q_z) e^{iq_z \Delta z} dq_z \right|^2. \quad (3.27)$$

$C(\Delta z)$  hängt stark von den Integrationsgrenzen  $q_{z,1}$  und  $q_{z,2}$  ab. Da Gl. 3.27 auf der kinematischen Näherung basiert, sollte  $q_{z,1} \gtrsim 3q_c$  gewählt werden, um das Divergenzproblem zu vermeiden. Für  $q_{z,2}$  kann ein genügend großer Wert des  $q_z$ -Bereiches gewählt werden. Für das System Au(100 Å)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist das Ergebnis der inversen Fouriertransformation in Abb. 3.9 zu sehen. Man erkennt ein Maximum bei  $\Delta z = 0$ , welches der mittleren Autokorrelation beider Grenzflächenhöhenverteilungen entspricht und eines bei  $\Delta z = 100$  Å, was mit der Schichtdicke identifiziert werden muß. Die Breiten der Maxima geben Auskunft über die Rauigkeit der Grenzflächen, jedoch ist eine detaillierte Auswertung schwierig, da bei jedem Maximum die Information mehrerer Grenzflächen involviert ist. Daher liefert diese Methode nur eine grobe Einschätzung der vertikalen Schichtstruktur.

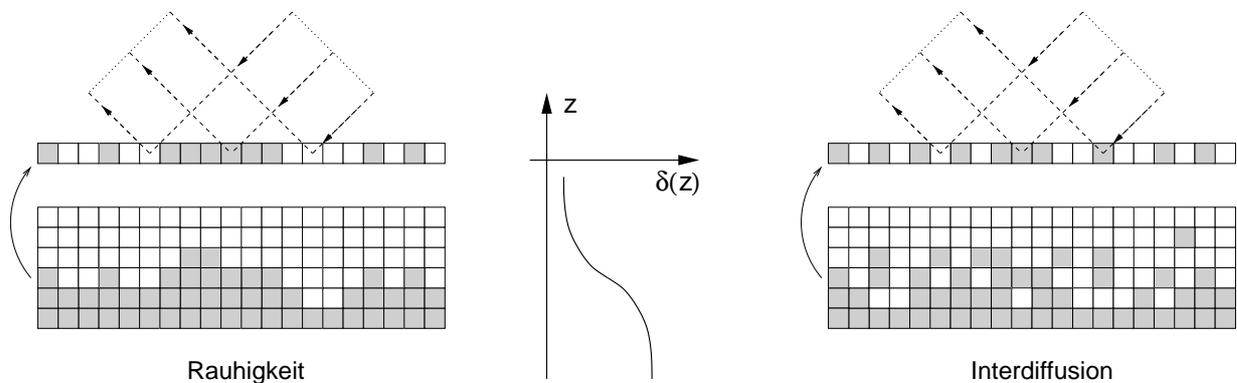
Es gibt darüberhinaus Methoden, mit denen eine Inversion von Reflektivitätsdaten unter Berücksichtigung der Phase der Streuwelle durchführbar ist. Erfüllt das Streupotential (Gl. 3.23) bestimmte Bedingungen, kann die Phase abgeschätzt und das Streu-



**Abb. 3.9:** Fouriertransformation des Brechungsindexgradienten von Au(100 Å)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Fourierspektralbereich von  $q_{z,1} = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $q_{z,2} = 0.75 \text{ \AA}^{-1}$ .

potential bzw. Brechungsindexprofil rekonstruiert werden [43].

Ein kontinuierlicher Brechungsindexverlauf an Grenzflächen kann außer durch Rauigkeit auch durch Interdiffusion zustande kommen. Das ist in Abb. 3.10 dargestellt.



**Abb. 3.10:** Schema von rauher und interdiffundierter Grenzfläche. Die Quadrate repräsentieren diskretisierte Elektronendichtepakete, die man als *Atome* bezeichnen kann. Die gestrichelten Pfeile markieren die Richtung der einfallenden und an den Atomen spekulär gestreuten Wellen.

Während die Materialien im Falle von Rauigkeit eine scharfe Grenzlinie besitzen, sind die Atome bei Interdiffusion an der Grenzfläche vermischt. Betrachtet man nun jeweils eine Atomlage aus dem Grenzflächenbereich, so wird deutlich, daß der Phasenunterschied zwischen einfallender und gestreuter Welle für diese Atome im spekulären Fall gleich ist, und zwar unabhängig von der lateralen Position. Die Summe der Streuwellen hängt nur davon ab, in welchem Zahlenverhältnis die jeweiligen Elemente stehen. Verschiedene Atomlagen besitzen aufgrund verschiedener Atomzahlverhältnisse unterschiedliche Streuwellensummen mit einer von Null verschiedenen Phasendifferenz. Daher ist für die Reflektivität nur das lateral gemittelte, vertikale Brechungsindexprofil

ausschlaggebend. Die unmittelbare Folge ist, daß Rauigkeit und Interdiffusion durch spekuläre Streuung nicht unterschieden werden können.

Um die laterale Struktur der Rauigkeit zu bestimmen, muß die Streuintensität für Streuvektoren  $\vec{q}$  mit einer von Null verschiedenen, lateralen Komponente

$$\vec{q}_{\parallel} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

gemessen werden. Diesem Komplex ist die Theorie der diffusen Röntgenstreuung an rauen Grenzflächen bei kleinen Winkeln im übernächsten Abschnitt gewidmet.

Zuvor wird auf die statistische Beschreibung der Morphologie von Grenzflächen eingegangen, die in dem theoretischen Formalismus der diffusen Röntgenstreuung verwendet wird.

## 3.2 Morphologie von Grenzflächen

Eine große Klasse rauher Grenzflächen kann in geeigneter Weise durch Fraktale beschrieben werden, die in verallgemeinerter Hinsicht bei vielen in der Natur vorkommenden Strukturen Anwendung finden. Fraktale sind Strukturobjekte, die sich durch Ähnlichkeitseigenschaften bei einer Skalentransformation definieren. Dabei sind mathematische Fraktale, wie z. B. der „Cantorsche Satz“, dessen Struktur aufgrund seines Aufbaus deterministisch ist und eine uneingeschränkte Skalentransformationsinvarianz besitzt, von physikalischen Fraktalen, die stochastische Eigenschaften besitzen und deren Transformationsinvarianz nur in einem endlichen Skalenbereich gültig ist, zu unterscheiden.

Fraktale Objekte können in verschiedenen euklidischen Dimensionen  $d_E$  eingebettet sein. Bei makroskopischen Objekten, wie Küstenlinien ist  $d_E = 2$ , Wolkenformationen, das Astwerk von Bäumen und Sternengalaxien haben die Dimension  $d_E = 3$ . Im Mikrokosmos vorkommende Volumenfraktale sind z. B. poröse Materialien. Fraktalen wird ein erweiterter Dimensionsbegriff zugewiesen, die sogenannte *fraktale Dimension*  $d_f$ , die folgendermaßen definiert werden kann: das Volumen  $V$  eines homogenen Objektes kann durch eine bestimmte Anzahl  $N(l)$  von Quadern der Kantenlänge  $l$  ausgeschöpft werden, d. h.  $V = N(l)l^{d_E}$  mit  $N(l) \propto l^{-d_E}$ ; bei fraktalen Objekten gilt dann analog  $N(l) \propto l^{-d_f}$ . Die fraktale Dimension kann somit als Grenzwert

$$d_f = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln(N(l))}{\ln(1/l)}$$

definiert werden [44]. Wenn ein Teilausschnitt eines Fraktals isotrop, d. h. in allen Raumrichtungen gleich, auf die Ausmaße der Gesamtstruktur vergrößert wird und danach statistisch betrachtet dieselbe Morphologie wie das Ausgangsobjekt besitzt, wird es *selbstähnlich* genannt. Ist eine anisotrope Transformation erforderlich, spricht man von einem *selbstaffinen* Fraktal. Eine Vielfalt von Grenzflächen ist zur Klasse der

selbstaffinen Fraktale hinzuzurechnen, daneben existieren aber auch Grenzflächen, deren Rauigkeitsstrukturen nicht selbstaffin beschaffen sind.

Ist  $H(x)$  der (eindimensionale) Höhenverlauf einer selbstaffinen Grenzfläche, dann kann die Invarianz der anisotropen Transformation um den Skalenfaktor  $b$  folgendermaßen ausgedrückt werden :

$$H(x) \rightarrow b^{-h} H(bx) \quad (h < 0 \leq 1) \quad , \quad (3.30)$$

d. h., bei lateraler Vergrößerung um den Faktor  $b$  wird vertikal um den Faktor  $b^h$  vergrößert.  $h$  wird Rauigkeitsexponent oder auch Hurstparameter genannt und charakterisiert die Textur der Rauigkeit. Die fraktale Dimension der selbstaffinen Grenzfläche ist durch

$$d_f = 3 - h$$

gegeben.

### 3.2.1 Statistische Aspekte rauher Grenzflächen

Die Rauigkeit von Grenzflächen besitzt i. Allg. stochastischen Charakter, d. h., der Höhenverlauf ist nicht regulär, sondern besitzt einen Zufallscharakter. Aufgrund dieser Eigenschaft ist die Beschreibung von Grenzflächen durch eine explizite Höhenverteilungsfunktion  $H(\vec{\rho})$  mit der lateralen Komponente des Ortsvektors

$$\vec{\rho} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

unangebracht. Vielmehr ist eine statistische Beschreibung, die die Grenzfläche als Mittelwert charakterisiert, sinnvoll. Von zentraler Bedeutung ist hierbei die laterale Korrelationsfunktion :

$$C(\vec{R}) = \langle H(\vec{\rho}) H(\vec{\rho} + \vec{R}) \rangle_{\vec{\rho}} \quad , \quad (3.33)$$

die aussagt, wie stark die Höhenwerte zweier Positionen mit lateralem Abstandsvektor  $\vec{R}$  zueinander in Bezug stehen. Allgemein ist statt des Mittelwertes über die Probenfläche der Mittelwert über das Ensemble aller möglichen Realisierungen der Grenzfläche zu verwenden. Die Annahme, die hier gemacht wurde ist die, daß beide Mittelwerte äquivalent sind. In diesem Fall spricht man von Ergodizität.

Zwei Grenzwerte für die Korrelationsfunktion sind offensichtlich :

- für  $|\vec{R}| = 0$  ist  $C = \langle H(\vec{\rho})^2 \rangle_{\vec{\rho}} = \sigma^2$ . Die Korrelation ist maximal und ihr Wert ist gleich der Varianz  $\sigma^2$  der Höhenverteilung
- für  $|\vec{R}| = \infty$  sind die Höhenwerte aufgrund von stochastischer Fluktuation vollkommen ohne Bezug, also  $C(\infty) = 0$

In diesem Zusammenhang ist es zweckdienlich, die mittlere, quadratische Abweichung der Höhenwerte als Funktion des Abstandsvektors der Bezugspunkte einzuführen :

$$g(\vec{R}) = \langle (H(\vec{\rho}) - H(\vec{\rho} + \vec{R}))^2 \rangle_{\vec{\rho}} \quad . \quad (3.34)$$

$g(\vec{R})$  ist mit  $C(\vec{R})$  über  $g(\vec{R}) = 2\sigma^2 - 2C(\vec{R})$  verknüpft. Beschränkt man sich auf isotrope Rauigkeit, kann  $\vec{R}$  formal durch  $R \equiv |\vec{R}|$  ersetzt werden. Aus der Transformationseigenschaft (Gl. 3.30) kann man ableiten, daß  $g(R)$  im Bereich selbstaffiner Rauigkeit mit

$$g(R) \propto R^{2h} \quad (0 < h \leq 1) \quad (3.35)$$

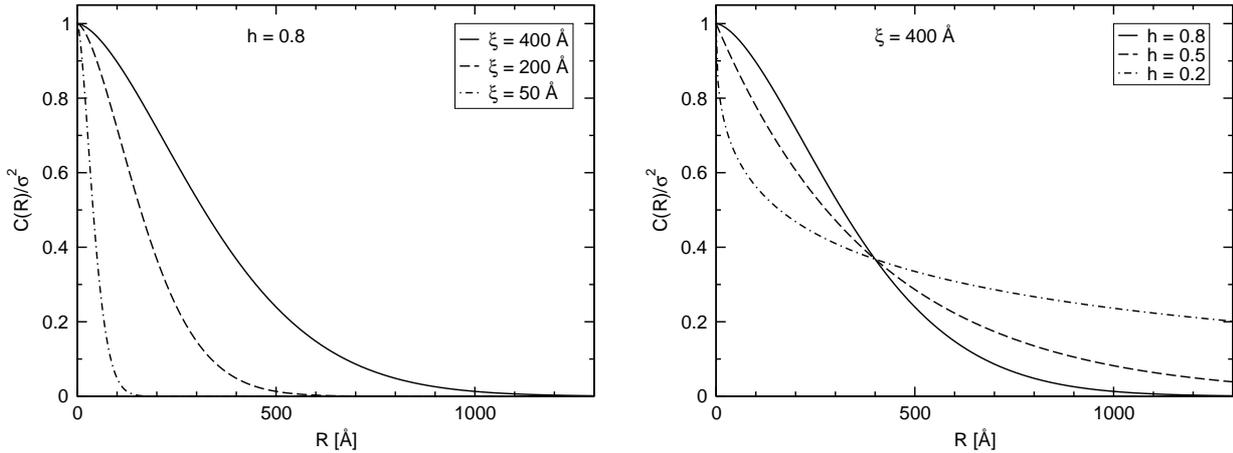
skaliert. Für  $R \rightarrow \infty$  tendiert  $g$  gegen  $2\sigma^2$ . In diesem makroskopischen Bereich ist die Rauigkeit nicht mehr selbstaffin. Ein physikalisch sinnvolles Modell, welches beide Bedingungen erfüllt, ist von Sinha et al. vorgeschlagen worden [45] :

$$g(R) = 2\sigma^2(1 - e^{-(R/\xi)^{2h}}) \quad , \quad (3.36)$$

mit der charakteristischen Korrelationslänge  $\xi$ . Damit folgt für die Korrelationsfunktion

$$C(R) = \sigma^2 e^{-(R/\xi)^{2h}} \quad . \quad (3.37)$$

$R \ll \xi$  (starke Korrelation) ist der Bereich, in dem Selbstaffinität vorliegt. Abb. 3.11



**Abb. 3.11:** Eindimensionale (isotrope) Korrelationsfunktionen für verschiedene Hurstparameter  $h$  und Korrelationslängen  $\xi$ .

verdeutlicht die Abhängigkeit der Korrelationsfunktion von  $h$  und  $\xi$ . Die Korrelationslänge bestimmt die „Reichweite“ der Korrelationsfunktion, während der Hurstparameter die Form definiert. Für kleine Werte von  $h$  fällt  $C(R)$  für  $R < \xi$  schnell und für  $R > \xi$  langsam ab. Neben Gl. 3.37 sind folgende physikalisch konsistente Ansätze für die Korrelationsfunktion von G. Palasantzas und J. Krim vorgeschlagen und detailliert diskutiert worden [46] :

$$\begin{aligned} C_{PK1}(R) &= \sigma^2(1 - (\tanh(R/\xi))^{2h}) \\ C_{PK2}(R) &= \sigma^2(1 - e^{-(R/\xi)^h} [2\cosh(R/\xi) - 2]^h) \\ C_{PK3}(R) &= \sigma^2(1 - [1 - e^{-(R/\xi)^2}]^h) \quad . \end{aligned} \quad (3.38)$$

Die funktionale Abhängigkeit von  $h$  ist bei allen drei Formen ähnlich, die der Korrelationslänge jedoch z. T. stark unterschiedlich. D. h., der Zahlenwert des Parameters  $\xi$ , mit

dem eine experimentell ermittelte Korrelation beschrieben wird, hängt empfindlich von der dataillierten Form der Korrelationsfunktion ab. Daher ist es günstig, sich zwecks Vergleichbarkeit auf ein und dieselbe Funktion zu beziehen und mag auch der Grund dafür sein, daß die Korrelationsfunktion nach Gl. 3.37 breite Anwendung findet.

Der Korrelationsfunktion, welche im Realraum über eine Fläche  $\mathcal{A}$  gemittelt definiert ist, entspricht nach dem Wiener-Khinchin-Theorem einer Größe im reziproken Raum. Sind

$$\{H(\vec{\rho}), \tilde{H}(\vec{q}_{\parallel})\}$$

ein Paar von Fouriertransformierten, so sind

$$\{\mathcal{A}C(\vec{R}), |\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel})|^2\}$$

ebenfalls ein Transformationspaar. In diesem Zusammenhang wird der Begriff der *spektralen Leistungsdichte*

$$L(\vec{q}_{\parallel}) := |\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel})|^2 \quad (3.39)$$

eingeführt. Aus ihr kann  $\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel})$  über

$$\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel}) = \sqrt{L(\vec{q}_{\parallel})} e^{i\phi(\vec{q}_{\parallel})} \quad (3.40)$$

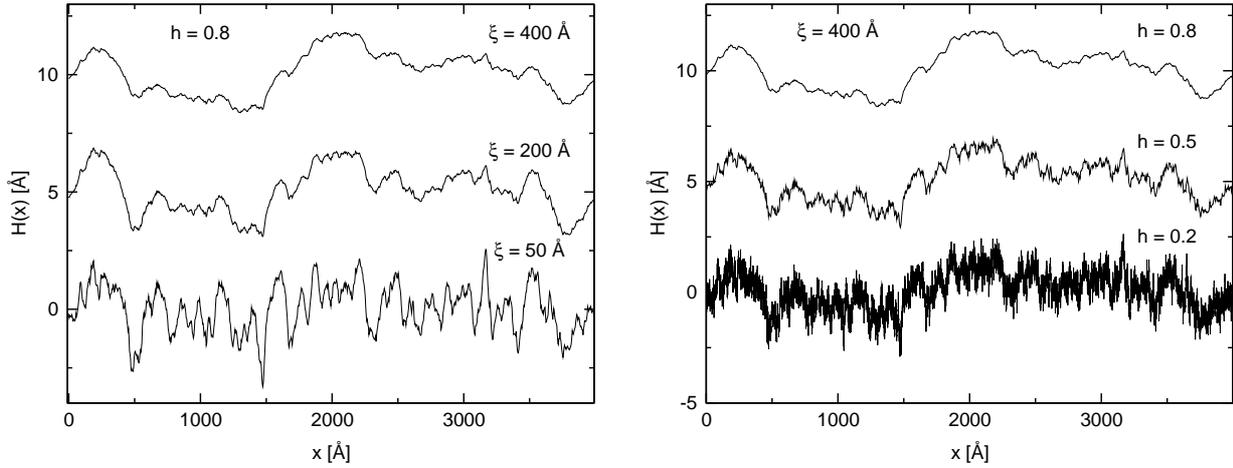
dargestellt werden.  $\phi(\vec{q}_{\parallel})$  ist wegen des Phasenproblems experimentell nicht zugänglich. Man kann jedoch durch eine willkürliche Wahl der Phase  $\phi(\vec{q}_{\parallel})$  zu einer repräsentativen Darstellung von  $H(\vec{\rho})$  gelangen [47]. Dazu genügt es, die Phasen  $\phi(\vec{q}_{\parallel})$  durch Zufallszahlen (*rnd*) im Intervall  $[0, 2\pi]$  zu bestimmen. Eine inverse Fouriertransformation in den Realraum liefert dann den Höhenverlauf. Zusammengefaßt sind folgende Operationen notwendig, um von der Korrelationsfunktion einen repräsentativen Höhenverlauf zu berechnen :

- Fouriertransformation von  $C(\vec{R})$ ,  $\mathcal{F}(C(\vec{R})) = \frac{1}{\mathcal{A}} L(\vec{q}_{\parallel})$
- Konstruktion von  $\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel})$  durch  $\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel}) = \sqrt{L(\vec{q}_{\parallel})} e^{i\phi(\vec{q}_{\parallel})}$  mit  $\phi(\vec{q}_{\parallel}) = rnd[0, 2\pi]$
- Fourierreücktransformation von  $\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel})$  in den Realraum,  $\mathcal{F}^{-1}(\tilde{H}(\vec{q}_{\parallel})) = H(\vec{\rho})$

Für die Korrelationsfunktionen in Abb. 3.11 sind die entsprechenden Höhenverläufe in Abb. 3.12 zu sehen. Daraus ist ersichtlich, daß die Korrelationslänge die Rolle einer „Rauhigkeitswellenlänge“ spielt. Der Hurstparameter bestimmt die Kontur des Höhenverlaufes. Werte von  $h \rightarrow 1$  liefern scharfe Konturen, gleichsam zweidimensionalen Flächen. Daher ist anschaulicherweise  $d_f \rightarrow 3 - 1 = 2$ . Kleine Werte von  $h$  erzeugen stark zerklüftete oder verrauschte Grenzflächen, die quasi ein Volumen einnehmen. Daher ist  $d_f \rightarrow 3$ .

An dieser Stelle sollen einige wesentliche Schlußfolgerungen und Konsequenzen im Hinblick auf die Interpretation einer Datenanalyse gezogen werden.

Das selbstaffine Fraktal ist strenggenommen nur eine Modellvorstellung einer Grenzflächenstruktur. Ist das Modell den physikalischen Gegebenheiten angemessen, kann



**Abb. 3.12:** Eindimensionale Höhenverläufe für verschiedene Hurstparameter  $h$  und Korrelationslängen  $\xi$ . Die Kurven, die für  $\sigma = 1 \text{ \AA}$  berechnet wurden, sind der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

die Struktur im Rahmen der statistischen Beschreibung selbstaffiner Grenzflächen unter Verwendung der Modellfunktion in Gl. 3.37 analysiert und verstanden werden. Es sind jedoch Fälle denkbar, in denen Gl. 3.37 unangepaßt ist. Beispielsweise mag es Grenzflächen geben, die mehrere Korrelationslängen besitzen. In dieser Arbeit ist generell obige Modellfunktion als Ansatz verwendet werden, auch für Grenzflächen, die ggf. nicht selbstaffin sind. Das wird damit gerechtfertigt, daß sie aufgrund der exponentiellen Form die geforderten Eigenschaften der Korrelationsfunktion erfüllt, und anhand der Fourieranalyse (s. Abb. 3.12) geeignet ist, die Grenzfläche durch eine RMS-Rauhigkeit, eine laterale Korrelationslänge und eine Texturierung mit den entsprechenden Parametern  $\sigma$ ,  $\xi$ ,  $h$  zu charakterisieren. Für Grenzflächen, die nicht selbstaffin sind, ist  $h$  nicht als Skalierungsexponent zu interpretieren, sondern als effektiver „Parameter“ der Grenzflächenkontur.

Beispielsweise ist das Schichtwachstum vieler Materialien vor allem bei tiefen Temperaturen durch eine Diffusionsbarriere (Schwoebel-Barriere) an Stufenkanten geprägt, was zu dreidimensionalem Inselwachstum mit nichtfraktalen Oberflächen führt. Dieser Fall wird anhand experimenteller Ergebnisse in Kap. 8 ausführlich diskutiert.

### 3.2.2 Vertikale Korrelation rauher Grenzflächen

I. Allg. sind die Rauigkeiten verschiedener, insbesondere benachbarter Grenzflächen nicht vollkommen bezuglos, sondern besitzen eine vertikale Korrelation. Die Ursache dafür ist in der wachstumsbedingten Replikation von Rauigkeiten zu suchen. Die statistische Beschreibung geht von der Kreuzleistungsdichte

$$L_{jk}(\vec{q}_{\parallel}) := \langle \tilde{H}_j^*(\vec{q}_{\parallel}) \tilde{H}_k(\vec{q}_{\parallel}) \rangle \quad (3.41)$$

aus, die allgemein durch einen Ensemblemittelwert definiert ist. Wegen Gl. 3.40 folgt

$$L_{jk}(\vec{q}_{\parallel}) = \langle \sqrt{L_j(\vec{q}_{\parallel}) L_k(\vec{q}_{\parallel})} e^{i(\phi_k(\vec{q}_{\parallel}) - \phi_j(\vec{q}_{\parallel}))} \rangle \quad (3.42)$$

Unter der Annahme der Ergodizität der Grenzflächen reduziert sich das Ensemblemittel auf eine Mittelung der Phasendifferenz, da die Leistungsdichten für alle Elemente des Ensembles gleich sind. Nimmt man ferner  $(\phi_k(\vec{q}_{\parallel}) - \phi_j(\vec{q}_{\parallel}))$  als gaußverteilt an, folgt

$$\langle e^{i(\phi_k(\vec{q}_{\parallel}) - \phi_j(\vec{q}_{\parallel}))} \rangle_{\Delta\phi} = e^{-\sigma_{\phi,jk}^2/2} \quad , \quad (3.43)$$

wobei der Mittelwert als unabhängig von  $\vec{q}_{\parallel}$  angenommen wird. Man kann die Varianz der Phasendifferenzverteilung durch  $\xi_{v,jk} = 2|z_j - z_k|/\sigma_{\phi,jk}^2$  mit der vertikalen Korrelationslänge  $\xi_{v,jk}$  in Verbindung bringen. Aus Gründen der Einfachheit wird die vertikale Korrelationslänge oft für alle Grenzflächen  $j, k$  als einheitlich<sup>2</sup> angenommen, also  $\xi_{v,jk} = \xi_v$ . Damit wird aus Gl. 3.42

$$L_{jk}(\vec{q}_{\parallel}) = \sqrt{L_j(\vec{q}_{\parallel})L_k(\vec{q}_{\parallel})} e^{-\frac{|z_j - z_k|}{\xi_v}} \quad . \quad (3.44)$$

Daraus kann über die inverse Fouriertransformation direkt die Kreuzkorrelationsfunktion berechnet werden :

$$C_{jk}(\vec{R}) = \frac{1}{\mathcal{A}} \mathcal{F}^{-1}(L_{jk}(\vec{q}_{\parallel})) \quad . \quad (3.45)$$

Die Kreuzkorrelationsfunktion  $C_{jk}(\vec{R})$  zweier Grenzflächen im Abstand  $|z_j - z_k|$  kann somit aus den Autokorrelationsfunktionen  $C_j(\vec{R})$  und  $C_k(\vec{R})$  und der vertikalen Korrelationslänge  $\xi_v$  durch folgende Operationen berechnet werden :

- Berechnung der Leistungsdichten  $L_j(\vec{q}_{\parallel})$  und  $L_k(\vec{q}_{\parallel})$  über Fouriertransformation von  $C_j(\vec{R})$ ,  $C_k(\vec{R})$  :  $\mathcal{F}(C_j(\vec{R})) = \frac{1}{\mathcal{A}} L_j(\vec{q}_{\parallel})$ ,  $\mathcal{F}(C_k(\vec{R})) = \frac{1}{\mathcal{A}} L_k(\vec{q}_{\parallel})$
- Konstruktion der Kreuzleistungsdichte  $L_{jk}(\vec{q}_{\parallel})$  aus  $L_j(\vec{q}_{\parallel})$  und  $L_k(\vec{q}_{\parallel})$ ,  $|z_j - z_k|$  und der vertikalen Korrelationslänge  $\xi_v$  :  $L_{jk}(\vec{q}_{\parallel}) = \sqrt{L_j(\vec{q}_{\parallel})L_k(\vec{q}_{\parallel})} e^{-\frac{|z_j - z_k|}{\xi_v}}$
- Berechnung der Kreuzkorrelationsfunktion  $C_{jk}(\vec{R})$  über inverse Fouriertransformation von  $L_{jk}(\vec{q}_{\parallel})$  :  $C_{jk}(\vec{R}) = \frac{1}{\mathcal{A}} \mathcal{F}^{-1}(L_{jk}(\vec{q}_{\parallel}))$

### 3.2.3 Dynamische Skalierung

Die dynamische Skalierung ist ein Konzept, das sich beim Verständnis der zeitlichen Entwicklung der Oberflächenmorphologie beim Wachstum von Schichten bewährt hat [48, 49, 50, 51], und mit dem Aussagen über die Kinetik des Wachstumsprozesses gemacht werden können. Die Skaleninvarianz selbstaffiner Oberflächen ist dabei grundlegend.

Man betrachtet dazu ein ideal glattes Substrat der Breite  $L$ , auf das mit konstanter Rate Teilchen eines Materials deponiert werden. Beim Wachstum entwickelt sich aufgrund

<sup>2</sup>Das ist eine bedeutende Einschränkung. Besitzen die Schichten einer Probe unterschiedliche Wachstumseigenschaften, und damit verbunden eine verschiedene Replikation, ist diese vereinfachende Annahme nicht mehr gerechtfertigt. Es ist dann unter Umständen eine guppenweise Zuordnung der Grenzflächen an verschiedene, vertikale Korrelationslängen denkbar.

dessen ein orts- und zeitabhängiger Höhenverlauf  $H(\vec{\rho}, t)$ . Solange sich die laterale Korrelationslänge  $\xi$  weit unterhalb der Probedimension  $L$  befindet, kann eine Skalierung der Oberflächenrauigkeit, die explizit von  $L$  und  $t$  abhängt, in der exponentiellen Form

$$\sigma(L, t) \propto t^{\beta_s} \quad (3.46)$$

angenommen werden. Für Depositionszeiten weit oberhalb einer charakteristischen Übergangszeit  $t_\times$  wird die Korrelationslänge vergleichbar mit  $L$  und die Rauigkeit strebt gegen den Sättigungswert

$$\sigma(L, t \rightarrow \infty) \propto L^h \quad . \quad (3.47)$$

Aus der Transformationseigenschaft selbstaffiner Fraktale folgt einerseits  $\sigma \propto \xi^h$ , woraus in Verbindung mit Gl. 3.46

$$\xi \propto t^{\beta_s/h} \quad (3.48)$$

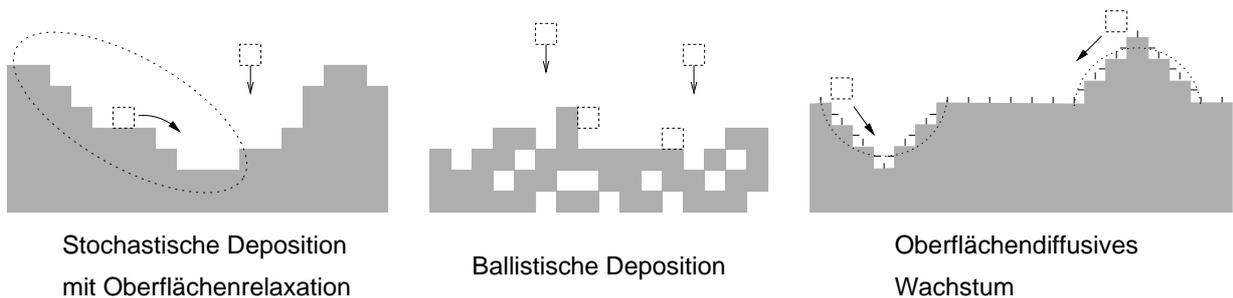
für  $t \ll t_\times$  folgt. Da die Dicke der deponierten Schicht proportional zur Zeit ist, kann statt Gl. 3.46 und Gl. 3.48 auch

$$\sigma \propto d^{\beta_s} \quad , \quad \xi \propto d^{\beta_s/h} \quad (3.49)$$

geschrieben werden.

Für verschiedene, in der Literatur diskutierte Wachstumsmodelle haben die Exponenten  $h$  und  $\beta_s$  charakteristische Werte, s. d. aus deren experimentellen Bestimmung Rückschlüsse auf die mikroskopische Wachstumskinetik gezogen werden können.

Drei Wachstumsmodelle, die in der Literatur oft diskutiert werden, und auf die in dieser Arbeit eingegangen wird, sind die *stochastische Deposition mit Oberflächenrelaxation* [52], die *ballistische Deposition* [53] und das *oberflächendiffusive Wachstum* [54, 55]. Die Wachstumsprozesse sind in Abb. 3.13 dargestellt und werden im Folgenden be-



**Abb. 3.13:** Schema verschiedener Wachstumsprozesse, s.Text.

schrieben.

**Stochastische Deposition** Die Teilchen bleiben dabei an der Stelle, wo sie auftreffen, haften. In einem diskreten Gitter würde dies zu einer spaltenartigen Morphologie ohne Leerstellen führen, deren Rauigkeit gemäß  $\sigma \propto t^{1/2}$  zunimmt und lateral vollkommen unkorreliert ist. Eine Erweiterung dieses Modells ist die Oberflächenrelaxation. Dabei diffundiert das Teilchen nach dem Auftreffen eine

endliche Distanz<sup>3</sup>, um sich an der tiefsten Stelle, die es findet, zur Ruhe zu setzen. Dadurch wird eine laterale Korrelation und eine Glättung von rauen Strukturen bewirkt. Die Wachstumseigenschaft manifestiert sich im Rahmen einer Kontinuumbeschreibung in einer Differentialgleichung für die orts- und zeitabhängige Höhenverteilung<sup>4</sup> [56] :

$$\frac{\partial H(\vec{\rho}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 H + \eta(\vec{\rho}, t) \quad . \quad (3.50)$$

Gl. 3.50 ist als *Edwards-Wilkinson-Gleichung* bekannt.  $\eta(\vec{\rho}, t)$  repräsentiert stochastisches Rauschen und der Term  $\nu \nabla^2 H$  bewirkt die Glättung der Oberfläche;  $\nu$  wird in diesem Zusammenhang auch als Oberflächenspannung bezeichnet. Die Lösung der Gleichung liefert für die Euklidische Dimension  $d_E = 3$  die Exponenten  $h = \beta_s = 0$  [57]. In diesem Fall skaliert die Rauigkeit bei initialer Bedeckung logarithmisch mit der Zeit, bevor die Sättigung erreicht wird. Der Sättigungswert skaliert logarithmisch mit der Systemgröße,  $\sigma(L, t \rightarrow \infty) \propto \log(L)$ .

**Ballistische Deposition** Bei diesem Wachstumsmodell bleiben die Teilchen beim Auftreffen am nächstgelegenen Nachbarpartikel haften, was im Gegensatz zur stochastischen Deposition auch eine seitliche Bindung ermöglicht. Dadurch kommt ein laterales Wachstum zustande, das einerseits die Oberflächenrauigkeit lateral korreliert, andererseits auch Leerstellen erzeugt, womit das Material porös wird. Eine Kontinuumbeschreibung, die auch eine Relaxation berücksichtigt, führt auf eine erweiterte Form von Gl. 3.50, der sogenannten *Kardar-Parisi-Zhang Gleichung* [58] :

$$\frac{\partial H(\vec{\rho}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 H + \frac{\kappa}{2} (\nabla H)^2 + \eta(\vec{\rho}, t) \quad . \quad (3.51)$$

Das laterale Wachstum wird durch den nichtlinearen Term  $\sim (\nabla H)^2$  berücksichtigt. Für  $d_E = 3$  sind die Skalierungsexponenten nicht bekannt. Extensive Simulationen von Wachstumsmodellen, von denen man davon ausgehen kann, daß sie zu der durch Gl. 3.51 definierten Klasse gehören, haben Werte von  $h = 0.33$ ,  $\beta_s = 0.22$  [59] und  $h = 0.4$ ,  $\beta_s = 0.25$  [60] ergeben.

**Wachstum mit Oberflächendiffusion** Bei der MBE, insbesondere bei höheren Temperaturen, ist die Oberflächendiffusion außerordentlich bedeutend. Sie erzeugt auf der Oberfläche einen makroskopischen Teilchenstrom, der lokal von der Krümmung der Oberfläche abhängt. Auf dieser Grundlage haben Wolf und Villain [54] sowie Das Sarma und Tamborenea [55] eine lineare Differentialgleichung für den Höhenverlauf bei fortgeschrittenem Wachstum im Rahmen einer Kontinuumbeschreibung aufgestellt :

$$\frac{\partial H(\vec{\rho}, t)}{\partial t} = -K \nabla^4 H + F + \eta(\vec{\rho}, t) \quad . \quad (3.52)$$

<sup>3</sup>Die Oberflächenrelaxation ist keine Diffusion im eigentlichen Sinne, sondern ein effektives Konzept, welches eine Oberflächenspannung erzeugt.

<sup>4</sup>Die mittlere Zuwachsrates der Schichtdicke, die mit der Depositionsrates identisch ist, wird üblicherweise in Gl. 3.50 weggelassen, was durch eine geeigneten Wahl des Koordinatensystems erreicht werden kann.

Der  $-K\nabla^4 H$ -Term bezieht sich auf den Diffusionsprozeß und  $F$  ist die mittlere Aufdampftrate. Da „gekrümmte“ Oberflächenbereiche je nach Ausrichtung der Krümmung eine erhöhte oder verminderte Dichte von Teilchenbindungen besitzen (vgl. Abb. 3.13), führt die Diffusion auf verhältnismäßig glatte Oberflächen. Die Lösung der Gleichung führt auf die Exponenten  $h = 1$ ,  $\beta_s = 1/4$ .

Eine Erweiterung auf den nichtlinearen Fall in niedrigster Ordnung kann durch folgenden Ansatz bewerkstelligt werden [61] :

$$\frac{\partial H(\vec{\rho}, t)}{\partial t} = -K\nabla^4 H + \lambda_1 \nabla^2 (\nabla H)^2 + F + \eta(\vec{\rho}, t) \quad , \quad (3.53)$$

und führt auf die Exponenten  $h = 2/3$  und  $\beta_s = 1/5$ .

Im Rahmen dieses Modells ist es wichtig, das Phänomen der Diffusionsbarriere an Stufenkanten, die sogenannte Schwoebelbarriere anzusprechen [62, 63]. Die Barriere entsteht dadurch, daß Atome von der Oberseite einer Stufe aufgrund fehlender „Bindungspartner“ an deren Unterseite nicht abwärts diffundieren können, wenn ihre kinetische Energie zu klein bzw. die Substrattemperatur zu gering ist. Dadurch wird der aufwärts gerichtete Teilchendiffusionsstrom größer als der abwärts gerichtete, was zu einem dreidimensionalen Inselwachstum führt. Die daraus entstehende Morphologie ist durch Hügel geprägt, die bei fortschreitender Deposition immer steiler und breiter werden, woraus sich eine Wachstumsinstabilität ergibt [64]. Die Oberflächen sind aufgrund der Hügel, deren Größe in einem charakteristischen Bereich liegt und deren Facetten vergleichsweise glatt beschaffen sind, nicht selbstaffin, d. h., es sind keine wachstumskinetischen Exponenten  $h$ ,  $\beta_s$  definiert.

Es mag eine von den Kristalleigenschaften abhängige, charakteristische Hügelsteigung angenommen werden, bei der der mittlere Teilchendiffusionsstrom Null ist. In diesem Fall haben die Hügel eine pyramidale Gestalt mit Facetten, deren Neigungswinkel der charakteristischen Steigung entspricht. Nach [65] werden dann *effektive* Exponenten  $h = 1$  und  $\beta_s = 1/4$  vorhergesagt, die die Pyramidenrauhigkeit beschreiben.

Eine Kontinuumgleichung, die die Schwoebelbarriere und die damit einhergehende, steiler werdende Hügelmorphologie berücksichtigt, kann formal durch Erweiterung von Gl. 3.52 aufgestellt werden [66] :

$$\frac{\partial H(\vec{\rho}, t)}{\partial t} = -a\nabla \left( \frac{\nabla H}{1 + b(\nabla H)^2} \right) - K\nabla^4 H + F + \eta(\vec{\rho}, t) \quad . \quad (3.54)$$

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Gleichungen, können von Gl. 3.54 keine definierten Skalierungsexponenten abgeleitet werden. Lediglich für kleine Schichtdicken skaliert die Rauigkeit exponentiell.

### 3.3 Diffuse Streuung rauher Grenzflächen

Die oben vorgestellten Konzepte zur statistischen Beschreibung rauher Grenzflächen stehen mit der diffusen Röntgenstreuung im Zusammenhang. Aufgrund der lateralen Struktur von rauhen Grenzflächen ist die Streuintensität für  $\vec{q}_{\parallel} \neq 0$  von Null verschieden und enthält Informationen über die Morphologie parallel zur Grenzfläche. Da in einem Experiment nicht die Streuamplitude, sondern nur deren Betragsquadrat, d. h. die Intensität zugänglich ist, ist es nicht möglich, die Morphologie eines Schichtsystems bzw. die Grenzflächenhöhenverteilungen unmittelbar zu bestimmen, sondern nur deren Korrelationsfunktionen. Die diffuse Streuung von rauhen Grenzflächen kann mit einem störungstheoretischen Verfahren, der sogenannten DWBA (*Distorted Wave Born Approximation*) berechnet werden [67]. Die Anwendung dieser speziellen Störungsrechnung ist von G. H. Vineyard für die Röntgenstreuung bei streifendem Einfall vorgeschlagen worden [68] und in einer grundlegenden Veröffentlichung von S. K. Sinha auf die Streuung an einer rauhen Substratoberfläche angewendet worden [45]. Die Berücksichtigung vertikal korrelierter Grenzflächen wurde von J. Stettner bewerkstelligt [69, 70]. Das Eindringen der Röntgenstrahlung in das Medium wird dabei dynamisch beschrieben, die Streuung an Inhomogenitäten kinematisch. Daher wird Vielfachstreuung an rauhen Strukturen auch in der DWBA nicht berücksichtigt. Die folgende Darstellung der Theorie sowie die Notation ist weitgehend an die Ausführungen in [69] angelehnt.

#### 3.3.1 DWBA-Formalismus

Für die diffuse Streuung an rauhen Grenzflächen wird von der stationären Schrödingergleichung 3.25 ausgegangen. Der Ansatz zur Lösung des Streuproblems beruht auf der quantenmechanischen Störungsrechnung. Das Potential  $V(\vec{r})$  wird in zwei Anteile aufgespalten,

$$V(\vec{r}) = V^0(\vec{r}) + V^1(\vec{r}) \quad . \quad (3.55)$$

$V^0(\vec{r})$  ist das Potential für ideal glatte Grenzflächen, das kleine Störpotential  $V^1(\vec{r})$  beschreibt die Abweichung in Form von Rauigkeit. Der Grundgedanke bzw. die Näherung der DWBA ist, daß die Ausbreitung der transmittierten und reflektierten Wellen im Medium durch die Wellenfunktionen für das ungestörte Potential  $V^0(\vec{r})$  beschrieben wird. Die Streuamplitude, die durch strukturelle Inhomogenitäten an rauhen Grenzflächen hervorgerufen wird, wird in kinematischer Näherung unter Verwendung der Wellenfunktionen des ungestörten Systems berechnet. Im Folgenden seien  $\psi^i(\vec{r})$  und  $\tilde{\psi}^f(\vec{r})$  Lösungen der stationären Schrödingergleichung 3.25 für das ungestörte System mit dem Potential  $V^0(\vec{r})$ , deren Amplituden aus Gl. 3.16 berechnet werden können.  $\tilde{\psi}^f(\vec{r})$  stellt die Wellenfunktion eines zeitumgekehrten Zustandes dar, dessen einfallende, ebene Teilwelle den Wellenvektor  $-\vec{k}^f$  hat. Ferner sei  $|\Psi\rangle$  der Eigenzustand für das System mit dem Gesamtpotential  $V(\vec{r})$  und  $\phi^i(\vec{r})$  eine einfallende, ebene Welle. Der Streuprozess von einem Anfangszustand  $|i\rangle$  in einen Endzustand  $|f\rangle$  ist durch das Übergangsmatrixelement  $\langle f|T|i\rangle$  bestimmt [71], das durch

$$\langle f|T|i\rangle = \langle \tilde{\psi}^f|V^0|\phi^i\rangle + \langle \tilde{\psi}^f|V^1|\Psi\rangle \quad (3.56)$$

ausgedrückt werden kann. In der DWBA wird der unbekannte Eigenzustand  $|\Psi\rangle$  in Gl. 3.56 durch  $|\psi^i\rangle$  ersetzt, s. d.

$$\langle f|T|i\rangle \approx \underbrace{\langle \tilde{\psi}^f|V^0|\phi^i\rangle}_{V_{if}^0} + \underbrace{\langle \tilde{\psi}^f|V^1|\psi^i\rangle}_{V_{if}^1} \quad . \quad (3.57)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  folgt aus dem über das statistische Ensemble repräsentativer Grenzflächensysteme gemittelten Betragsquadrat des Matrixelementes und kann in einen spekulären und diffusen Anteil zerlegt werden :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\langle |\langle f|T|i\rangle|^2 \rangle}{16\pi^2} \approx \frac{\langle |V_{if}^0 + V_{if}^1|^2 \rangle}{16\pi^2} = \underbrace{\frac{|V_{if}^0 + \langle V_{if}^1 \rangle|^2}{16\pi^2}}_{\text{spekulär}} + \underbrace{\frac{\langle |V_{if}^1|^2 \rangle - |\langle V_{if}^1 \rangle|^2}{16\pi^2}}_{\text{diffus}} \quad . \quad (3.58)$$

Die Identität auf der rechten Seite von Gl. 3.58 folgt aus der Tatsache, daß  $V_{if}^1$  eine fluktuierende Größe ist [45].

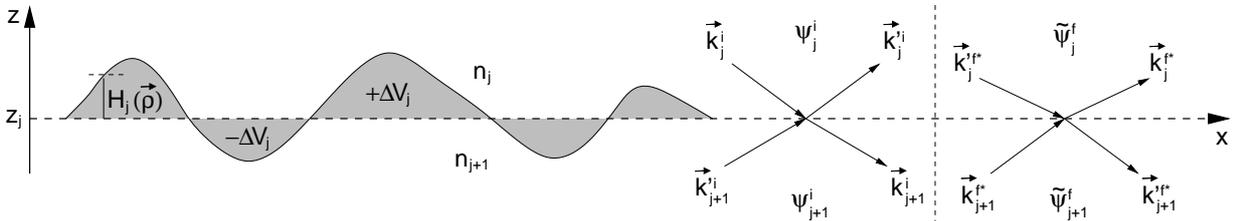
Für den diffusen Streubeitrag ist die Berechnung von  $V_{if}^1$  erforderlich. Folgt man den Ausführungen in [69], ist es zweckdienlich  $V^1(\vec{r})$  als Summe lokalisierter Störpotentiale

$$V^1(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N V_j^1(\vec{r}) \quad (3.59)$$

mit

$$V_j^1(\vec{r}) = \begin{cases} \pm \Delta V_j & \text{für } H_j(\vec{\rho}) \geq z - z_j \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.60)$$

und  $\Delta V_j = k_1^2(n_j^2 - n_{j+1}^2)$  darzustellen. Nach Abb. 3.14 ist  $V_j^1(\vec{r})$  nur im Bereich der „Berge“ und „Seen“ von Null verschieden. Der Betrag des Störpotentials hängt dabei vom Röntgenkontrast der benachbarten Schichten  $j$  und  $j+1$  ab. Die Wellenfunktionen



**Abb. 3.14:** Schema des Störpotentials einer rauen Grenzfläche. Der Höhenverlauf der Grenzfläche  $j$  wird durch  $H_j(\vec{\rho})$  beschrieben. Der Bereich mit  $V^1(\vec{r}) \neq 0$  ist grau schattiert. Rechts sind die Wellenfunktionen  $\psi_j^i$ ,  $\tilde{\psi}_j^f$  und deren Wellenvektoren verdeutlicht.

$\psi^i(\vec{r})$  und  $\tilde{\psi}^f(\vec{r})$  können durch

$$\psi^i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N+1} \psi_j^i(\vec{r}) \quad , \quad \tilde{\psi}^f(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N+1} \tilde{\psi}_j^f(\vec{r}) \quad (3.61)$$

stückweise definiert werden (vgl. Abb. 3.14), mit

$$\psi_j^i(\vec{r}) = \begin{cases} T_j^i e^{i\vec{k}_j^i \vec{r}} + R_j^i e^{i\vec{k}_j^i \vec{r}} & \text{im Medium } j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.62)$$

$$\tilde{\psi}_j^f(\vec{r}) = \begin{cases} T_j^{f*} e^{i\vec{k}_j^{f*} \vec{r}} + R_j^{f*} e^{i\vec{k}_j^{f*} \vec{r}} & \text{im Medium } j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (3.63)$$

wobei die Amplituden  $T_j^i$ ,  $R_j^i$ ,  $T_j^f$  und  $R_j^f$  aus Gl. 3.16 folgen und die Wellenvektoren Abb. 3.14 zu entnehmen sind. Damit folgt

$$V_{if}^1 = \sum_{j=1}^N V_{if,j}^1 := \sum_{j=1}^N \left( \underbrace{\langle \tilde{\psi}_j^f | \Delta V_j | \psi_j^i \rangle}_{H(\vec{\rho}) > 0} + \underbrace{\langle \tilde{\psi}_{j+1}^f | -\Delta V_j | \psi_{j+1}^i \rangle}_{H(\vec{\rho}) < 0} \right). \quad (3.64)$$

Die  $V_{if,j}^1$  können nach [69] vereinfacht berechnet werden, indem die Wellenfunktionen  $\psi^i(\vec{r})$  und  $\tilde{\psi}^f(\vec{r})$  über die mittlere Grenzfläche  $z_j$  hinweg analytisch fortgesetzt werden<sup>5</sup>. Dann folgt

$$V_{if,j}^1 = \Delta V_j \sum_{m=0}^3 G_j^m \cdot \frac{i e^{-i q_{z,j}^m z_j}}{q_{z,j}^m} \int_{\mathcal{G}} d^2 \rho e^{-i \vec{q}_{\parallel} \vec{\rho}} \left( e^{-i q_{z,j}^m H_j(\vec{\rho})} - 1 \right), \quad (3.65)$$

wobei über die kohärent beleuchtete Probenfläche  $\mathcal{G}$  zu integrieren ist. Die Amplituden  $G_j^m$  und Wellenvektorüberträge  $q_{z,j}^m$  hängen davon ab, wie die analytische Fortsetzung der Wellenfunktionen an den Grenzflächen durchgeführt wird. In Tab. 3.1 sind zwei Fortsetzungen dargestellt, die das Reziprozitätstheorem der Optik respektieren. Für die

$G_j^0 = T_{j+1}^i T_{j+1}^f$	$q_{z,j}^0 = k_{z,j+1}^i + k_{z,j+1}^f$	$G_j^0 = T_j^i T_j^f$	$q_{z,j}^0 = k_{z,j}^i + k_{z,j}^f$
$G_j^1 = T_{j+1}^i R_{j+1}^f$	$q_{z,j}^1 = k_{z,j+1}^i - k_{z,j+1}^f$	$G_j^1 = T_j^i R_j^f$	$q_{z,j}^1 = k_{z,j}^i - k_{z,j}^f$
$G_j^2 = R_{j+1}^i T_{j+1}^f$	$q_{z,j}^2 = -q_{z,j}^1$	$G_j^2 = R_j^i T_j^f$	$q_{z,j}^2 = -q_{z,j}^1$
$G_j^3 = R_{j+1}^i R_{j+1}^f$	$q_{z,j}^3 = -q_{z,j}^0$	$G_j^3 = R_j^i R_j^f$	$q_{z,j}^3 = -q_{z,j}^0$

**Tab. 3.1:** Amplituden und Wellenvektorüberträge für analytische Fortsetzungen von Wellenfunktionen ideal glatter Grenzflächen nach [69]. Beide Fortsetzungen erfüllen das Reziprozitätstheorem der Optik.

Berechnungen in dieser Arbeit ist die Variante in Tab. 3.1 links benutzt worden. Für den Wirkungsquerschnitt nach Gl. 3.58 muß der statistische Ensemblemittelwert berechnet werden, wofür die Auto- und Kreuzkorrelationsfunktionen  $C_j(\vec{R}) \equiv C_{jj}(\vec{R})$ ,  $C_{jk}(\vec{R})$  der Grenzflächenhöhenverläufe  $H_j(\vec{\rho})$ ,  $H_k(\vec{\rho})$  verwendet werden. Unter der Annahme, daß die Höhenverteilungen gaußförmig sind, folgt letztlich für den Wirkungsquerschnitt der

<sup>5</sup>Die analytische Fortsetzung ist eine gute Näherung, wenn der Röntgenkontrast der benachbarten Schichten klein ist.

diffusen Streuung [72] :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{diff} &= \frac{\mathcal{G}k_1^2}{16\pi^2} \sum_{j,k=1}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2) (n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \\ &\cdot \sum_{m,n=0}^3 \tilde{G}_j^m \tilde{G}_k^{n*} \exp\left( -\frac{1}{2} \left[ (q_{z,j}^m \sigma_j)^2 + (q_{z,k}^{n*} \sigma_k)^2 \right] \right) \\ &\cdot \mathcal{S}_{jk}^{mn}(q_x, q_y, q_{z,j}^m, q_{z,k}^n) \quad , \end{aligned} \quad (3.66)$$

mit  $\tilde{G}_j^m := G_j^m \exp(-iq_{z,j}^m z_j)$  und dem zweidimensionalen Strukturfaktor

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{jk}^{mn}(q_x, q_y, q_{z,j}^m, q_{z,k}^n) &= \\ \frac{1}{q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dXdY &\left( \exp(q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(X, Y)) - 1 \right) \exp(-i(q_x X + q_y Y)) \quad . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Wenn der Röntgenstrahl senkrecht zur Einfallsebene ( $y$ -Richtung) breit kollimiert ist, ist die experimentelle  $q$ -Auflösung in  $y$ -Richtung gering. Infolgedessen ist in der Messung nur der über die  $q_y$ -Verteilung integrierte Wirkungsquerschnitt zugänglich. Nimmt man die  $q_y$ -Verteilung als in einem weiten Bereich gleichmäßig verteilt an, folgt näherungsweise der eindimensionale Strukturfaktor

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{jk}^{mn}(q_x, q_{z,j}^m, q_{z,k}^n) &:= \int_{-\infty}^{\infty} dq_y \mathcal{S}_{jk}^{mn}(q_x, q_y, q_{z,j}^m, q_{z,k}^n) = \\ \frac{4\pi}{q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*}} \int_0^{\infty} dX &\left( \exp(q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(X, 0)) - 1 \right) \cos(q_x X) \quad . \end{aligned} \quad (3.68)$$

In Gl. 3.68 ist die Fourierdarstellung der Dirac-Deltafunktion

$$\delta_D(Y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq_y \exp(-i q_y Y) \quad (3.69)$$

sowie die Symmetrie  $C(X, 0) = C(-X, 0)$  verwendet worden. Wird im Experiment eine enge Kollimation in  $y$ -Richtung benutzt, hat die Streuintensität eine zweidimensionale Verteilung, wofür der Strukturfaktor nach Gl. 3.67 zu verwenden ist.

Die DWBA ist eine sehr gute Näherung für  $|q_z \sigma| < 1$ . Gewöhnlich wird die diffuse Streuung von Schichtproben nur bei kleinen  $q_z$  untersucht. Bei größeren Wellenvektorüberträgen hat die Streuintensität oft nur eine geringe Strukturierung und Statistik und ist daher wenig aufschlußreich. Eine Ausnahme bilden Übergitterstrukturen, die in der  $q_x$ - $q_z$ -Ebene sogenannte *Braggsheets* (das sind Ebenen erhöhter Streuintensität parallel zu  $q_x$  im Abstand  $\Delta q_z = 2\pi/D$ , wobei  $D$  die Größe der Überstruktureinheit zelle bezeichnet) aufweisen.

Nach den Ausführungen in [69] liefert die DWBA auch in 2. Ordnung in  $|q_z \sigma|$  eine

verhältnismäßig gute Beschreibung der diffusen Streuung. Das ist im Rahmen dieser Arbeit bedeutend, da sehr oft Grenzflächenrauhigkeiten  $\sigma \sim 10 \text{ \AA}$  vorgefunden wurden. Für die Beschreibung der diffusen Streuung bei großen  $q_z$  ist daneben die kinematische Näherung gut geeignet.

### 3.3.2 Kinematische Näherung

Bei größeren Ein- und Ausfallswinkeln ist die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Materie schwach<sup>6</sup>. Dynamische Effekte wie Extinktion und Brechung können dann vernachlässigt werden und das Wellenfeld, das sich im Medium ausbreitet, kann als Überlagerung zweier ebener Wellen angenommen werden. Für den Wirkungsquerschnitt sind nur Einfachstreuereignisse relevant und für das Übergangsmatrixelement kann in guter Näherung

$$\langle f|T|i \rangle \approx \langle \phi^f|V|\phi^i \rangle \quad (3.70)$$

geschrieben werden. Das kinematisch genäherte Matrixelement kann ähnlich wie beim DWBA-Verfahren berechnet werden. Für den Wirkungsquerschnitt erhält man

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{diff} &= \frac{\mathcal{G}k_1^2}{16\pi^2} \sum_{j,k=1}^N (n_j^2 - n_{j+1}^2) (n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \\ &\cdot \exp(-i q_z (z_j - z_k)) \exp\left(-\frac{1}{2} q_z^2 (\sigma_j^2 + \sigma_k^2)\right) \cdot \mathcal{S}_{jk}(q_x, q_z) \end{aligned} \quad (3.71)$$

mit dem eindimensionalen Strukturfaktor

$$\mathcal{S}_{jk}(q_x, q_z) = \frac{4\pi}{q_z^2} \int_0^\infty dX \left( \exp(q_z^2 C_{jk}(X, 0)) - 1 \right) \cos(q_x X) \quad . \quad (3.72)$$

Als Kriterium für die Anwendbarkeit der kinematischen Näherung kann der Betrag der Transmissionsamplituden  $T_j^i, T_j^f$  herangezogen werden. Für große Einfallswinkel ist  $|T_j^i T_j^f|^2 \approx 1$ . In dieser Arbeit ist die kinematische Näherung, die einen deutlich geringeren Rechenaufwand besitzt als die DWBA, angewendet worden, wenn die Bedingung  $||T_j^i T_j^f|^2 - 1| \leq 10^{-2}$  für alle Medien  $j$  erfüllt ist. Desweiteren zeigten Vergleichsrechnungen, daß die DWBA im Bereich  $|q_z \sigma| \sim 1$  mit der kinematischen Näherung praktisch übereinstimmt.

## 3.4 Experimentelle Aspekte der Streuung

Im Folgenden werden geeignete Verfahren zur Messung spekulärer und diffuser Streuung mit einem Röntgendiffraktometer dargestellt und systematische Korrekturen sowie die Datenauswertung erläutert. Das Meßprinzip und die Entwicklung der Auswerteprogramme für zweidimensional diffuse Streuung ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in Kap. 4 gesondert behandelt.

<sup>6</sup>Eine Ausnahme bildet die dynamische Beugung im Bereich von Braggreflexen bei perfekten Kristallen.

### 3.4.1 Meßverfahren für spekuläre und diffuse Streuung

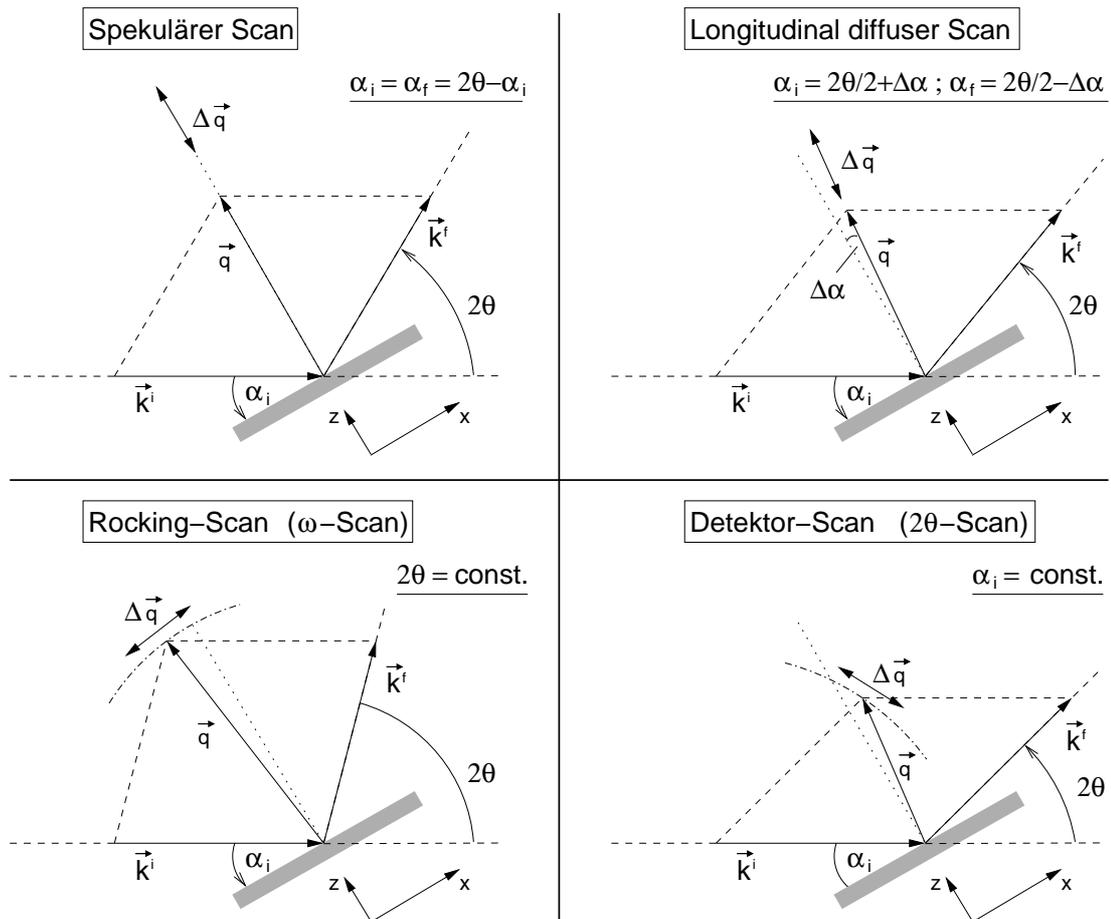
In einer Streumessung mittels Diffraktometer wird üblicherweise die  $\vec{q}$ -abhängige Intensität innerhalb eines kontinuierlichen Bereiches an diskreten Positionen aufgenommen. Die Meßpositionen im  $\vec{q}$ -Raum werden dabei durch gezielte Einstellung der Winkel zwischen dem einfallenden und dem gestreuten Röntgenstrahl gegen die Probenoberfläche angesteuert. Der auf die Probe treffende Röntgenstrahl ist durch den Wellenvektor  $\vec{k}^i$  definiert. Die Richtung, in der die Streuintensität gemessen wird, ist durch  $\vec{k}^f$  bestimmt.  $\vec{k}^i$  und der Normalenvektor der Probenoberfläche spannen die Einfallsebene auf, in der sich der Detektor bewegt. In der Messung wird der Einfallswinkel  $\alpha_i$  zwischen der Probenoberfläche und dem einfallenden Röntgenstrahl, sowie der Detektorneigungswinkel, der dem Streuwinkel  $2\theta$  entspricht, eingestellt. Daraus folgt für den Ausfallswinkel  $\alpha_f = 2\theta - \alpha_i$ . Die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponente von  $\vec{q}$  im Koordinatensystem der Probe sind durch

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)) \\ q_y &= 0 \\ q_z &= \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)) \quad . \end{aligned} \quad (3.73)$$

festgelegt. Desweiteren lassen sich vier Meßabläufe definieren, je nachdem wie Ein- und Ausfallswinkel in Abhängigkeit voneinander variiert werden. In Abb. 3.15 sind die vier Meßmodi, die den Gegebenheiten eines Röntgendiffraktometers angepaßt sind, schematisch dargestellt. Die Meßabläufe werden im Folgenden beschrieben :

**Spekulärer Scan :** Der spekuläre Scan, der auch als Bragg-Scan bezeichnet wird, ist durch die Bedingung  $\alpha_i = \alpha_f = 2\theta/2$  charakterisiert, d. h. Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel. Der Wellenvektorübertrag  $\vec{q}$  und dessen Variation  $\Delta\vec{q}$  sind bei der Veränderung von  $\alpha_i$ ,  $\alpha_f$  stets senkrecht zur mittleren Probenoberfläche. Die gemessene Intensität setzt sich aus dem spekulären Reflex und einem bei kleinen Winkeln vergleichsweise geringen, diffusen Untergrund zusammen. Wegen  $q_x = 0$  enthält die Streuintensität keine Information über die laterale Struktur, d. h., es wird über die laterale Dimension gemittelt.

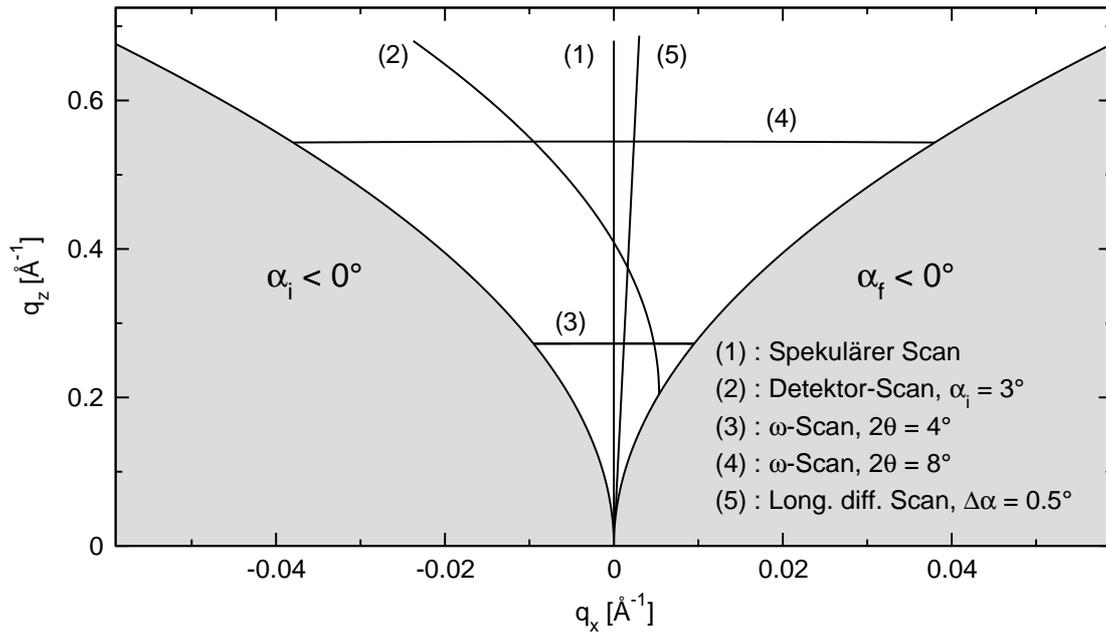
**Longitudinal diffuser Scan :** Dieses Meßverfahren dient zur Bestimmung diffuser Streuung nahe der spekulären Position.  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  unterscheiden sich durch eine kleine Winkeldifferenz  $2\Delta\alpha$ . Ausgehend vom spekulären Fall, wird  $\alpha_i$  von  $2\theta/2$  auf  $2\theta/2 + \Delta\alpha$  und  $\alpha_f$  von  $2\theta/2$  auf  $2\theta/2 - \Delta\alpha$  versetzt.  $\vec{q}$  und  $\Delta\vec{q}$  schließen dabei mit der  $q_z$ -Richtung den Winkel  $\Delta\alpha$  ein. Der Winkelversatz  $\Delta\alpha$  wird verglichen mit der Breite des spekulären Reflexes genügend groß gewählt, da sonst ein spekulärer Intensitätsanteil mitgemessen wird. Aufgrund des typischerweise kleinen  $q_x$ -Bereiches, der in diesem Modus durchschritten wird, können insbesondere laterale Struktureigenschaften, die über einen weiten  $x$ -Bereich gemittelt sind, bestimmt werden. Der Meßbereich erstreckt sich über einen weiten  $q_z$ -Bereich, wodurch die vertikale Korrelation rauher Grenzflächen empfindlich bestimmt werden kann.



**Abb. 3.15:** Meßverfahren zur Bestimmung spekulärer und diffuser Streuintensität. Die Dünnschichtprobe ist grau schattiert eingezeichnet. Der am Diffraktometer einstellbare Probenkippwinkel bzw. Einfallswinkel wird mit  $\alpha_i$  bezeichnet, der Streuwinkel, der dem Detektoreinstellwinkel entspricht, mit  $2\theta$ . Daraus folgt  $\alpha_f = 2\theta - \alpha_i$ . Die für den jeweiligen Meßmodus *variablen* Winkel sind durch offene Pfeilspitzen gekennzeichnet, konstant gehaltene Winkel haben keine Pfeilspitzen. Der spekuläre Pfad ist durch eine punktierte Linie angedeutet. Nähere Erläuterungen, s. Text.

**Rocking-Scan :** Beim Rocking-Scan, der auch als transversaler Scan oder  $\omega$ -Scan bezeichnet wird, wird der Streuwinkel  $2\theta$  konstant gehalten, d. h., der Detektor steht auf einer festen Position, und der Einfallswinkel  $\alpha_i$ , der in diesem Meßmodus häufig mit  $\omega$  bezeichnet wird, durchfährt einen bestimmten Bereich. Für kleine Streuwinkel  $2\theta$  ist  $q_z$  annähernd konstant und  $q_x \propto (2\theta/2 - \alpha_i)$ . Die Intensitätsstrukturen eines Rocking-Scans hängen empfindlich von den lateralen Korrelationslängen ab.

**Detektor-Scan :** Beim Detektor- oder  $2\theta$ -Scan wird der Einfallswinkel  $\alpha_i$  konstant gehalten und der Streuwinkel variiert. Der Scan beschreibt im  $\vec{q}$ -Raum eine Parabel. Es wird sowohl ein  $q_x$ - als auch ein  $q_z$ -Bereich durchfahren, s. d. laterale und vertikale Eigenschaften rauher Grenzflächen zugleich empfindlich bestimmt werden.



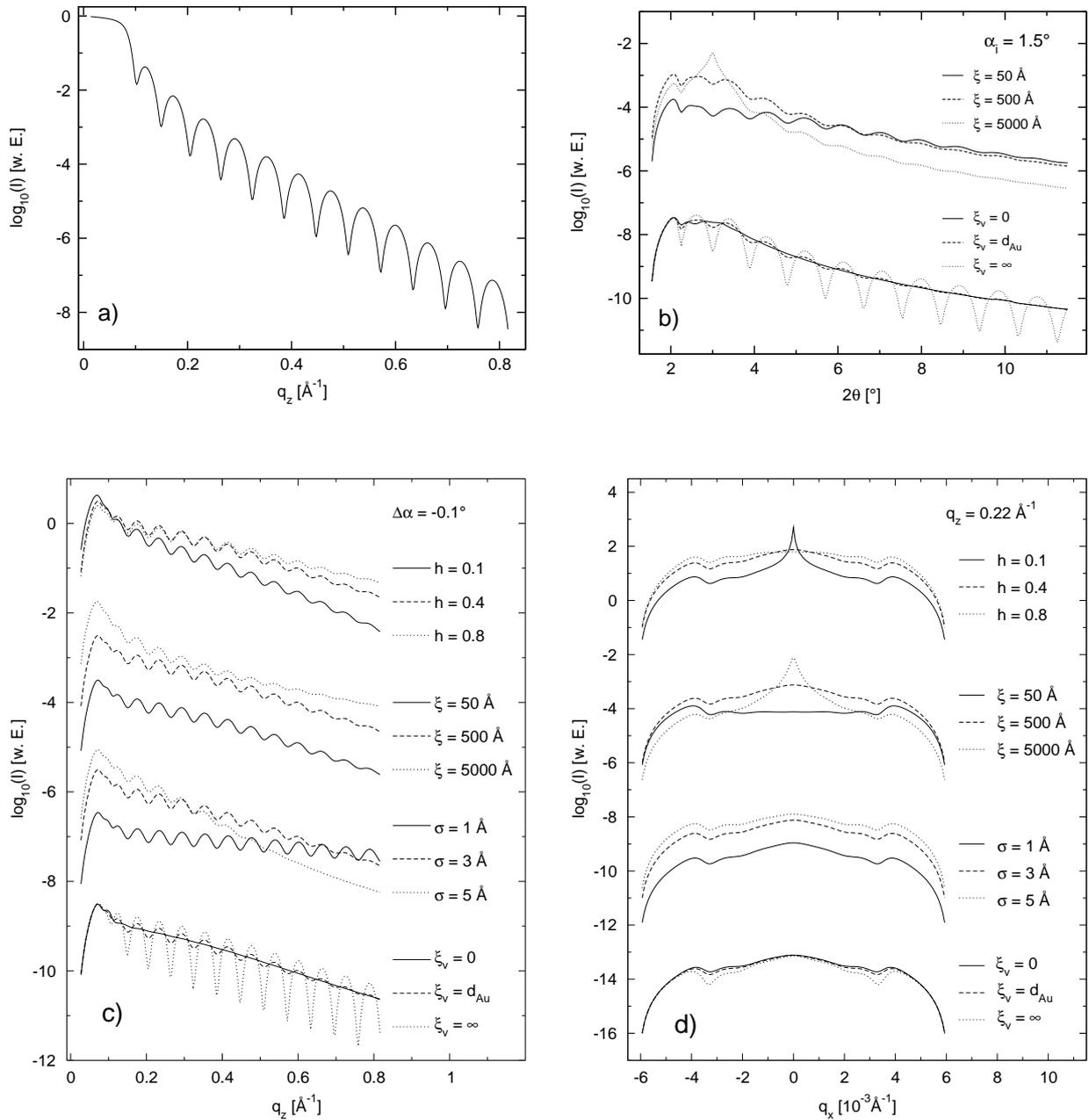
**Abb. 3.16:** Meßbereiche verschiedener Scans in der  $q_x$ - $q_z$ -Ebene. Die Winkelangaben beziehen sich auf eine Röntgenenergie von 7705 eV bzw. eine Wellenlänge von 1.61 Å. Der grau schattierte Bereich entspricht negativen Werten von  $\alpha_i$  bzw.  $\alpha_f$  und ist experimentell nicht zugänglich.

Abb. 3.16 stellt Beispiele der Meßverläufe in der  $q_x$ - $q_z$ -Ebene dar. Der  $q_z$ -Bereich ist gewöhnlich um Größenordnungen weiter als der  $q_x$ -Bereich. Daher ist das Auflösungsvermögen räumlicher Strukturen in vertikaler Richtung wesentlich besser als in lateraler.

Die charakteristischen Merkmale der Intensitätsverteilung diffuser Streuung können für das Modellsystem Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vgl. Abb. 3.4) für verschiedene Meßmodi und Parameter simuliert werden. Die Simulationen sind in Abb. 3.17 für die Röntgenenergie 7705 eV ( $\lambda = 1.61$  Å) dargestellt. Dabei ist für beide Grenzflächen, Luft/Au und Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, von folgender Grundkonfiguration für die Parameter ausgegangen worden :  $\sigma = 3$  Å,  $\xi = 500$  Å,  $h = 0.4$  und  $\xi_v = d_{Au} = 100$  Å. Die diffuse Streuung fällt nahe an den Randbereichen  $\alpha_i \rightarrow 0$ ,  $\alpha_f \rightarrow 0$  sehr steil auf beliebig kleine Werte ab. Daher sind die Bereiche  $\alpha_i < 0.05^\circ$  und  $\alpha_f < 0.05^\circ$ , die experimentell sehr stark durch das Auflösungsvermögen und die Untergrundintensität beeinflusst sind, ausgespart; es sind somit nur die Bereiche dargestellt, die auch im Experiment empfindlich meßbar sind.

Der Vergleich zwischen den Scans der diffusen Streuung und der Reflektivität (Bragg-Scan) in Abb. 3.17 zeigt, daß letztere einen größeren Intensitätsbereich umfaßt. Insbesondere ist der Intensitätsabfall beim spekulären Scan schneller als beim longitudinal diffusen Scan und Detektor-Scan.

Der longitudinal diffuse Scan und der Detektor-Scan geben Aufschluß darüber, wie stark die vertikale Korrelation ist. Mit zunehmendem  $\xi_v$  sind schichtdickenspezifische Oszillationen zu sehen. Die RMS-Rauhigkeiten und die Rauigkeitsexponenten bestimmen den Intensitätsabfall entlang der  $q_z$ -Richtung. Die laterale Korrelationslänge hat



**Abb. 3.17:** Simulationen diffuser Streuung von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für verschiedene Meßmodi und Parameter. Die Grundkonfiguration bezieht sich auf eine Schicht der Dicke  $d_{Au} = 100 \text{ \AA}$  mit für die beiden Grenzflächen Luft/Au und Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jeweils gleichen Parameterwerte  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 500 \text{ \AA}$ ,  $h = 0.4$  und  $\xi_v = d_{Au} = 100 \text{ \AA}$ . a) Reflektivität der Grundkonfiguration, b) Detektor-Scans mit  $\alpha_i = 1.5^\circ$ , c) longitudinal diffuse Scans mit  $\Delta\alpha = -0.1^\circ$ , d) Rocking-Scans mit  $2\theta = 3.2^\circ$  bzw.  $q_z = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Kurven zu verschiedenen Parametervariationen sind vertikal versetzt dargestellt.

hingegen im wesentlichen den Effekt eines Skalenfaktors. Diese geht empfindlich aus den Rocking-Scans in Form eines Maximums um  $q_x \sim 0$  hervor, wobei die Breite  $\propto 1/\xi$  ist. Ein für die Rocking-Scans charakteristisches Merkmal sind die Intensitätsmaxima, die auftreten, wenn der Einfallswinkel gleich dem kritischen Winkel ist [73].

Wie an den Simulationen zu erkennen ist, ist die Abhängigkeit der Intensitätsstruktur diffuser Streuung von verschiedenen Parametern z. T. ähnlich. Das führt schnell zu einer sehr komplizierten Auswertung bei Vielschichtproben, deren Grenzflächen individuell untersucht werden. Sind darüberhinaus systematische Abweichungen hinsichtlich der Modellvoraussetzungen vorhanden, kann eine zuverlässige Auswertung praktisch undurchführbar werden. In diesen Fällen ist es sinnvoll, die Merkmale diffuser Streuung qualitativ zu diskutieren.

### 3.4.2 Geometrische Korrekturfaktoren

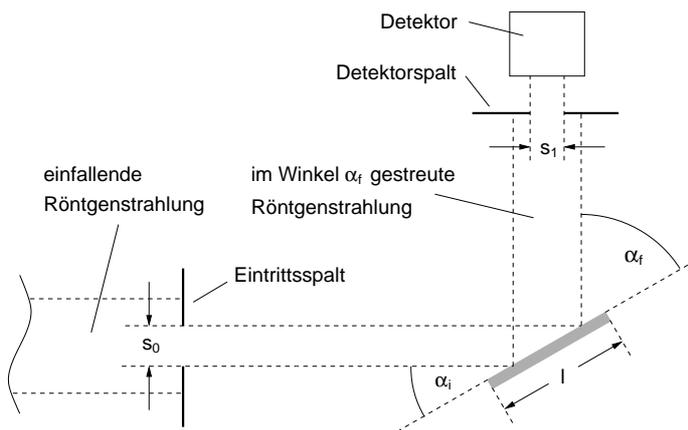


Abb. 3.18: Geometrische Korrekturen, s. Text.

Primärstrahl auf die Probe. Nimmt man vereinfachend an, daß die Intensitätsverteilung im Strahl gleichmäßig verteilt ist, so trägt für  $\alpha_i < \alpha_0$  nur der relative Anteil  $\sin(\alpha_i)/\sin(\alpha_0)$  der Primärintensität zur Ausleuchtung der Probe bei. Bei der Messung der Reflektivität ist die Kollimation  $s_1$  vor dem Detektor so groß eingestellt worden, daß der gesamte spekuläre Reflex hindurchtreten kann. Bei der Reflektivität ist dann der Korrekturfaktor

$$c_s = \begin{cases} \sin(\alpha_i)/\sin(\alpha_0) & \alpha_i \leq \alpha_0 \\ 1 & \alpha_i > \alpha_0 \end{cases} \quad (3.74)$$

zu berücksichtigen.

Der Wirkungsquerschnitt für diffuse Streuung ist nach Gl. 3.66 proportional zur ausgeleuchteten Probenfläche, was auf den winkelabhängigen Korrekturfaktor

$$c_{d,1} = \begin{cases} 1 & \alpha_i \leq \alpha_0 \\ \sin(\alpha_0)/\sin(\alpha_i) & \alpha_i > \alpha_0 \end{cases} \quad (3.75)$$

Wegen der endlichen Probengröße und Kollimation der Röntgenstrahlung, hängt die gemessene Intensität nicht nur vom Wirkungsquerschnitt ab, sondern auch von geometrischen Abmessungen.

Eine Skizze der Streugeometrie ist in Abb. 3.18 dargestellt. Die in der Einfallsebene gemessene Länge der Probe sei  $l$ . Wird der einfallende Strahl durch den Eintrittsspalt in der Einfallsebene auf die Höhe  $s_0$  kollimiert, dann fällt für

$\alpha_i > \alpha_0 = \arcsin(s_0/l)$  der gesamte

führt. Im Gegensatz zur spekulären Streuung, wo  $s_1$  so groß gewählt wurde, daß der gesamte Reflex hindurchtritt, ist für die Messung der diffusen Streuung eine enge Kollimation gewählt worden. Der unter dem Winkel  $\alpha_f$  diffus gestreute Röntgenstrahl kann deswegen breiter als die Kollimation des Detektorspaltes sein (s. Abb. 3.18), was durch den Korrekturfaktor

$$c_{d,2} = \begin{cases} 1 & \sin(\alpha_f) \leq s_1/(l c_{1,d}) \\ s_1/(l c_{1,d} \sin(\alpha_f)) & \sin(\alpha_f) > s_1/(l c_{1,d}) \end{cases} \quad (3.76)$$

erfaßt wird, wenn der gestreute Strahl eine konstante Intensitätsverteilung auf der ganzen Breite hat. Der bei der diffusen Streuung verwendete Gesamtkorrekturfaktor ist dann  $c_{d,1} \cdot c_{d,2}$ .

### 3.4.3 Datenauswertung

Die Streudaten werden allgemein durch Modellanpassungen der spekulären sowie der diffusen Streuung ausgewertet. Für die Auswertung der Reflektivität wurde der Parrat-Rekursionsformalismus nach Gl. 3.15 benutzt. Dabei wurde vom Modell Gaußscher Grenzflächen ausgegangen, was einem Brechungsindexverlauf nach Gl. 3.19 entspricht. In Gl. 3.15 ist dann der rauigkeitsmodifizierte Fresnel-Koeffizient nach Gl. 3.22 zu verwenden. Die physikalischen Parameter, die durch eine Reflektivitätsanalyse bestimmt werden, sind nach Abb. 3.2 die Schichtdicken  $d_j = z_j - z_{j+1}$ , die RMS-Rauigkeitsparameter  $\sigma_j$  der Grenzflächen an den mittleren Positionen  $z_j$  sowie der Dispersions- und Absorptionsanteil<sup>7</sup> des Brechungsindex,  $\delta_j$  und  $\beta_j$ . Daneben ist ein Skalenfaktor für die in willkürlichen Einheiten gemessene Intensität zu berücksichtigen.

Für die Auswertung der diffusen Streuung wurde Gl. 3.66 mit dem Strukturfaktor nach Gl. 3.68 für eine eindimensionale Behandlung verwendet. Bei der Auswertung ist generell die von Sinha et al. vorgeschlagene Modellfunktion (Gl. 3.37) für die laterale Grenzflächenkorrelation angenommen worden. Neben dem RMS-Rauigkeitsparameter  $\sigma_j$  ist dabei für jede Grenzfläche ein Rauigkeitsexponent  $h_j$  und eine laterale Korrelationslänge  $\xi_j$  zur Beschreibung notwendig. Eine für alle Paare von Grenzflächen einheitliche, vertikale Korrelation wird durch die vertikale Korrelationslänge  $\xi_v$  beschrieben. Ist die vertikale Korrelation in einem Schichtsystem nicht einheitlich, können mehrere vertikale Korrelationslängen definiert werden, die verschiedenen Bereichen, wie z. B. einem substratnahen ( $\xi_v^{bot}$ ), einem intermediären ( $\xi_v$ ) und einem oberflächennahen Bereich ( $\xi_v^{top}$ ) zugeordnet sind. Von dieser Modellerweiterung ist in den Kapiteln 8 und 9 weitgehend Gebrauch gemacht worden.

Ein entscheidender systematischer Effekt, der insbesondere bei der Auswertung der Reflektivität zu berücksichtigen ist, ist die instrumentelle  $q_z$ -Auflösung. Aufgrund der endlich großen Winkeldispersion des Röntgenstrahls hat  $q_z$  keinen scharf definierten Wert, sondern besitzt eine Verteilung  $P(q'_z)$  um den Mittelwert  $q_z$  mit einer mittleren, quadratischen Abweichung  $\sigma_{q_z}^2$ . Nach [74] ist bei einem spekulären Scan  $\sigma_{q_z} \propto \cos(\theta)$  mit  $\theta = \alpha_i = \alpha_f$ , s. d.  $\sigma_{q_z}$  im Bereich kleiner Winkel mit sehr guter Näherung als

<sup>7</sup>Der Quotient  $\beta_j/\delta_j$  hat für jedes Material einen charakteristischen Wert, der bei der Auswertung i. Allg. konstant gehalten wurde.

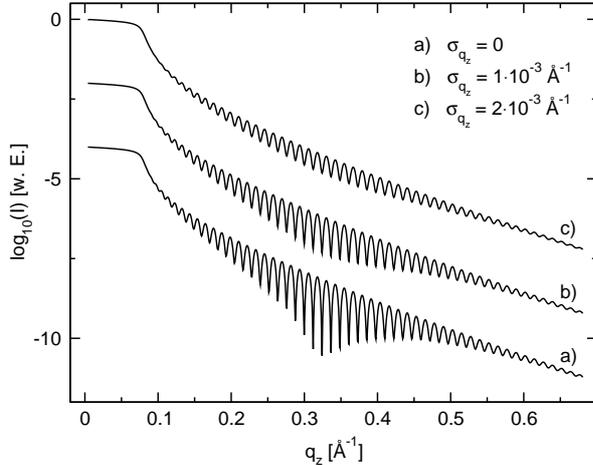
konstant angenommen werden kann. Für die lokalisierte Verteilung  $P(q'_z)$  kann eine geeignete, auf Eins normierte Funktion angenommen werden, wie z. B. eine Gauß- oder Lorentzfunktion. Aus der Winkel- bzw. Wellenvektordispersion folgt, daß die gemessene Intensität  $I(q_z)$  die mit der Verteilung  $P(q'_z)$  gefaltete, ideale Intensität  $I_0(q_z)$  ( $\sigma_{q_z} = 0$ ) ist :

$$I(q_z) = \int I_0(q'_z) P(q'_z) dq'_z \quad . \quad (3.77)$$

Bei einer gaußförmigen Verteilung hat  $P(q'_z)$  die Form :

$$P(q'_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{q_z}} e^{-(q'_z - q_z)^2 / (2\sigma_{q_z}^2)} \quad . \quad (3.78)$$

Die Faltung bewirkt, daß scharfe Intensitätsstrukturen, wie sie z. B. bei der Reflexivität an den Stellen von Minima auftreten, ausgeschmiert werden (vgl. Abb. 3.5). Die Berechnung der gefalteten Intensität wird bewerkstelligt, indem vom Integral in Gl. 3.77 zu einer endlichen, gewichteten Summe von Intensitäten übergegangen wird. Die Genauigkeit und der Rechenaufwand sind um so höher, je mehr Summenglieder verwendet werden. Der systematische Effekt der Faltung auf die Auswertung ist besonders groß, wenn die Probe Schichten großer Dicke aufweist.



**Abb. 3.19:** Gefaltete Reflexivität von Au(500 Å)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s. Text.

In Abb. 3.19 sind Simulationen zum Modellsystem Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der Schichtdicke  $d_{Au} = 500 \text{\AA}$  und den RMS-Rauigkeiten  $\sigma_{Luft/Au} = 5 \text{\AA}$  und  $\sigma_{Au/Al_2O_3} = 3 \text{\AA}$  für drei verschiedene  $q_z$ -Auflösungen mit den RMS-Parametern  $\sigma_{q_z} = 0, 1 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$  und  $2 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$ . Die ungefaltete Intensität besitzt demnach Oszillationen, deren Intensitätsvariation sich bis zu zwei Größenordnungen erstreckt. Je größer  $\sigma_{q_z}$  ist, desto stärker werden die Oszillationen „gedämpft“. Ohne Berücksichtigung von Faltung würden sich systematische Fehler bei der Bestimmung von Rauigkeiten und Röntgendispersionen ergeben.

Bei der diffusen Streuung in eindimensionaler Betrachtung ist eine Faltung von  $q_x$  und  $q_z$ , d. h. eine zweidimensionale Verteilung  $P(q'_x, q'_z)$  zu berücksichtigen. Der Rechenaufwand, der für die diffuse Streuung recht groß ist, würde sich dabei um Größenordnungen erhöhen. Aus diesem Grunde ist die diffuse Streuung in dieser Arbeit gänzlich ohne Faltung gerechnet worden. Wie Vergleichsrechnungen gezeigt haben, ist der systematische Fehler, der dadurch entsteht, oft sehr gering, da die diffuse Streuung in weiten Bereichen keine sehr scharf ausgeprägten Intensitätsstrukturen aufweist. Eine Ausnahme bilden dicke Schichten mit vertikal stark korrelierten Grenzflächen, die im longitudinal diffusen Scan und im Detektor-Scan aufgrund dessen starke Intensitätsozillationen besitzen. Jedoch ist dieser Fall eher unwahrscheinlich, da die vertikale Korrelation aus Plausibilitätsgründen

mit zunehmender Schichtdicke wachstumskinetisch bedingt abnehmen sollte.

Die Parameter der Vielschichtproben werden durch Modellanpassungen numerisch bestimmt. Dazu ist ein auf der Levenberg-Marquardt Methode beruhender Fitalgorithmus für nichtlineare Modellfunktionen verwendet worden [75]. Da die in dieser Arbeit aus den Streudaten gewonnenen Ergebnisse wesentlich auf Modellfits beruhen, wird auf diesen Aspekt im Folgenden näher eingegangen.

Der Fitalgorithmus minimiert das Abweichungsquadrat

$$\chi^2(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{N_D} \left( \frac{I_i - I(\vec{q}_i, \mathbf{p})}{\Delta I_i} \right)^2 \quad (3.79)$$

zwischen  $N_D$  Streudaten  $I_i$  an den Positionen  $\vec{q}_i$  mit den Standardabweichungen  $\Delta I_i$  und den von dem Parametersatz  $\mathbf{p}$  abhängigen Theoriewerten  $I(\vec{q}_i, \mathbf{p})$ . Dabei ist es vorteilhaft, von linearen Intensitätsdaten, deren Werte sich innerhalb eines Scans über einige Größenordnungen erstrecken können, zu logarithmierten Daten überzugehen, deren Werte in der gleichen Größenordnung liegen :

$$(I_i, \Delta I_i) \rightarrow \left( \log_{10}(I_i), \frac{1}{\ln(10)} \frac{\Delta I_i}{I_i} \right) =: (y_i, \Delta y_i) \quad (3.80)$$

Dadurch ist der Fitalgorithmus für Streudaten geringerer Statistik besser ausballanciert. Die logarithmierten Daten sind dann mit logarithmierten, theoretischen Intensitäten zu vergleichen, s. d. eine prinzipielle Äquivalenz mit einer Rechnung auf linearer Skala besteht.

Für den Fitalgorithmus sind die Ableitungen

$$\mathbf{b}_j := -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}_j} \quad , \quad \mathbf{A}_{jk} := \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial \mathbf{p}_j \partial \mathbf{p}_k} \approx \sum_{i=1}^{N_D} \frac{1}{(\Delta y_i)^2} \left( \frac{\partial y(\vec{q}_i, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}_j} \frac{\partial y(\vec{q}_i, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}_k} \right) \quad , \quad (3.81)$$

die bis auf einen Faktor mit dem Gradienten und der Hesse-Matrix von  $\chi^2(\mathbf{p})$  identisch sind, bedeutend. Bei der Berechnung der Matrix  $\mathbf{A}$ , die auch als Krümmungsmatrix bezeichnet wird, können Terme zweiter Ableitungen in guter Näherung vernachlässigt werden (s. Gl. 3.81). Zur Minimierung von  $\chi^2(\mathbf{p})$  wird der Parametersatz  $\mathbf{p}$  ausgehend von einer Initialisierung, die außerordentlich bedeutend ist, iterativ um  $\delta \mathbf{p}$  variiert, d. h.  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \delta \mathbf{p}$  mit  $\delta \mathbf{p}_j = \mathbf{b}_j / (\eta \mathbf{A}_{jj})$ .  $\eta$  ist ein effektiver Skalierungsfaktor, der für  $\chi^2(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) \geq \chi^2(\mathbf{p})$  vergrößert bzw. verringert wird, wobei der iterierte Parametersatz verworfen bzw. übernommen wird. Wird  $\chi^2(\mathbf{p})$  stationär, kann der Fitalgorithmus abgebrochen werden. Der finale Parametersatz ist dann das Ergebnis des Fits. Die Standardabweichungen der Parameter sind die Quadratwurzeln der Diagonalelemente der *inversen* Krümmungsmatrix, also  $\Delta \mathbf{p}_j = ((\mathbf{A}^{-1})_{jj})^{1/2}$ . Diese Fehlerabschätzung ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn keine modellsystematischen Fehler vorliegen und die Initialisierung der Parameter gut gewählt ist. In diesem (idealen) Fall ist im statistischen Mittel  $\chi^2/N_D \approx 1$ . Im Realfall können hingegen, insbesondere bei komplizierten Systemen mit *vielen* freien Parametern, systematische Abweichungen vorhanden sein. Dann ist es sinnvoll, die Standardabweichungen der Parameter durch

$\Delta \mathbf{p}_j = \sqrt{\chi^2/N_D} ((\mathbf{A}^{-1})_{jj})^{1/2}$  zu definieren.

Da die Modellfunktionen nichtlinear von den Parametern abhängen, liefert der Fit nur ein lokales Minimum von  $\chi^2$ . Das Fitergebnis kann u. U. von der wahren Lösung verschieden sein, wenn die Anfangswerte der Parameter nicht genügend gut gewählt sind. Daher ist bei sämtlichen Auswertearbeiten zunächst eine extensive Parametervariation betrieben worden, bis die Theoriekurve den Daten recht nahe kommt. Erst danach ist der Modellfit gerechnet worden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Vorgehensweise um so bedeutender ist, je größer die Anzahl der Fitparameter ist.

Für die Simulation, Variation und die Modellfits sind die Programme `xrefl` und `xdiff` erstellt worden. `xrefl` ist ausschließlich zur Auswertung der Reflektivität geeignet und kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden. Neben der Berechnung der Reflektivität nach dem Schichtmodell mit rauhen (nicht oder wenig überlappenden) Grenzflächen, wofür rauhigkeitsmodifizierte Fresnel-Koeffizienten zu verwenden sind, kann auch die Reflektivität stark überlappender Grenzflächen berechnet werden. Dazu wird der modellabhängige Brechungsindexverlauf in genügend dünne Scheiben unterteilt, deren Grenzflächen ideal glatt sind, und die Reflektivität folglich mit nichtmodifizierten Fresnel-Koeffizienten berechnet. In beiden Modi kann zwischen dem *tanh*- und *erf*-Modell für den Brechungsindexverlauf gewählt werden.

`xdiff` kann zur Modellierung aller oben vorgestellten Scan-Methoden verwendet werden. Insbesondere ist es möglich sämtliche Datensätze, d. h. spekuläre und diffuse Scans, simultan zu fitten. In dieser Arbeit ist jedoch folgende Vorgehensweise gewählt worden :

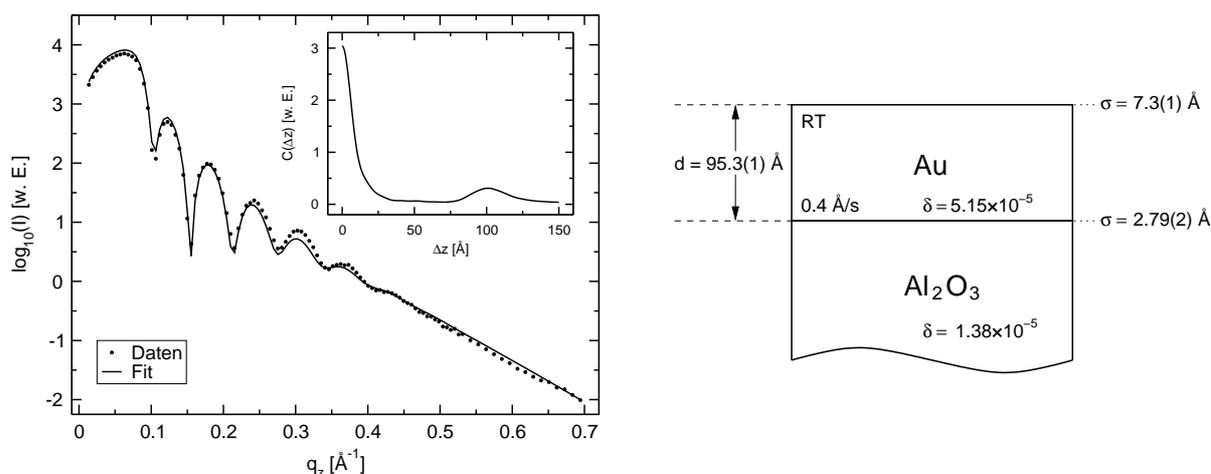
die spekuläre Reflektivität ist separat analysiert worden und die daraus ermittelten Parameter  $(d_j, \sigma_j, \delta_j, \beta_j)$  sind bei der Auswertung der diffusen Streuung konstant gehalten worden, s. d. bei letzterer nur die Parameter  $h_j, \xi_j, \xi_v$  gefittet worden sind. Der spekulären Reflektivität wurde hier eine höhere Bedeutung beigemessen, weil die Modellannahmen und die Anzahl der Parameter gegenüber denen der diffusen Streuung wesentlich geringer sind. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Modellfits der Reflektivität oft eine gute bis exzellente Qualität haben, während die diffuse Streuung nur näherungsweise beschrieben werden konnte.

#### 3.4.4 Datenauswertung von Au/Saphir

Die Auswertung der Röntgenreflektivität wird im Folgenden an Meßdaten einer Au/Saphir-Schichtprobe demonstriert (vgl. Abb. 3.5). Saphir, das auch unter dem Namen Korund bekannt ist, ist die  $\alpha$ -Modifikation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es besitzt eine komplizierte Lagenstruktur, die nahe der (0001)-Oberfläche eine lagenabhängige Relaxation aufweist [76].

Das Substrat, ein entlang der (1 $\bar{1}$ 02)-Ebene geschnittener Einkristall, wurde mit Dipropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und in die UHV-Anlage eingeschleust. Danach wurde bei Zimmertemperatur (RT) eine etwa 100 Å dicke Goldschicht mit einer Reinheit von 99.99% bei einer Rate von 0.4 Å/s aufgedampft. Die Schichtdicke ist mit einer Quarzwaage kontrolliert worden.

Die Röntgenreflektivitätsmessung wurde am Meßplatz C1/HASYLAB bei einer Ener-



**Abb. 3.20:** Reflektivität und Fourierpektrum aus einem Integrationsbereich von  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$  und Schichtschema mit Präparations- und Fitparametern von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

gie von  $7705 \text{ eV}$  ( $\lambda = 1.61 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Abb. 3.20 stellt die Reflektivitätsdaten, das daraus berechnete Fourierpektrum und das Schichtschema mit den Fitparametern der Modellauswertung dar. Das Fourierpektrum besitzt ein Maximum bei  $\Delta z \approx 100 \text{ \AA}$ , was ungefähr der Schichtdicke entspricht.

In dieser Arbeit wird allgemein davon ausgegangen, daß mittels MBE hergestellte Metallschichten mit Aufdampfzeiten  $< 1 \text{ \AA/s}$  die gleiche Dichte wie im Festkörper besitzen. Damit wird eine eventuell vorhandene, geringe Leerstellenkonzentration oder eine aufgrund von pseudomorphem Wachstum veränderte Dichte vernachlässigt. Zahlreichen Untersuchungen zufolge scheint diese Annahme, die die Analyse von Vielschichtproben vereinfacht, gerechtfertigt zu sein. Die Röntgendiffraktion (und -absorption) der Au-Schicht ist daher anhand der Festkörperdichte berechnet und konstant gehalten worden. Die Reflektivität wurde mit den freien Parametern  $d_{Au}$ ,  $\sigma_{Luft/Au}$  und  $\sigma_{Au/Al_2O_3}$  sowie einem Skalenfaktor und der Auflösung  $\sigma_{q_z}$  gefittet. Behandelt man die Röntgendiffraktion als zusätzlichen, freien Parameter, führt der Fit nahezu exakt auf den Festkörperwert. Die Ergebnisse in Abb. 3.20 belegen, daß die Schichtdicke, die sehr genau zu  $d_{Au} = 95.3(1) \text{ \AA}$  bestimmt werden konnte, in etwa mit der übereinstimmt, die durch die Quarzwaage ermittelt wurde. Die Rauigkeit der Au-Oberfläche  $\sigma_{Luft/Au} = 7.3(1) \text{ \AA}$  ist deutlich größer als die Substratrauigkeit  $\sigma_{Au/Al_2O_3} = 2.79(2)$ , woraus geschlossen werden kann, daß die Rauigkeit mit zunehmender Au-Deposition ansteigt bzw. ein Aufrauen stattfindet.

Auf die diffuse Röntgenstreuung dieser Probe wird in Kap. 4 eingegangen.



# Kapitel 4

## Zweidimensional diffuse Streuung

In diesem Kapitel wird die methodische Entwicklung zur Messung und Auswertung zweidimensional diffuser Streuung mittels Bildplatte beschrieben. Die experimentelle Anordnung in der Probenkammer am Meßplatz B1/HASYLAB ist in Kap. 2, Abb. 2.8 dargestellt. Die diffus gestreute Röntgenintensität wird gewöhnlich über einen Zeitraum von mehreren Stunden integriert.

Für zweidimensional diffuse Streuung ist der in Kap. 3 definierte, zweidimensionale Strukturfaktor nach Gl. 3.67 grundlegend. Im Folgenden wird die Behandlung zweidimensional diffuser Streuung auf den Fall isotroper Grenzflächen eingeschränkt. Aufgrund dieser Vereinfachung genügen eindimensionale Modelle der Grenzflächenkorrelationsfunktion, die gegenüber einem zweidimensionalen Modell den Vorteil einer geringeren Anzahl von Parametern und einen um Größenordnungen geringeren Rechenaufwand besitzen.

Für die Korrelationsfunktion isotrop rauher Grenzflächen ist  $C(X, Y) \equiv C(\vec{R}) = C(R)$  und  $\vec{q}_{\parallel} \vec{R} = q_{\parallel} R \cos(\phi)$ , wobei  $\phi$  der Winkel zwischen  $\vec{q}_{\parallel}$  und  $\vec{R}$  ist. Durch einen Übergang von den kartesischen Koordinaten  $(X, Y)$  zu den Polarkoordinaten  $(R, \phi)$  folgt für den Strukturfaktor in Gl. 3.67 :

$$\begin{aligned} S_{jk}^{mn}(q_{\parallel}, q_{z,j}^m, q_{z,k}^n) &= \\ \frac{1}{q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*}} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} dR d\phi R (\exp(q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(R)) - 1) \exp(-i q_{\parallel} R \cos(\phi)) &= \\ \frac{2\pi}{q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*}} \int_0^{\infty} dR R (\exp(q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(R)) - 1) J_0(q_{\parallel} R) & \end{aligned} \quad (4.1)$$

mit der Besselfunktion erster Art und der Ordnung 0

$$J_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dt \exp(-i x \cos(t)) \quad . \quad (4.2)$$

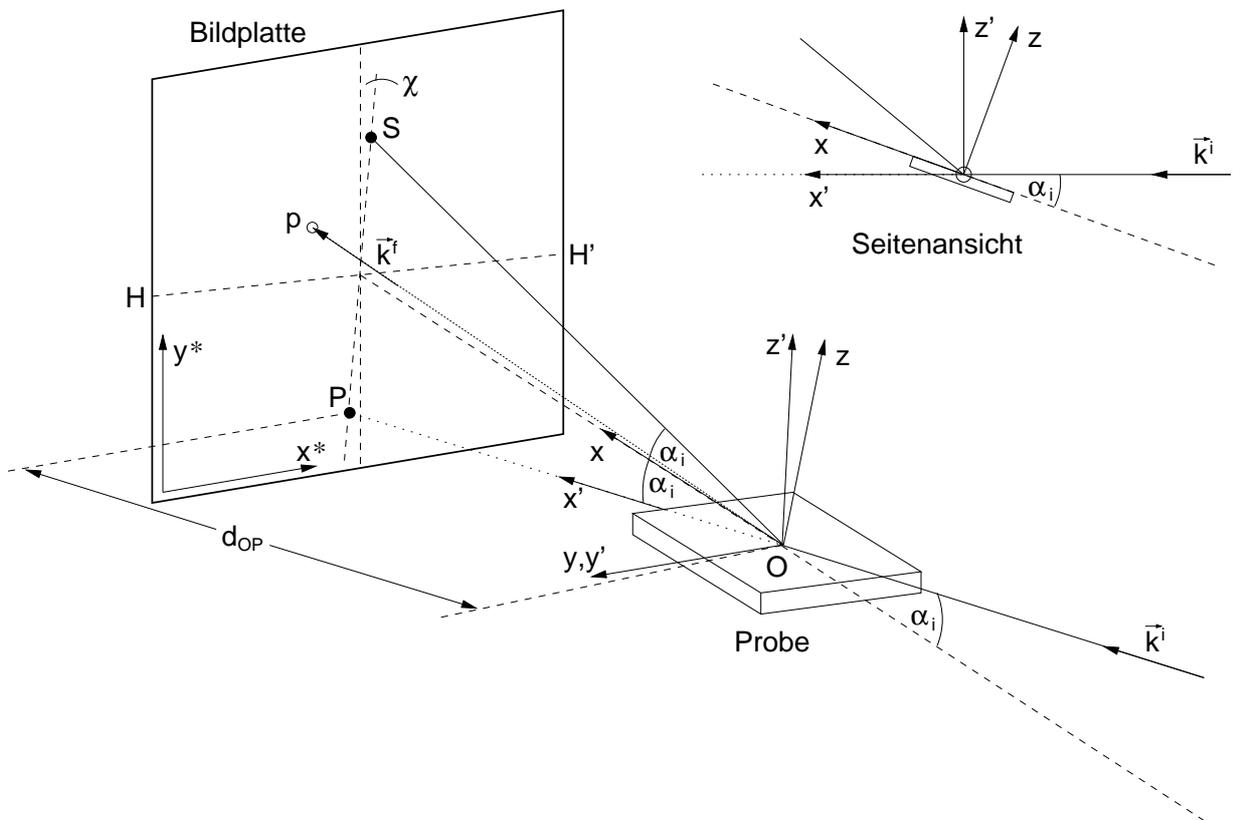
Nach Gl. 4.1 hängt der Strukturfaktor vom Betrag des Wellenvektorübertrags  $q_{\parallel}$  ab. Im Gegensatz zur eindimensionalen Betrachtung (Gl. 3.68), bei der der Wellenvektor immer in der Einfallsebene ( $q_y = 0$ ) liegt und die laterale Komponente  $q_x =$

$(2\pi/\lambda)(\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i))$  für  $\lambda = 1.61 \text{ \AA}$  und Winkel unterhalb von  $5^\circ$  bis zur Größenordnung  $\sim 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  reicht, nimmt die Komponente  $q_y$  für einen Winkel von  $1.5^\circ$  gegen die Einfallsebene einen Wert von etwa  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  an. Durch den erweiterten, lateralen  $q$ -Bereich können insbesondere kurze Korrelationslängen empfindlich nachgewiesen werden.

Erste Arbeiten, in denen die zweidimensional diffuse Streuung von  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Au}$ -Übergittern mittels Bildplatte gemessen und im Rahmen eines DWBA-Formalismus für diffuse Streuung von Übergittern analysiert wurden, sind in [77] veröffentlicht.

## 4.1 Streugeometrie bei Flächendetektion

Die Auswertung zweidimensionaler Streudaten ist deutlich aufwendiger als bei eindimensionalen Scans. Da die Streuinformation in einem zweidimensionalen Bereich enthalten ist, ist die anfallende Datenmenge verglichen mit einem eindimensionalen Scan wesentlich größer. Für jeden Bildpunkt müssen der dreidimensionale Wellenvektorübertrag und der Ausfallswinkel berechnet werden. Die Berechnung des zweidimensionalen Strukturformfaktors nach Gl. 4.1 ist wegen des langsamer abfallenden Integranden numerisch aufwendiger als im eindimensionalen Fall. In Abb. 4.1 ist die Streugeometrie



**Abb. 4.1:** Streugeometrie bei Flächendetektion. Erläuterungen s. Text.

dargestellt. Um zu jedem Bildpunkt den Wellenvektor  $\vec{k}^f$  zu ermitteln, ist es zweckdienlich, verschiedene kartesische Koordinatensysteme zu definieren, die über Drehtransformationen zusammenhängen. Der Röntgenstrahl, der unter dem Winkel  $\alpha_i$  auf die Probe

fällt, definiert die  $x'$ -Richtung eines Koordinatensystems  $\mathbf{K}' := \{x', y', z'\}$ . Die Proben-ebene definiert das Koordinatensystem  $\mathbf{K} := \{x, y, z\}$ , wobei  $x$  und  $y$  in der Oberfläche liegen und  $z$  senkrecht dazu steht. Ein beliebiger Vektor wird in den Systemen  $\mathbf{K}'$  und  $\mathbf{K}$  durch

$$\vec{v}' = \begin{pmatrix} v_{x'} \\ v_{y'} \\ v_{z'} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\alpha_i) & 0 & \sin(\alpha_i) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\alpha_i) & 0 & \cos(\alpha_i) \end{pmatrix} \cdot \vec{v}' \quad =: \quad \mathbf{A} \cdot \vec{v}' \quad (4.3)$$

dargestellt. Die Matrix  $\mathbf{A}$  beschreibt die Drehung durch die Probenverkipfung.

Die in Abb. 4.1 als Bildplatte bezeichnete Ebene definiert das Koordinatensystem  $\mathbf{K}^* := \{x^*, y^*\}$  und stellt den (rechteckigen) Bereich der physikalischen Bildplatte dar, der durch das Bildplattenlesegerät abgerastert wird. Jeder Punkt  $\vec{p}^*$  im Streubild, dessen Wellenvektor zu berechnen ist, wird durch ein Koordinatenpaar  $(p_{x^*}, p_{y^*})$  dargestellt, das aus dem Datensatz folgt.

Um  $\vec{k}^f$  (im System  $\mathbf{K}$ ) zu berechnen, werden die Koordinaten in der Reihenfolge  $\mathbf{K}^* \rightarrow \mathbf{K}' \rightarrow \mathbf{K}$  schrittweise umgerechnet. Aufgrund der endlichen Justagegenauigkeit ist eine Verkipfung zwischen Probe und Bildplatte um einen Winkel  $\chi$  zu berücksichtigen, der meist sehr gering ist<sup>1</sup>. Daher ist die  $y'$ - und  $z'$ -Achse nicht exakt parallel zur  $x^*$ - bzw.  $y^*$ -Achse.

Der Einfallswinkel  $\alpha_i$  und der Verkipfungswinkel  $\chi$  können aus den  $\mathbf{K}^*$ -Koordinaten des spekulären Reflexes  $S$  und der Primärstrahlposition  $P$  berechnet werden :

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \operatorname{atan} \left( \frac{\sqrt{(S_{x^*} - P_{x^*})^2 + (S_{y^*} - P_{y^*})^2}}{d_{OP}} \right) \quad (4.4)$$

$$\chi = \operatorname{atan} \left( \frac{S_{x^*} - P_{x^*}}{S_{y^*} - P_{y^*}} \right) .$$

Die Koordinaten werden dabei aus dem Intensitätsschwerpunkt eines genügend großen Bereiches um die Punkte  $S$  und  $P$  berechnet. Die Primärstrahlposition kann z. B. am Ende einer Messung in die Platte gebrannt werden, indem die Probe aus dem Strahl gefahren wird.

Definiert man zum Ortsvektor  $\vec{p}^*$  eines Bildpunktes den Vektor  $\vec{p}_0'$  im System  $\mathbf{K}'$  durch

$$\vec{p}_0' := \begin{pmatrix} d_{OP} \\ P_{x^*} - p_{x^*} \\ p_{y^*} - P_{y^*} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} p_{0x'} \\ p_{0y'} \\ p_{0z'} \end{pmatrix} , \quad (4.5)$$

so kann der Bildpunkt  $\vec{p}'$  in  $\mathbf{K}'$  durch die Transformation

$$\vec{p}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\chi) & \sin(\chi) \\ 0 & -\sin(\chi) & \cos(\chi) \end{pmatrix} \cdot \vec{p}_0' \quad =: \quad \mathbf{C} \cdot \vec{p}_0' \quad (4.6)$$

<sup>1</sup>Eine Probenverdrehung um die  $z$ -Achse kann hingegen praktisch vernachlässigt werden. Desweiteren kann vorausgesetzt werden, daß der Primärröntgenstrahl senkrecht zur Bildplatte verläuft.

berechnet werden. Damit folgt für den Wellenvektor  $\vec{k}^f$  des Bildpunktes  $\vec{p}$  in  $\mathbf{K}$  :

$$\vec{k}^f = \frac{2\pi}{\lambda|\vec{p}_0'} \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} \cdot \vec{p}_0' \quad . \quad (4.7)$$

Der Ausfallswinkel  $\alpha_f$  kann dann über das Skalarprodukt zwischen  $\vec{k}^f$  und dem Einheitsvektor  $\vec{e}_z$  in  $z$ -Richtung berechnet werden :

$$\alpha_f = \frac{\pi}{2} - \arccos \left( \frac{\lambda}{2\pi} \vec{k}^f \cdot \vec{e}_z \right) \quad . \quad (4.8)$$

Die in Abb. 4.1 eingezeichnete Hilfslinie  $\overline{HH'}$  stellt diesbezüglich den Horizont dar, bei dem für jeden Punkt  $\alpha_f = 0$  ist. Zur endgültigen Datenauswertung müssen nur Daten oberhalb des Horizontes berücksichtigt werden.

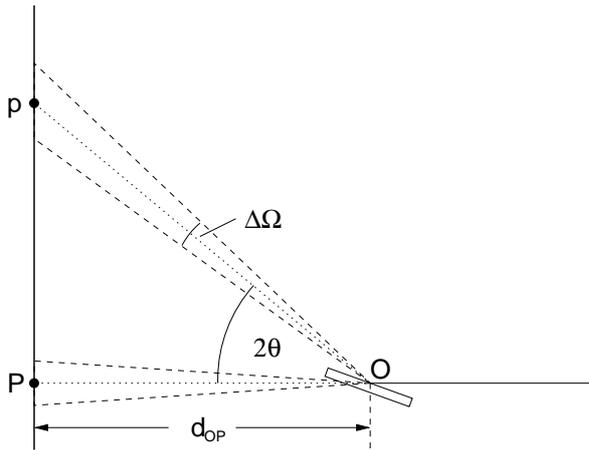


Abb. 4.2: Projektionskorrektur, s. Text.

Die in einen Raumwinkel  $\Delta\Omega$  gestreute Intensität wird im Streuwinkel  $2\theta$  auf die Bildplatte projiziert, s. Abb. 4.2. Je größer  $2\theta$  ist, um so größer ist das Bildsegment, auf das sich die Intensität verteilt. Beim Einlesen wird das zur Intensität proportionale Signal eines Bildpunktes  $\vec{p}$  jedoch über eine Fläche mit einem konstanten Rastermaß (Pixel) integriert. Daher ist an den experimentell ermittelten Intensitätsdaten eine Projektionskorrektur vorzunehmen. Dabei ist es sinnvoll, sich auf das Flächensegment in Vorwärtsrichtung entlang der Strecke  $\overline{OP}$  zu beziehen. Nach dem Strahlensatz ist das im Punkt  $p$  zur Ausbreitungsrichtung senkrecht stehende

Flächensegment dann um einen Faktor  $(|\vec{p}|/d_{OP})^2 = 1/\cos^2(2\theta)$  größer. Da der gestreute Strahl nicht senkrecht, sondern im Winkel  $2\theta$  auf die Bildplatte fällt, ist ein weiterer Faktor  $1/\cos(2\theta)$  zu berücksichtigen. Der Gesamtfaktor  $c_p$ , mit dem die Intensität eines Bildpunktes  $p$  korrigiert wird, ist somit

$$c_p = \frac{1}{\cos^3(2\theta)} \quad . \quad (4.9)$$

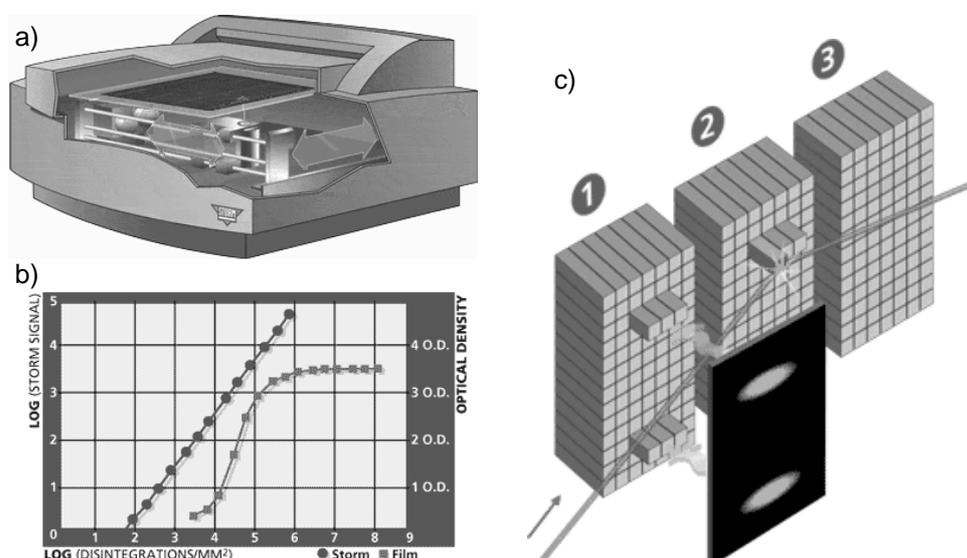
Für einen verhältnismäßig großen Streuwinkel von  $2\theta = 10^\circ$  ist  $c_p \approx 1.05$ ; der Effekt macht daher nur wenige Prozent aus.

## 4.2 Datenaufnahme

Als Medium zur Datenaufnahme wurde eine Bildplatte der Firma *Raytest*, Modell *BAS MS 2025* verwendet. Diese besitzt Eu-dotierte, feinkörnige BaFBr-Kristallite, in

denen eine Anregung metastabiler Elektronenzustände durch Röntgenphotonen stattfindet (s. u.). Nach einer Röntgenbestrahlung in der Probenkammer der Meßstation B1/HASYLAB wird die Bildplatte mit einem Lesegerät der Firma *Molecular Dynamics* Modell *Storm 820* abgerastert und die für jeden Pixel detektierte Intensität, die proportional zur Zahl angeregter Elektronenzustände ist, digital abspeichert, s. Abb. 4.3 a). Die verwendete Pixelgröße ist  $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ .

Zwischen der über die Meßzeit integrierten Röntgenintensität und dem Meßsignal besteht dabei ein linearer Zusammenhang in einem dynamischen Bereich von etwa 5 Größenordnungen. Abb. 4.3 b) stellt beispielhaft das Meßsignal einer Bildplatte und eines Röntgenfilms als Funktion der Bestrahlungsdosis pro Fläche dar. Bei einem Röntgenfilm ist die Abhängigkeit nichtlinear und besitzt meist einen kleineren, dynamischen Bereich. Das Meßsignal wird gewöhnlich als „Zählstatistik“ im Bereich von 1 bis 100000



**Abb. 4.3:** Prinzip der Datenaufnahme mittels Bildplatte [78]. a) Bildplattenlesegerät, b) Signal als Funktion der Streuintensität, c) Schematischer Ablauf der Datenaufnahme mittels Bildplatte, s. Text.

logarithmisch dargestellt, wobei ein Zählereignis (*count*) eine willkürliche Einheit ist, und von den physikalischen und technischen Eigenschaften der Bildplatte bzw. des Auslesegerätes abhängt.

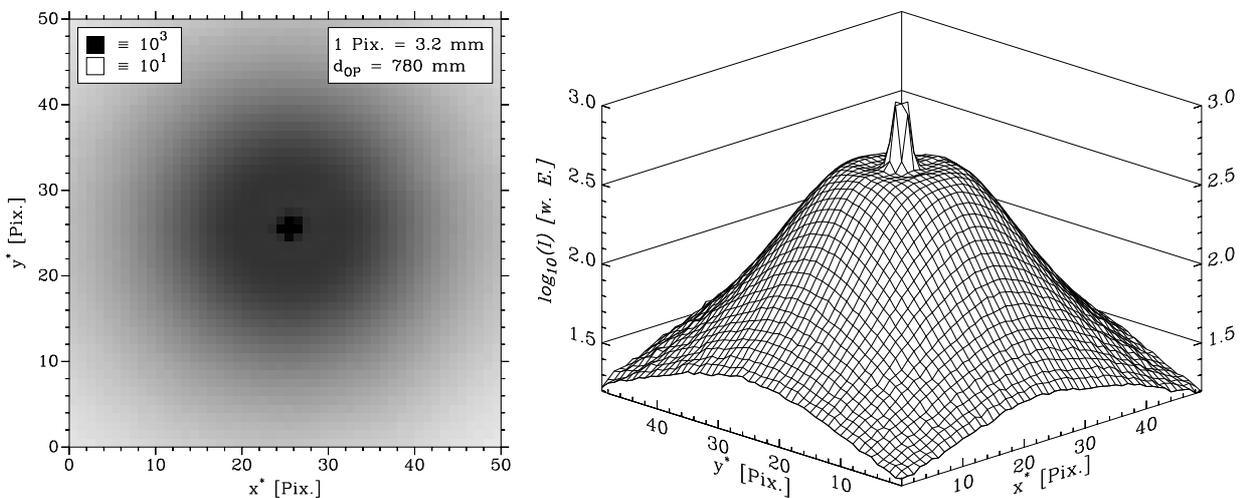
Der Meß- und Ausleseprozeß kann nach Abb. 4.3 c) in vier Schritte unterteilt werden.

1. Die Bildplatte wird im Experiment (in der Probenkammer) durch Röntgenstrahlung beleuchtet. Durch die Röntgenphotonen wird in den  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ -Kristalliten der Bildplatte ein Elektron des  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions in das Leitungsband angeregt und in einem F-Zentrum des  $\text{BaFBr}$ -Komplexes eingefangen [79]. Das Eu-Ion ist danach dreiwertig ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Der angeregte  $\text{BaFBr}^-$ -Komplex besitzt eine Absorptionsbande um 600 nm.
2. Die Bildplatte wird nach der Messung beim Auslesen mit dem Licht eines He-Ne-Lasers mit einer Wellenlänge von 633 nm bestrahlt, wobei das vom  $\text{BaFBr}^-$ -

Komplex eingefangene Elektron in das Leitungsband angeregt und das  $\text{Eu}^{3+}$  zu einem angeregten  $\text{Eu}^{2+*}$ -Ion reduziert wird.

3. Das  $\text{Eu}^{2+*}$  fällt durch einen Strahlungsübergang zurück in den Grundzustand, wobei Licht der Wellenlänge 390 nm emittiert wird.
4. Die emittierte Lichtintensität wird durch einen Photovervielfacher und eine nachgeschaltete Elektronik registriert und in einem Datensatz gespeichert.

Die Qualität der Datenaufnahme ist anhand eines Kleinwinkelstreubildes von porösem Graphit in Transmissionsgeometrie in Abb. 4.4 dargestellt. Dabei sind zwei Darstel-



**Abb. 4.4:** Kleinwinkelstreuung von porösem Graphit bei  $E = 7705$  eV. Die Daten sind als Graustufenbild (links) und als Maschengitter (rechts) dargestellt.

lungsformen geeignet, ein Graustufenbild und ein Maschengitter. Es ist zur besseren Übersicht günstig, den Wertebereich den zu untersuchenden Streuintensitäten anzupassen. Die Kleinwinkelstreuung ist radialsymmetrisch, breit verteilt und besitzt ein Intensitätsplateau von  $\sim 10^{2.5}$  um  $q = 0$ . Der transmittierte Primärstrahl erzeugt einen starken Intensitätsfleck, der zur Sättigung des Meßsignals führt, was in Abb. 4.4 jedoch nicht zu sehen ist, da nur der Wertebereich bis  $10^3$  dargestellt ist.

Zur Rohdatenauswertung zweidimensional diffuser Streuung wurde in dieser Arbeit das Programm `spec2d` entwickelt. Damit kann der vom Bildplattenlesegerät erzeugte Datensatz gelesen und weiterbearbeitet werden. Zur übersichtlichen und effizienten Bearbeitung wurde eine graphische Ein- und Ausgabefunktion implementiert. Folgende Prozeduren können mit `spec2d` abgearbeitet werden, um einen Datensatz für theoretische Vergleichsrechnungen zu erstellen:

1. Einlesen des Rohdatensatzes. Dieser liegt als Bild im sogenannten TIF-Format (*Tag Image File Format*) vor und enthält die Intensitätsdaten<sup>2</sup> in Form von ganzen Zahlen (counts) sowie die geometrischen Abmessungen eines Pixels und die Dimensionierung des Bildbereiches. Die physikalische Größe eines Pixels wurde zu

<sup>2</sup>Für die Intensitätsdaten wurde ein relativer Fehler von 2% angenommen.

$0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$  gewählt. Der einfallende Strahl wurde auf  $0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2$  kollimiert. Es ist daher sinnvoll, die Pixel des Rohdatensatzes zu bündeln und damit einerseits die nominale Bildauflösung herabzusetzen, andererseits die Datenmenge zu verringern.

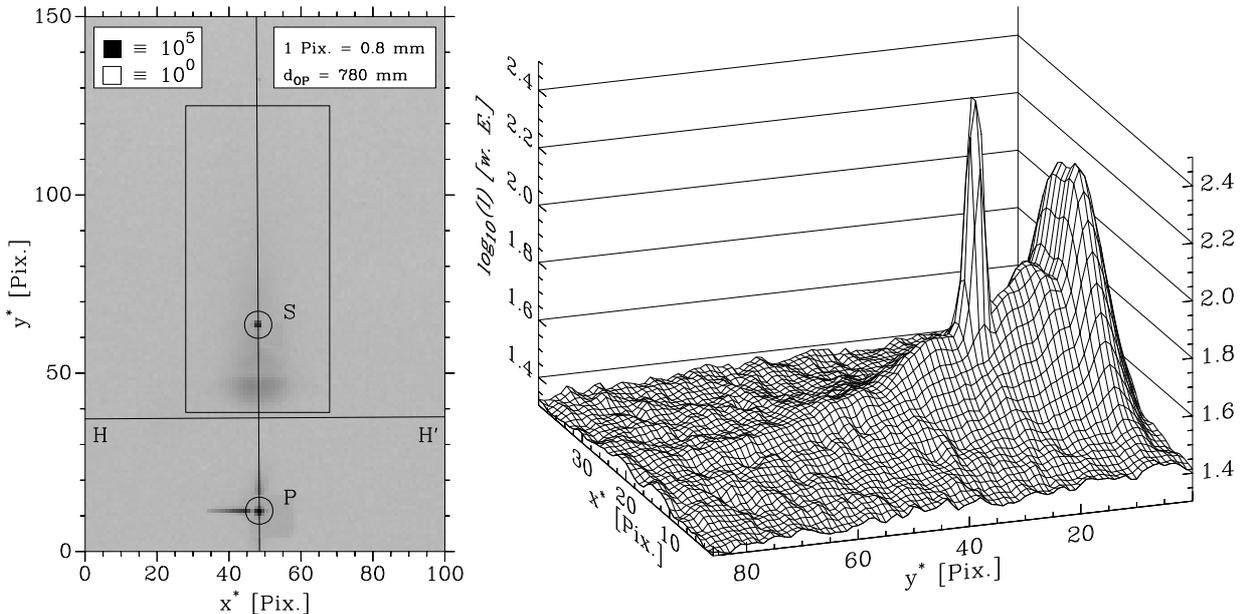
Nach dem Lesen des Rohdatensatzes wird zuerst der Bildbereich festgelegt, der bearbeitet werden soll. Danach wird eine der effektiven Auflösung entsprechende Anzahl von Pixeln zu einem Superpixel zusammengefaßt, wobei die Intensitäten arithmetisch gemittelt werden. Abb. 4.5 zeigt ein diffuses Streubild einer Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtprobe, bei dem die effektive Auflösung ( $0.8 \times 0.8 \text{ mm}^2$ ) beträgt.

2. Bestimmung der Position von Primärstrahl und spekulärem Reflex. Diese beiden Punkte besitzen im Vergleich zur diffusen Streuung eine viel höhere Intensität und verursachen im Streubild geschwärzte Bereiche, s. Abb. 4.5. Mittels graphischer Dateneingabe werden diese Stellen vergrößert dargestellt (*Zoom*) und ein umfassender Rechteckbereich definiert, aus dem die Intensitätsschwerpunkte berechnet werden.

Aus den Schwerpunktskoordinaten können der Einfallswinkel  $\alpha_i$  und der Verkipungswinkel  $\chi$  nach Gl. 4.5 berechnet werden.

3. Berechnung der Wellenvektoren und korrigierten Intensitäten. Die zweidimensional diffuse Streuung ist nur in der Umgebung des spekulären Reflexes empfindlich meßbar, da eine über die Bildfläche konstante Untergrundintensität der diffusen Streuung, deren Intensität bei großen Wellenvektorüberträgen rasch abfällt, überlagert ist. Um die Auswertung auf die signifikanten Daten einzuschränken, wird ein rechteckiger Bildausschnitt definiert. Für alle Punkte in diesem Ausschnitt wird nach Gl. 4.7 der Wellenvektor  $\vec{k}^f$  sowie nach Gl. 4.9 die Intensitätskorrektur durchgeführt. Die Komponenten von  $\vec{k}^f$  sowie die korrigierten Intensitäten werden letztlich in einer Datei abgespeichert. Im Kopf der Datei sind die Dimensionierung des ausgewählten Bereiches und die Komponenten des Wellenvektors  $\vec{k}^i$  vermerkt.

In Abb. 4.5 ist die Intensitätsverteilung des selektierten Bereiches als Maschengitter dargestellt. Die Daten zeigen die diffuse Streuung einer etwa  $100 \text{ \AA}$  dicken Au-Schicht auf Saphir bei  $E = 7705 \text{ eV}$ . Da der Einfallswinkel konstant ist ( $\alpha_i = 1.53^\circ$ ), ähnelt die diffuse Intensitätsverteilung einem Detektor-Scan im eindimensionalen Fall. Charakteristisch ist dabei der Höcker, der zum Bereich streifender Ausfallswinkel gehört. Senkrecht zur Einfallsebene, wo  $q_y$  betragsmäßig ansteigt, fällt die Intensität schnell ab. Die Intensitätsspitze ist dem spekulären Reflex zuzuordnen und wird bei der Auswertung nicht berücksichtigt. In den Bereichen, wo die Streuintensität auf die Untergrundintensität bei  $\log_{10}(I) \approx 1.4$  abfällt, können keine Strukturmerkmale untersucht werden. Der effektive Datenbereich besteht nur aus dem „Gebirge“, das von einem „See“ umgeben ist.



**Abb. 4.5:** Darstellung zweidimensional diffuser Streuung von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Links : Graustufenbild mit den Positionen des Primärstrahls ( $P$ ) und des spekulären Reflexes ( $S$ ). Zur Orientierung sind die Einfallsebene und der Probenhorizont eingezeichnet, vgl. Abb 4.1. Das Rechteck um den spekulären Reflex stellt den Datenbereich dar, der mit theoretischen Rechnungen zu vergleichen ist. Dieser selektierte Bereich ist rechts als Maschengitter dargestellt.

### 4.3 Numerische Berechnung

Zur Simulation und Modellanpassung zweidimensional diffuser Streuung wurde das Programm `xdiff2d` entwickelt. Es liest den durch das Programm `spec2d` erstellten Datensatz sowie eine Datei mit Parametern und berechnet für jeden Pixel des Streubildes den Wirkungsquerschnitt diffuser Streuung nach Gl. 3.66. Das Programm besitzt eine graphische Ausgabefunktion, wodurch die experimentellen und theoretischen Daten in Form von Graustufenbildern und eindimensionalen Intensitätsverteilungen entlang von Schnittlinien im Streubild dargestellt werden können. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes werden Faltungseffekte durch die Dispersion des einfallenden Röntgenstrahls und die endliche Ausdehnung der beleuchteten Probenfläche unberücksichtigt gelassen. Das Programm kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Im Simulationsmodus können zu variablen Parametern theoretische Streuquerschnitte berechnet werden, im Fitmodus werden Modellanpassungen an experimentelle Daten durchgeführt.

Wie eingangs erwähnt wird die Behandlung auf isotrop rauhe Grenzflächen eingeschränkt, wofür der Strukturfaktor nach Gl. 4.1 zu berechnen ist. Als Korrelationsfunktion ist dabei allgemein Gl. 3.37 verwendet worden. Die Berechnung des Strukturfaktors erfordert eine Integration über die Radiusvariable  $R$  und besitzt von allen Kalkulationen den größten Rechenaufwand. Statt des unendlichen Integrationsbereiches  $0 \leq R \leq \infty$  wurde ein endliches Intervall  $[0, R_0]$  für die Integration benutzt. Der

„Abschneideradius“  $R_0$  wurde unter Verwendung der Betragsabschätzung [80]

$$|J_0(x)| \leq \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \quad , \quad x \gg 0 \quad (4.10)$$

für die oszillierende Besselfunktion  $J_0(x)$  so bestimmt, daß der Zahlenwert des Ausdrucks

$$R \sqrt{\frac{2}{\pi q_{\parallel} R}} \left| \exp(q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(R)) - 1 \right|$$

auf den Bruchteil

$$\epsilon_R \cdot \max \left\{ R \sqrt{\frac{2}{\pi q_{\parallel} R}} \left| \exp(q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(R)) - 1 \right| \right\}$$

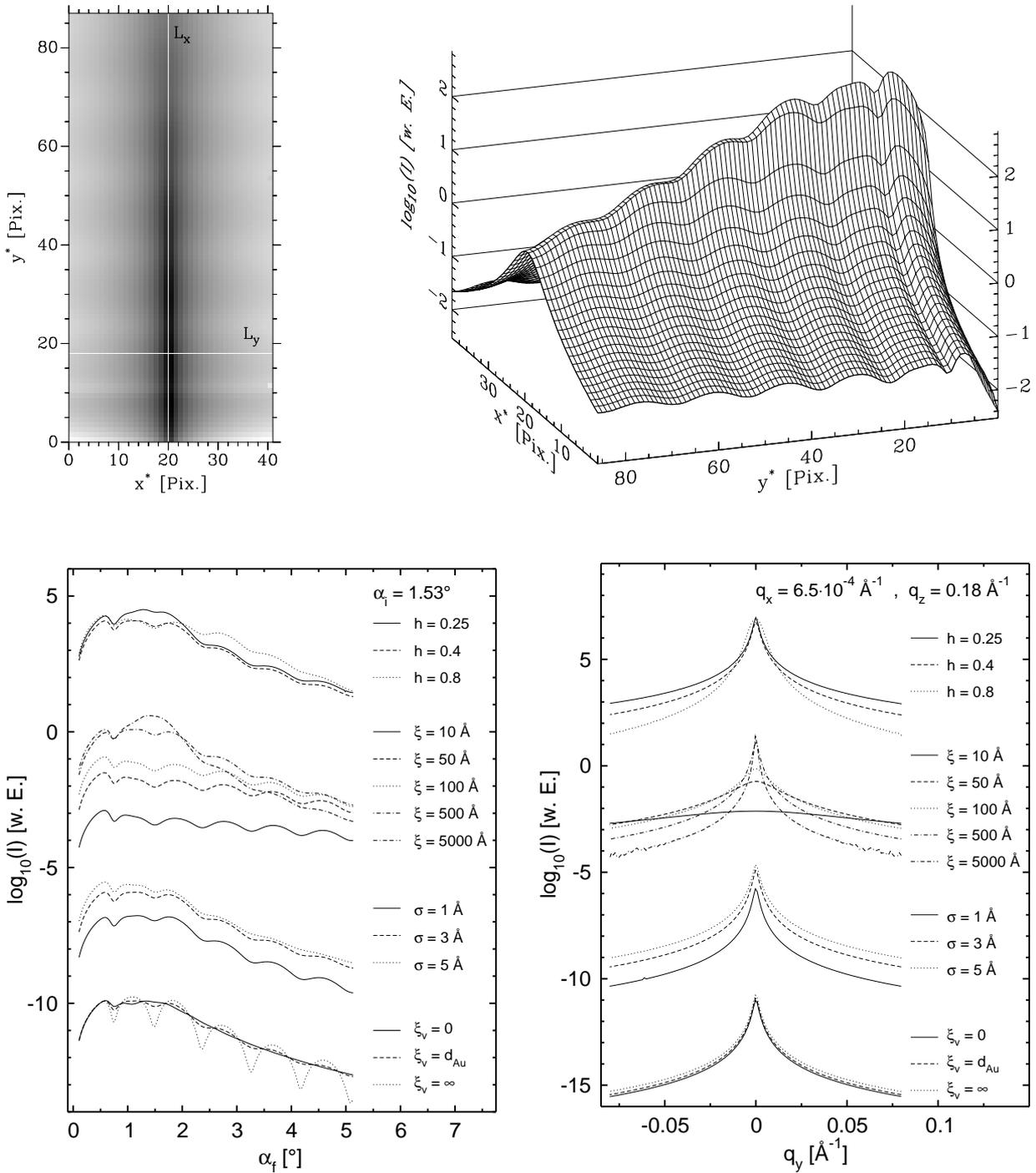
seines Maximums abgefallen ist. Werte von  $\epsilon_R \sim 10^{-2}$  liefern Integrationsgrenzen, mit denen das Integral mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann.

Bei der numerischen Berechnung des Strukturfaktors in Gl. 4.1 ist die Oszillationseigenschaft der Besselfunktion  $J_0(x)$  zu beachten. Zur Berechnung der Integrale von oszillierenden Integranden wurde die Fortran77-Routine **QAG** aus der Bibliothek **QUADPACK** verwendet [81]. **QAG** eignet sich zur automatischen Integration willkürlich oszillierender Funktionen.

Bei sehr langsam abfallenden Integranden, bzw. Korrelationsfunktionen, wie es z. B. bei großen Korrelationslängen  $\xi \gtrsim 10^4 \text{ \AA}$  und kleinen Rauigkeitsexponenten  $h \lesssim 0.2$  der Fall ist, erstreckt sich die Integration über mehr als einige Tausend bis Zehntausend Oszillationen der Besselfunktion, s. d. die Rechnung extrem zeitaufwendig und evtl. instabil wird. Das betrifft insbesondere die Daten mit großem  $q_{\parallel}$ .

### 4.3.1 Simulation zweidimensional diffuser Streuung

Die charakteristischen Merkmale zweidimensional diffuser Streuung werden im Folgenden wie bei der eindimensional diffusen Streuung in Abb. 3.17, S. 47 für das System  $\text{Au}(100 \text{ \AA})/\text{Al}_2\text{O}_3$  simuliert. Als Grundkonfiguration dienen die für beide Grenzflächen gleichen Parameter  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 500 \text{ \AA}$ ,  $h = 0.4$  und  $\xi_v = d_{\text{Au}} = 100 \text{ \AA}$ . Für diese Konfiguration ist in Abb. 4.6 oben die theoretische Intensitätsverteilung dargestellt. Die Wellenvektorüberträge der Bildpunkte sind dieselben wie im selektierten Ausschnitt in Abb. 4.5 mit  $\alpha_i = 1.53^\circ$ . Die weiß eingezeichneten Linien  $L_x$  und  $L_y$  stellen Schnitte durch das Streubild dar, für die unten Simulationen verschiedener Parametervariationen dargestellt sind.  $L_x$  stimmt praktisch mit der Schnittlinie der Einfall- und Bildebene überein. Die Intensität entlang  $L_x$  ist gegen den Ausfallswinkel  $\alpha_i$  aufgetragen, vgl. Abb. 3.17. Punkte auf  $L_y$  besitzen die näherungsweise konstanten Komponenten des Wellenvektorübertrags  $q_x = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_z = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  und decken den  $q_y$ -Bereich  $-0.08 \dots 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  ab. Die Simulationen der Intensität entlang  $L_x$  sind vergleichbar mit den Detektor-Scans in Abb. 3.17. Die Simulationen entlang  $L_y$  zeigen eine sehr starke Abhängigkeit der Intensitätsverteilung im Bereich kleiner Korrelationslängen  $\xi \leq 100 \text{ \AA}$ . Je kleiner  $\xi$  ist, um so flacher ist der Intensitätsverlauf. Große



**Abb. 4.6:** Simulation zweidimensional diffuser Streuung. Oben : Streubilder für das Modellsystem Au(100 Å)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den Parametern  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ,  $\xi = 500 \text{ \AA}$ ,  $h = 0.4$  und  $\xi_v = d_{Au} = 100 \text{ \AA}$  bei  $E = 7705 \text{ eV}$ . Unten : diffuse Streuintensität für ausgewählte Schnitte  $L_x$  und  $L_y$  durch das Streubild. Die Kurven zu verschiedenen Parametervariationen sind zur besseren Übersicht vertikal versetzt.

Korrelationslängen verursachen eine erhöhte Intensität um  $q_y = 0$  sowie entlang  $L_x$  um den spekulären Reflex bei  $q_x = 0$  bzw.  $\alpha_i = \alpha_f$ .

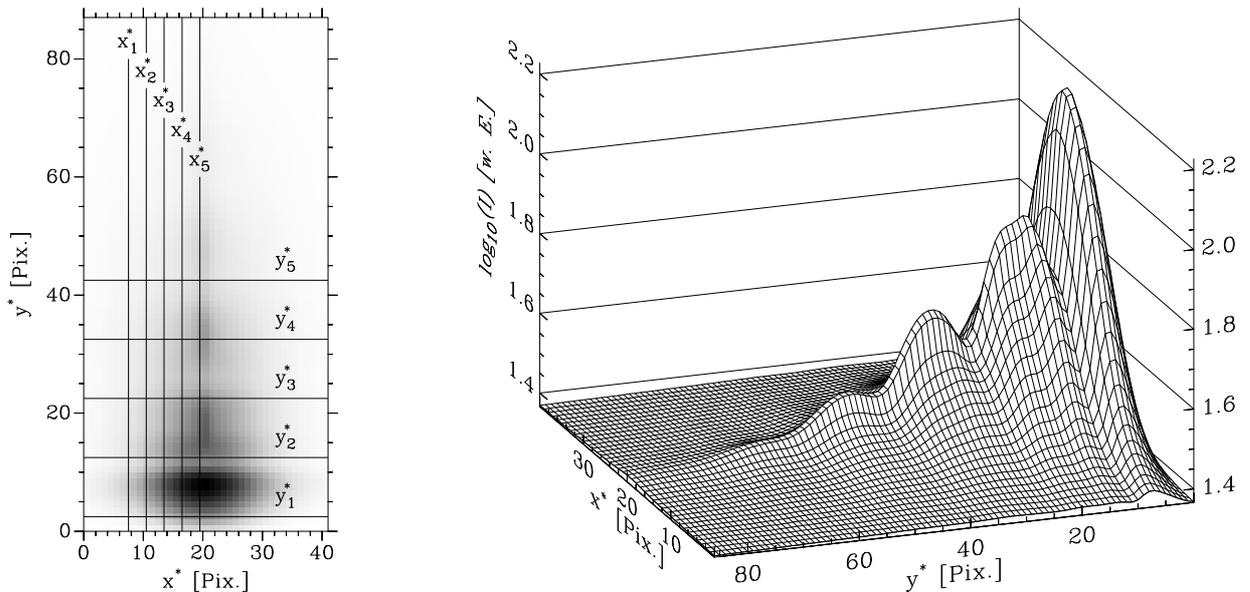
Der Rauigkeitsexponent  $h$  bestimmt, wie schnell die Intensität für große  $|q_y|$  abfällt. Eine Variation der RMS-Rauigkeit  $\sigma$  bewirkt im wesentlichen eine Intensitätsskalierung im gesamten  $q_x$ - $q_y$ -Bereich.

### 4.3.2 Datenauswertung

Im Folgenden wird die Datenauswertung zweidimensional diffuser Streuung anhand der Schichtprobe Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demonstriert. Die Auswertergebnisse der Reflektivität dieser Probe sind in Kap. 3 dargestellt. Dabei sind eine Au-Schichtdicke von 95.3 Å und RMS-Rauigkeiten von 7.3 Å und 2.8 Å für die Au- bzw. die Substratoberfläche ermittelt worden. Diese Werte sind bei der Auswertung der zweidimensional diffusen Streuung konstant gehalten worden.

Das Streubild einer Messung mit dem Einfallswinkel  $\alpha_i = 1.53^\circ$  bei  $E = 7705$  eV ist in Abb. 4.5 dargestellt. An die experimentellen Daten wurden die lateralen Korrelationslängen, die Rauigkeitsexponenten und die vertikale Korrelationslänge angepaßt. Darüberhinaus sind zwei weitere Parameter zu berücksichtigen, ein Skalenfaktor für die Intensität und ein einheitlicher, konstanter Untergrund.

Es stellte sich heraus, daß die Intensitätsverteilung entlang  $q_y$  nur durch kleine Korrelationslängen, auf die diese Methode besonders empfindlich ist, beschrieben werden konnte. Ein Fit liefert die in Abb. 4.7 dargestellte Intensitätsverteilung, die mit den experimentellen Daten in Abb. 4.5 zu vergleichen sind. Zum genaueren, quantitativen



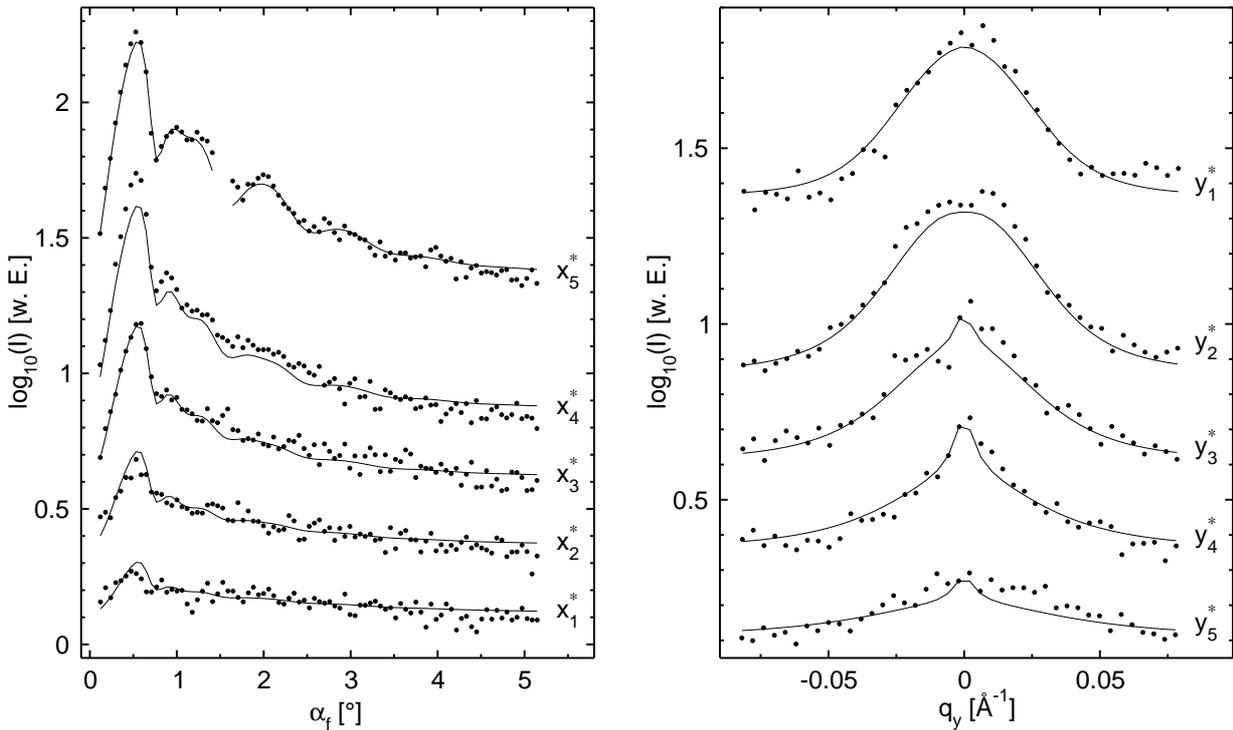
**Abb. 4.7:** Aus einem Fit bestimmte, theoretische Intensitätsverteilung zweidimensional diffuser Streuung von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die experimentellen Daten sind in Abb. 4.5 dargestellt. Links sind ausgewählte Schnitte  $x_1^* \dots x_5^*$ ,  $y_1^* \dots y_5^*$  durch das Streubild markiert, deren Intensitäten in Abb. 4.8 detailliert verglichen werden. Die Fitparameter sind aus einer simultanen Anpassung der Datenpunkte auf den Schnittlinien  $x_5^*$  und  $y_2^*$  bestimmt worden.

Vergleich zwischen Daten und Fit sind links in Abb. 4.7 Schnittlinien  $x_1^* \dots x_5^*$ ,  $y_1^* \dots y_5^*$  durch das Streubild gelegt. Entlang der  $x^*$ -Schnitte ist  $q_y$  ungefähr konstant, entlang der  $y^*$ -Schnitte haben  $q_x$  und  $q_z$  sowie der Ausfallswinkel  $\alpha_f$  näherungsweise konstante Werte. Die jeweiligen Komponenten sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. In Abb. 4.8 sind

	$x_1^*$	$x_2^*$	$x_3^*$	$x_4^*$	$x_5^*$	$y_1^*$	$y_2^*$	$y_3^*$	$y_4^*$	$y_5^*$
$q_x [10^{-3} \text{ \AA}^{-1}]$						1.4	1.0	0.2	-1.0	-2.6
$q_y [10^{-2} \text{ \AA}^{-1}]$	5.1	3.9	2.7	1.5	0.3					
$q_z [10^{-1} \text{ \AA}^{-1}]$						1.2	1.6	2.0	2.4	2.8
$\alpha_f [^\circ]$						0.2	0.8	1.4	2.0	2.6

**Tab. 4.1:** Näherungsweise konstante Komponenten von  $\vec{q}$  und Ausfallswinkel  $\alpha_f$  der Schnitte  $x_1^* \dots x_5^*$ ,  $y_1^* \dots y_5^*$  durch das diffuse Streubild von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

die selektierten Daten mit den Fitkurven zu sehen. Für den Fit mit dem Programm `xdiff2d` sind nur die Datenpunkte, die sich auf den Schnitten  $y_2^*$  und  $x_5^*$  befinden, simultan angepaßt worden. Alternativ können alle Datenpunkte in den Fit miteinbezogen werden. Die Fitkurven liefern eine gute Beschreibung der Daten aller Schnittlinien.

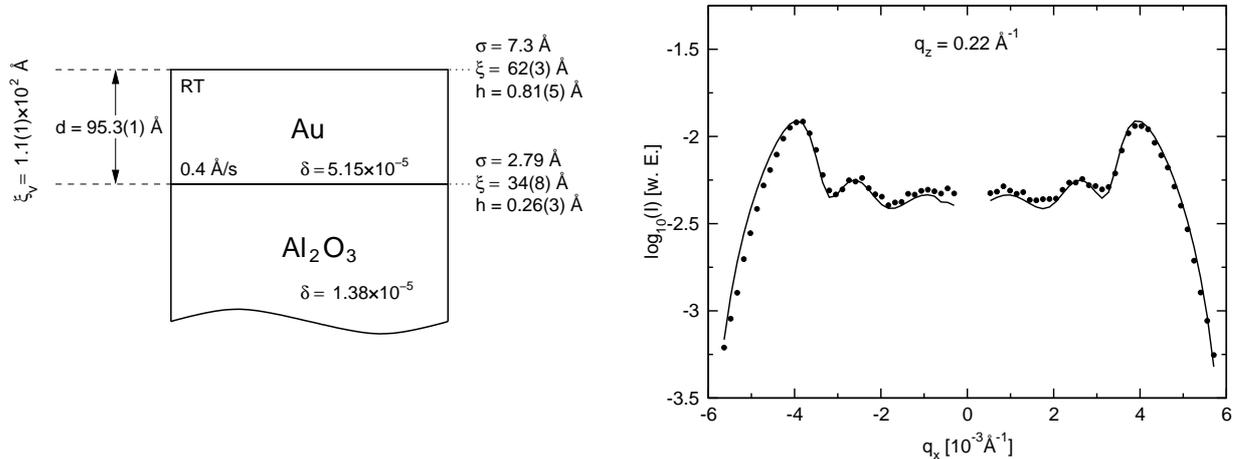


**Abb. 4.8:** Experimentelle Daten und Fitkurven für die Schnitte  $x_1^* \dots x_5^*$ ,  $y_1^* \dots y_5^*$  durch das diffuse Streubild von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Daten und Kurven zu verschiedenen Schnittlinien sind zur Übersicht vertikal versetzt.

Der breite Intensitätsverlauf in  $q_y$ -Richtung deutet direkt auf das Vorhandensein kurzer Korrelationslängen hin. Die Parameter des Fits sind im Schichtschema in Abb. 4.9 zu sehen. Die lateralen Korrelationslängen liegen unterhalb von 100 Å, die vertikale Korrelationslänge, die die Oszillationen entlang der Schnittlinien  $x_1^* \dots x_5^*$  empfindlich

bestimmt, ist mit der Schichtdicke vergleichbar, d. h., es ist eine partielle, vertikale Korrelation vorhanden.

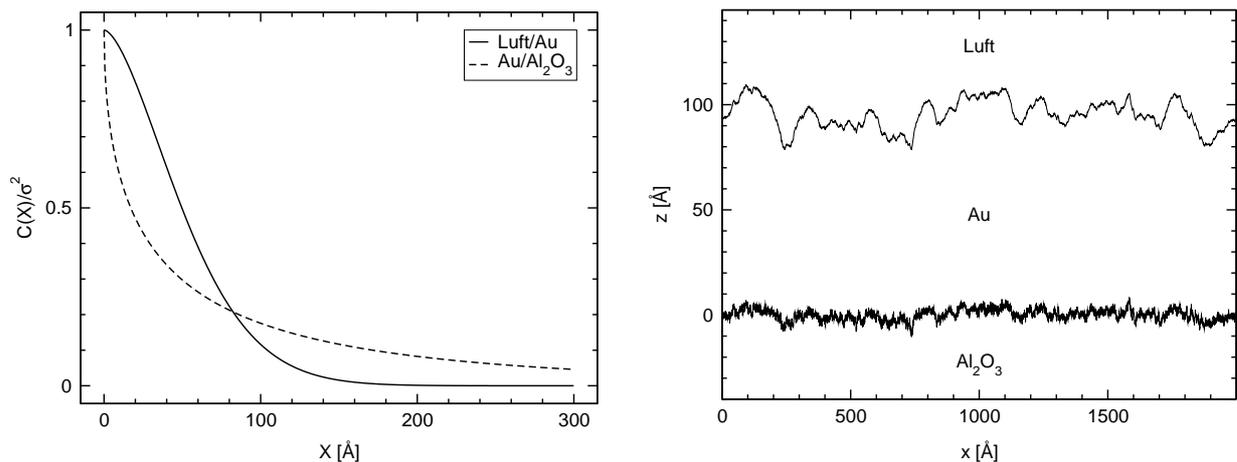
Rechts in Abb. 4.9 sind Meßdaten eines Rocking-Scans bei  $2\theta = 3.2^\circ$  bzw.  $q_z = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$  dargestellt. Die eingezeichnete Kurve gibt die eindimensional diffuse Streuung mit den



**Abb. 4.9:** Schichtschema von Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Daten eines Rocking-Scan mit  $q_z = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Kurve stellt eine Simulation mit den Parametern aus dem Schichtschema dar. Der spekuläre Reflex ist aus systematischen Gründen ausgespart.

Parametern des Schichtschemas wieder und liefert eine gute quantitative Beschreibung der Daten.

Aus den Parametern  $\sigma$ ,  $\xi$ ,  $h$  der Korrelationsfunktionen können mittels Fouriersynthese repräsentative Höhenverläufe berechnet werden. In Abb. 4.10 sind die Korrelations-



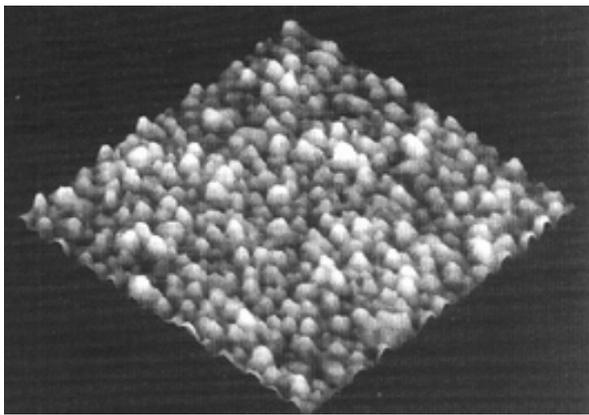
**Abb. 4.10:** Korrelationsfunktionen und repräsentative Höhenverläufe der Grenzflächen von Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Korrelationsfunktionen wurden aus den Fitparametern nach Gl. 3.37 berechnet, die Höhenverläufe sind die Ergebnisse einer Fouriersynthese.

funktionen und Grenzflächenverläufe der Au- und der Saphir-Oberfläche zu sehen. Der Rauigkeitsexponent der Grenzfläche Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  führt auf eine leicht verrauschte Kontur. Bei der Au-Oberfläche sind die Konturen weniger verrauscht. Anhand der Form

des Höhenverlaufes kann angenommen werden, daß die Rauigkeit der Au-Oberfläche in Form von dreidimensionalen Inseln oder Körnern mit wenigen Hundert Å Breite vorliegt. Da die laterale Korrelationslänge der Au-Oberfläche recht klein ist, ist auch der Skalenbereich, in dem die Morphologie ggf. selbstaffin ist, auf kurze Abstände  $X \ll \xi_{Luft/Au}$  beschränkt. Unter der Annahme, daß die Au-Oberfläche selbstaffin ist, kann aus dem Wert des Rauigkeitsexponenten ( $h_{Luft/Au} = 0.81(5)$ ) ein oberflächen-diffusives Wachstum beim Aufdampfen von Au vermutet werden, s. S. 37.

Die Morphologie von Schichtoberflächen hängt von den Präparationsbedingungen ab. Dazu gehören u. a. die Depositionsmethode (MBE, Sputtern), die Depositionsrate und die Substrattemperatur. Über die Untersuchung der Morphologie von Oberflächen von Au-Schichten sind verschiedene Arbeiten veröffentlicht.

In [82] ist Au bei einem Dampfdruck von  $10^{-4}$  torr mit einer Depositionsrate von  $300 \text{ \AA/s}$  bei RT auf ein glattes Glassubstrat gedampft und die Oberfläche in



**Abb. 4.11:** STM-Bild der Oberfläche eines  $300 \text{ \AA}$  dicken Au-Films aus [82] mit der Abmessung  $640 \times 640 \text{ nm}^2$ .

Abhängigkeit von der Schichtdicke mit STM untersucht worden. Dabei ist ein kinetisches Aufrauen bis zu Schichtdicken von  $5000 \text{ \AA}$  gefunden worden, wobei der Exponent  $\beta_s$  über die Relation  $\sigma \propto d^{\beta_s}$  nicht zuverlässig bestimmt werden konnte. Die Oberfläche eines  $300 \text{ \AA}$  dicken Au-Films ist in Abb. 4.11 zu sehen. Die Morphologie ist durch eine abgerundete, spaltenartige Kornstruktur geprägt. Diese Au-Oberflächen sind bis zu  $\mu\text{m}$ -Längenskalen selbstaffin, jedoch nicht auf Längenskalen, die kleiner als die Körner sind, d. h., es ist eine untere Grenze vorhanden. Aus der Skalierung der RMS-Rauigkeit gegen die Länge des STM-Scans ist der

Rauigkeitsexponent  $h = 0.34(4)$  abgeleitet worden (vgl. Gl. 3.30). Es ist für die Wachstumskinetik das Modell der *ballistischen Deposition* geschlußfolgert worden (s. S. 37).

In [83] werden Röntgenstreu- und STM-Experimente zum kinetischen Aufrauen von Au-Filmen, die auf polierte Si(111)-Kristalle mit einer Rate von  $0.5 \text{ \AA/s}$  aufgesputtert wurden, berichtet. Dabei sind der Rauigkeitsexponent  $h = 0.42(3)$  sowie der Exponent  $\beta_s = 0.4(2)$  gefunden worden.

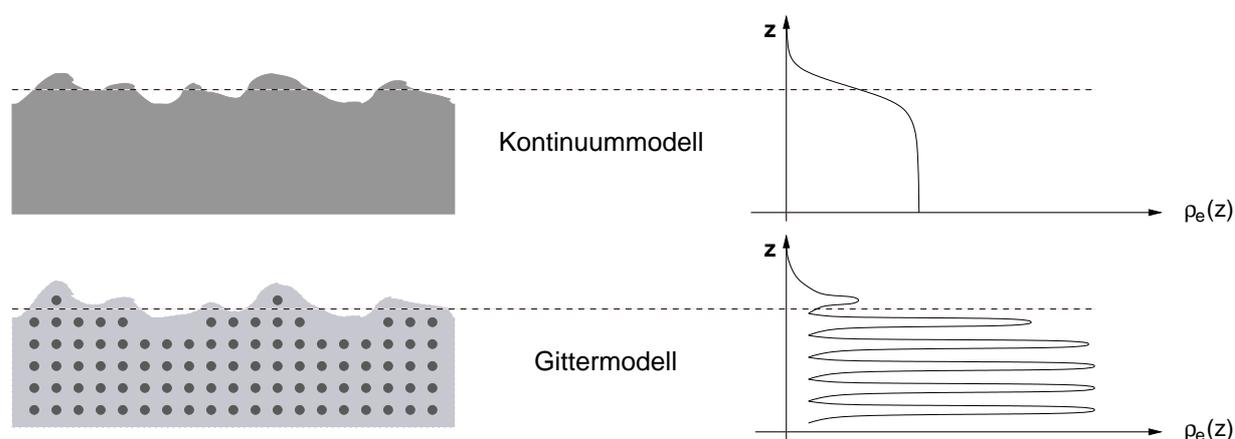
In [84] werden Experimente zur diffusen Röntgenstreuung an Au-Filmen diskutiert. Die Filme wurden auf einen Quarzkristall bei verschiedenen Substrattemperaturen mit  $0.5 \text{ \AA/s}$  aufgedampft. Dabei konnten die Daten der diffusen Streuung eines bei  $300 \text{ K}$  gedampften,  $700 \text{ \AA}$  dicken Au-Films mit der Rauigkeit  $\sigma = 11 \text{ \AA}$  nicht an das Modell in Gl. 3.37 gefittet werden. Bei der Auswertung wurde jedoch nur die Au-Oberfläche berücksichtigt und die Substratoberfläche vernachlässigt.

# Kapitel 5

## Reflektivität eines Kristalles

Dieses Kapitel beschreibt die methodische Entwicklung einer Modellierung zur Berechnung der Reflektivität von Einkristallen in einem uneingeschränkten Winkelbereich. Der in dieser Arbeit entwickelte Kalkül ermöglicht eine Analyse der lateral gemittelten Strukturen von Kristalloberflächen auf atomaren Längenskalen, wie z. B. Rauigkeit, Oberflächenrelaxation und oberflächennahe Oszillationen der atomaren Lagenbesetzung bei binären Legierungen. Letzteres ist ein Ordnungsphänomen, das bei diversen zweikomponentigen Legierungen beobachtet wurde, wie z. B. bei  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -,  $\text{Fe}_3\text{Al}(001)$ - und  $\text{AuCu}(001)$ -Einkristalloberflächen [85, 86, 87]. Der Ordnungs-Unordnungsphasenübergang der  $\text{AuCu}(001)$ -Oberfläche ist anhand von Monte Carlo Simulationen und Röntgenstreuexperimenten untersucht worden und stellt die Ausgangsmotivation zu dieser Modellierungsarbeit dar [88, 89].

### 5.1 Entwicklung des Gittermodells



**Abb. 5.1:** Schema der lateral gemittelten Elektronendichte  $\rho_e(z)$  entlang der Oberflächennormalen für einen Einkristall im Kontinuummodell und im Gittermodell.

Abb. 5.1 veranschaulicht den Übergang vom Kontinuummodell, bei dem die Elektronendichte gleichmäßig verteilt ist, zum Gittermodell, wo die Elektronendichte in den Atomlagen konzentriert ist. Für die Reflektivität bei kleinen Winkeln genügt es, die

Elektronendichte als kontinuierlich verteilt anzunehmen. Im Bereich von Braggwinkeln hingegen ist die atomare Verteilung der Elektronendichte entscheidend. Diskretisiert man die atomare Elektronendichte in Form dünner Scheiben und berechnet für jede Scheibe einen Brechungsindex nach Gl. 3.6, kann die Fresnel-Reflektivität des Kristalles mit der Parrat-Rekursionsmethode berechnet werden.

Diese Methode beschreibt einen perfekten, halbunendlich ausgedehnten Einkristall, dessen Atomlagen parallel zur geometrischen Oberfläche sind, d. h. keinen Verschnitt besitzen.

Die Modellierung der atomaren Elektronendichte im Realraum und die Berechnung der Reflektivität für beliebige Winkel soll am Beispiel eines einfachen Modellsystems, eines (001)-orientierten Cu-Einkristalles bei einer Röntgenenergie von 15 keV, weit oberhalb der Absorptionskanten, demonstriert werden. Cu(001) ist ein physikalisch sinnvoll gewähltes Beispiel, wie experimentelle Arbeiten zur Reflektivität im Bereich des (002)-Reflexes von Cu bestätigen [90], wo eine Winkelmosaizität von  $0.005^\circ$  und eine RMS-Rauhigkeit von  $0.5 \text{ \AA}$  gemessen worden ist.

### 5.1.1 Atomare Elektronenverteilung

Zur Berechnung der lateral gemittelten Elektronendichte des Kristalles kann in guter Näherung die Elektronenverteilung freier Atome verwendet werden. Dazu können z. B. radiale Elektronenwellenfunktionen, die mit dem Hartree-Fock-Verfahren berechnet wurden, eingesetzt werden. Es erweist sich im Folgenden jedoch als zweckmäßig, die Bestimmung der Elektronendichte mittels berechneter Daten des Atomformfaktors für normale Streuung durchzuführen. Der normale Formfaktor hängt mit der atomaren Elektronendichte  $\rho_e^a$  über eine Fouriertransformation zusammen :

$$f^0(q) = \int d^3r \rho_e^a(r) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad . \quad (5.1)$$

Daher kann  $\rho_e^a(r)$  aus  $f^0(q)$  über die inverse Fouriertransformation berechnet werden. Verwendet man Formfaktordaten für freie, neutrale Atome nach [91, 92], so kann man  $f^0(q)$  im Bereich  $q < 10 \text{ \AA}^{-1}$ , was bei  $E = 15 \text{ keV}$  einem Winkelbereich  $2\theta < 80^\circ$  entspricht, näherungsweise als Summe zweier gaußartiger Funktionen darstellen :

$$f^0(q) = a_1 e^{-b_1 q^2} + a_2 e^{-b_2 q^2} \quad (5.2)$$

mit den ungefähren Zahlenwerten  $a_1 = 14.8$ ,  $b_1 = 0.05$ ,  $a_2 = 14.2$ ,  $b_2 = 0.005$  für Cu. Der Vorteil dieser praktischen Näherung besteht darin, daß die Fouriertransformation einer Gaußfunktion wieder eine Gaußfunktion ergibt bzw. analytisch durchführbar ist. Dabei entsteht eine geringe Abweichung von den Daten, die für die weiteren Ausführungen keine Einschränkung bedeutet.

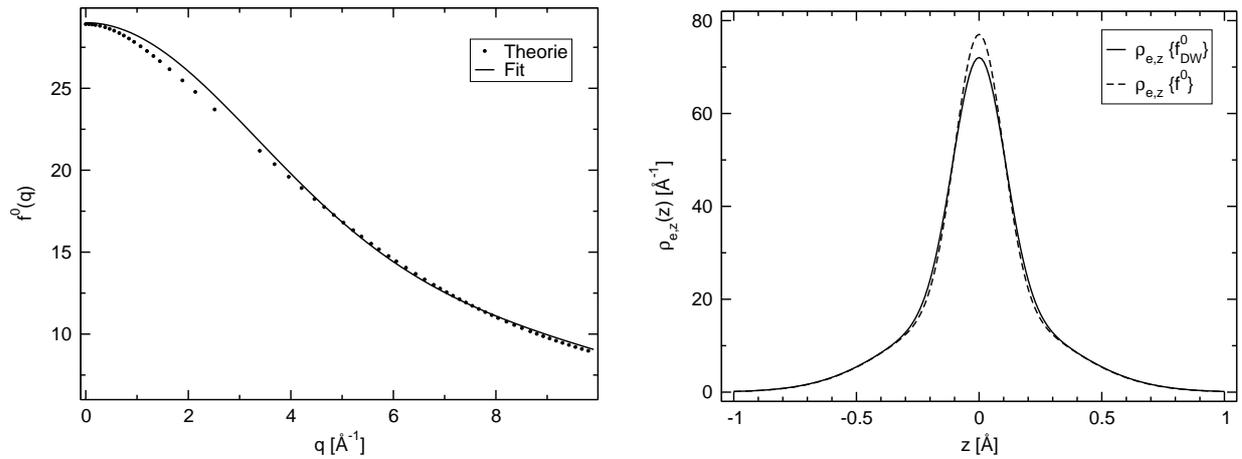
Die Elektronendichte in Gl. 5.1 bezieht sich auf ruhende Atome. Atome in einem Kristallgitter führen hingegen abhängig von der Kristalltemperatur kleine Bewegungen um ihre Ruhelage aus. Das bewirkt eine Verbreiterung der zeitlich gemittelten Elektronenverteilung. Die Verbreiterung kann berücksichtigt werden, indem der Formfaktor  $f^0(q)$  mit dem Debye-Waller-Faktor  $e^{-Bq^2}$  multipliziert wird :

$$f_{DW}^0(q) = f^0(q) e^{-Bq^2} \quad . \quad (5.3)$$

$f_{DW}^0(q)$  ist der Formfaktor für Atome in einem Kristall. Daraus folgt für die lateral integrierte Elektronendichte :

$$\rho_{e,z}(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq_z f_{DW}^0(q_z) e^{-iq_z z} \quad . \quad (5.4)$$

Für Cu entnimmt man [93] einen B-Faktor von  $\approx 10^{-3} \text{ \AA}^2$  bei Zimmertemperatur. Abb. 5.2 zeigt  $f^0(q)$  von Cu und  $\rho_{e,z}(z)$  mit und ohne Debye-Waller-Korrektur. Die



**Abb. 5.2:** Formfaktordaten nach [91, 92] und Fitkurve für die Anpassung der Summe aus zwei Gaußfunktionen (links) und die daraus berechnete, lateral integrierte Elektronendichte für ruhende Cu-Atome  $\rho_{e,z}\{f^0(q)\}$  und für in einem Kristallgitter schwingende Atome  $\rho_{e,z}\{f_{DW}^0(q)\}$ .

Abweichung zwischen der Fitfunktion nach Gl. 5.2 von den theoretischen Daten nach [91, 92] ist gering und wird hier vernachlässigt. Der Debye-Waller-Faktor bewirkt eine Absenkung der Elektronendichte im Schwerpunkt.

### 5.1.2 Diskretisierung der Kristallelektronendichte

Der gesamte Kristall kann aus einzelnen Lagen aufgebaut werden. Ist  $d_0$  der Lagenabstand ( $d_0 \approx 1.81 \text{ \AA}$  für Cu(001)), dann sei  $z_j = -j \cdot d_0$  die nominale Position der Atomlage  $j$ . Ist  $m$  die Anzahl der Atome pro Einheitsfläche ( $m = 2/(2d_0)^2$  für Cu(001)), dann ist die lateral gemittelte Elektronendichte der Atomlage  $m \rho_{e,z}(z - z_j)$  und damit die Elektronendichte des Kristalles, der aus  $N$  Atomlagen besteht :

$$\rho_e(z) = \sum_{j=0}^{N-1} m \rho_{e,z}(z - z_j) \quad . \quad (5.5)$$

Die Elektronendichte des Kristalles ist aufgrund der räumlichen Translationsinvarianz durch die in einem Intervall

$$I_{j_0} := [z_{j_0} - d_0/2, z_{j_0} + d_0/2]$$

definierte Elektronendichte  $\rho_{e,j_0}(z)$  um eine repräsentative Atomlage  $j_0$  im Inneren des Kristalles festgelegt. Da sich die Elektronenverteilungen zweier benachbarter Atomlagen überlappen, entspricht dies nicht exakt  $\rho_{e,z}(z - z_{j_0})$ . In praktischer Hinsicht kann man  $\rho_{e,j_0}(z)$  jedoch wegen der starken Lokalisierung von  $\rho_{e,z}(z)$  mit sehr guter Näherung durch

$$\rho_{e,j_0}(z) := \begin{cases} m \{ \rho_{e,z}(z - z_{j_0+1}) + \rho_{e,z}(z - z_{j_0}) + \rho_{e,z}(z - z_{j_0-1}) \} & \text{für } z \in I_{j_0} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.7)$$

darstellen, d. h. als Summe der Dichten dreier benachbarter Lagen<sup>1</sup>.  $\rho_e(z)$  kann man stückweise durch  $\rho_{e,j_0}(z)$  zusammensetzen :

$$\rho_e(z) = \sum_{j=0}^{N-1} \rho_{e,j_0}(z - (z_j - z_{j_0})) \quad . \quad (5.8)$$

Das Intervall  $I_{j_0}$  wird desweiteren in eine diskrete Anzahl  $N_S$  von Subintervallen  $I_{j_0,p}$  mit  $p = 1 \dots N_S$  unterteilt. Dabei ist

$$I_{j_0,p} := [z_{j_0} + d_0/2 - p d_0/N_S, z_{j_0} + d_0/2 - (p - 1) d_0/N_S] \quad .$$

Jedes Subintervall  $I_{j_0,p}$  repräsentiert eine Scheibe der Dicke  $d_0/N_S$ . Von der kontinuierlichen Funktion  $\rho_{e,j_0}(z)$  kann dann eine Verteilung  $\rho_{e,j_0}^D(z)$ , die diskrete Werte annimmt, abgeleitet werden :

$$\rho_{e,j_0}^D(z) \equiv \rho_{e,j_0}^D(z_p) := \rho_{e,j_0}(z_p) \cdot \frac{N_S m Z}{d_0 \sum_{p'=1}^{N_S} \rho_{e,j_0}(z_{p'})} \quad , \quad \text{für } z \in I_{j_0,p} \quad , \quad (5.10)$$

mit dem Intervallmittelpunkt  $z_p = z_{j_0} + d_0/2 - (p - 1/2) d_0/N_S$ . Damit folgt für die Diskretisierung  $\rho_e^D(z)$  von  $\rho_e(z)$  :

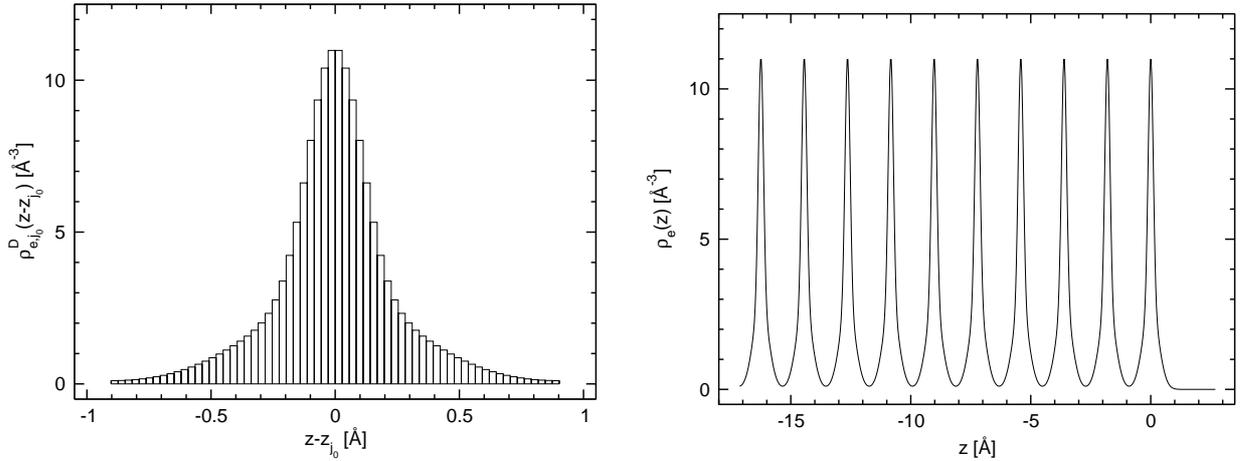
$$\rho_e^D(z) = \sum_{j=0}^{N-1} \rho_{e,j_0}^D(z - (z_j - z_{j_0})) \quad . \quad (5.11)$$

In Abb. 5.3 ist das Ergebnis einer Diskretisierung zu sehen. Der Bereich  $z_{j_0} - d_0/2 \dots z_{j_0} + d_0/2$  ist dabei in  $N_S = 64$  Scheiben unterteilt, was einer Scheibendicke von etwa  $0.03 \text{ \AA}$  entspricht.

### 5.1.3 Reflektivität der Kristallelektronendichte

Für jede Scheibe der Verteilung  $\rho_e^D(z)$  kann nach Gl. 3.6 der Brechungsindex berechnet werden und damit durch Anwendung des Parrat-Rekursionsformalismus Gl.3.15 die Reflektivität im Gittermodell. Die rekursive Berechnung erstreckt sich dann über  $N \cdot N_S$  Scheiben. Die Anzahl  $N$  der Atomlagen, die notwendig sind, um die Reflektivität auszurechnen, muß so groß sein, daß die Röntgenstrahlung, die die Unterseite

<sup>1</sup>An den äußersten Lagen des Kristalles ist eine Atomlage entsprechend wegzulassen.



**Abb. 5.3:** Elektronendichte eines Cu-Einkristalles entlang der  $z$ - bzw.  $[001]$ -Richtung. Links ist die Diskretisierung der Elektronendichte ( $\rho_{e,j_0}$ ) im Bereich der Atomlage  $j_0$  im Inneren des Kristalles zu sehen. Rechts sind die obersten zehn Atomlagen dargestellt.

des Kristalles erreicht, vernachlässigbar ist, und kann über die Eindringtiefe  $\Lambda$  der in den Kristall transmittierten Röntgenstrahlung bestimmt werden.  $\Lambda^{-1}$  ist als Betrag des Imaginärteils der  $z$ -Komponente  $k_{t,z}$  des Wellenvektors der transmittierten Welle definiert.  $k_{t,z}$  ist nach Gl. 3.11 näherungsweise gleich  $(2\pi/\lambda) \sqrt{\sin^2(\theta) - 2\delta + 2i\beta}$  und damit

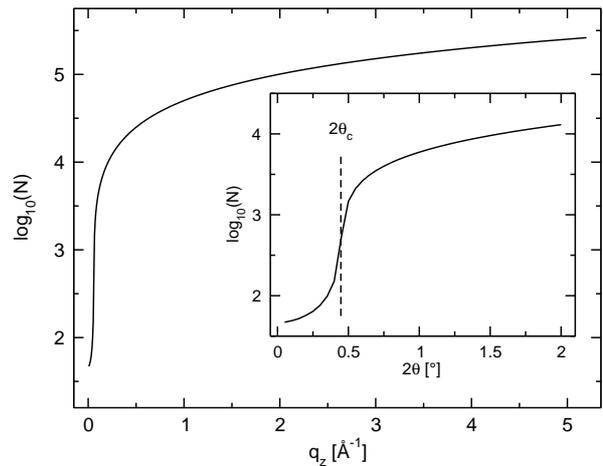
$$\Lambda := \frac{1}{|\Im(k_{t,z})|} \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{((\sin^2(\theta) - 2\delta)^2 + 4\beta^2)^{1/2} + 2\delta - \sin^2(\theta)}} \quad , \quad (5.12)$$

mit dem Einfallswinkel  $\theta$ . Um die Amplitude der transmittierten Welle um einen Faktor  $\epsilon_t \ll 1$  zu dämpfen, sind

$$N = -\ln(\epsilon_t) \cdot \Lambda/d_0 \quad (5.13)$$

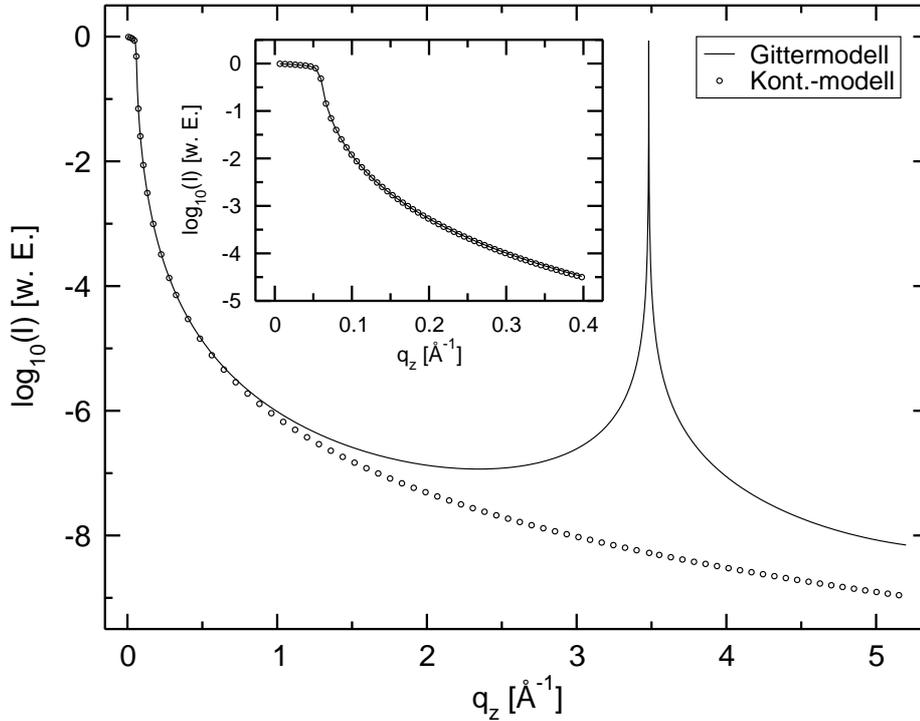
Atomlagen notwendig. Die Intensität ist dann um  $\epsilon_t^2$  gedämpft.  $\epsilon_t$  sollte einerseits nicht zu klein gewählt werden, um die Annahme eines halbinendlichen Kristalles zu berücksichtigen, und andererseits nicht unnötig groß, um keine Rechenzeit zu verschwenden.  $\epsilon_t = 10^{-2}$  hat sich dabei als günstiger Wert erwiesen. In Abb. 5.4 ist die winkelabhängige Anzahl der Atomlagen, die für die Berechnungen verwendet wurde, zu sehen. Unterhalb von  $2\theta_c$  genügen bei  $\epsilon_t = 10^{-2}$  einige 10 bis 100 Lagen, um die Kristallreflektivität mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen. Für große Winkel  $\theta$  folgt  $\Lambda$  näherungsweise gemäß dem linearen Absorptionsgesetz  $\Lambda = 2\sin(\theta)/\mu$  mit

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda} \quad . \quad (5.14)$$



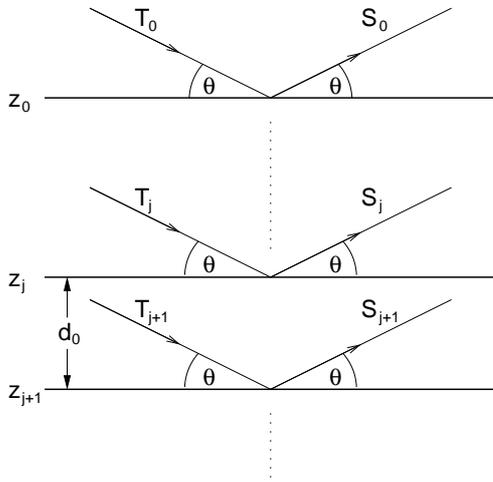
**Abb. 5.4:** Anzahl zu berechnender Atomlagen für  $\epsilon_t = 10^{-2}$ , s. Text.

Abb. 5.5 zeigt die Reflektivität einer ideal glatten Cu(001)-Oberfläche für  $q_z \lesssim 5 \text{ \AA}^{-1}$ , was bei  $E = 15 \text{ keV}$  einem Streuwinkelbereich von  $0 \dots 40^\circ$  entspricht. Die Reflektivität im Gittermodell zeigt neben dem Totalreflexionsplateau den (002)-Braggreflex von Cu, bei dem die Intensität bis auf Absorptionsverluste ebenfalls total reflektiert wird. Der Braggreflex besitzt hyperbelartige Ausläufer, die dadurch bedingt sind, daß der Kristall halbumendlich ist. Neben der Reflektivität im Gittermodell sind auch die Daten des Kontinuummodells eingezeichnet. Für kleine Streuwinkel besteht zwischen Gittermodell und Kontinuummodell eine nahezu exakte Übereinstimmung, insbesondere im Bereich externer Totalreflexion. Am (002)-Braggreflex findet, genau wie am (000)-Reflex, Totalreflexion statt, ein Ergebnis, das aus der dynamischen Beugungstheorie hervorgeht [94]. Eine genauere Analyse des Beugungsreflexes und der Vergleich mit der von Darwin berechneten Reflektivität perfekter Kristalle sind zweckdienlich, um die Genauigkeit des Gittermodells im Bereich von Braggreflexen zu untersuchen.



**Abb. 5.5:** Reflektivität von Cu(001). Der Einsatz zeigt den Kleinwinkelbereich, in dem das Totalreflexionsplateau detailliert zu sehen ist.

## 5.1.4 Reflektivität nach der Darwin-Theorie



**Abb. 5.6:** Darwin-Modell eines perfekten Einkristalles, s. Text.

Die Reflektivität eines Kristalles kann durch eine Methode, die auf C. G. Darwin zurückgeht, berechnet werden [28]. Das von Darwin vorgeschlagene Modell eines perfekten Einkristalles ist in Abb. 5.6 zu sehen. Demnach ist der Kristall aus identischen Atomlagen, die im Abstand  $d_0$  angeordnet sind, aufgebaut. Die Elektronendichte einer Atomlage  $j$  ist im Gegensatz zum oben beschriebenen Gittermodell nicht in der  $z$ -Richtung ausgedehnt, sondern in einer Ebene bei  $z = z_j$  konzentriert. Zwischen den Lagen  $j$  und  $j + 1$ , wo der Raum als materiefrei angenommen wird, ist das Wellenfeld eine Überlagerung aus einer transmittierten und einer reflektierten Welle mit den Amplituden  $T_j$  und  $S_j$ . Die zu bestimmende, reflektierte Intensität ist dann  $|S_0/T_0|^2$ . Trifft eine s-polarisierte Welle mit der Amplitude  $A$  im Winkel  $\theta$  auf eine Gitterebene, dann haben die spekulär reflektierte und die transmittierte Welle nach [95] die Amplituden

$$-ir_e \lambda m f(2\theta) / \sin(\theta) A =: -irA \quad (5.15)$$

bzw.

$$-ir_e \lambda m f(0) / \sin(\theta) A =: -ir_0 A \quad (5.16)$$

Die Amplituden  $S_j$ ,  $S_{j+1}$ ,  $T_j$  und  $T_{j+1}$  sind aufgrund dessen in folgender Weise gekoppelt :

$$S_j = -irT_j + (1 - ir_0)e^{i\phi}S_{j+1} \quad (5.17)$$

$$T_{j+1} = (1 - ir_0)e^{i\phi}T_j - ire^{i2\phi}S_{j+1}$$

mit  $\phi = 2\pi d_0 \sin(\theta) / \lambda$ , was vereinfacht durch

$$\begin{aligned} S_j &= aT_j + bS_{j+1} \\ T_{j+1} &= cT_j + dS_{j+1} \end{aligned}$$

dargestellt werden kann. Mit der Substitution  $T_{j+1} = x_T T_j$ , wobei  $x_T$  als von  $j$  unabhängig angenommen werden kann, folgt

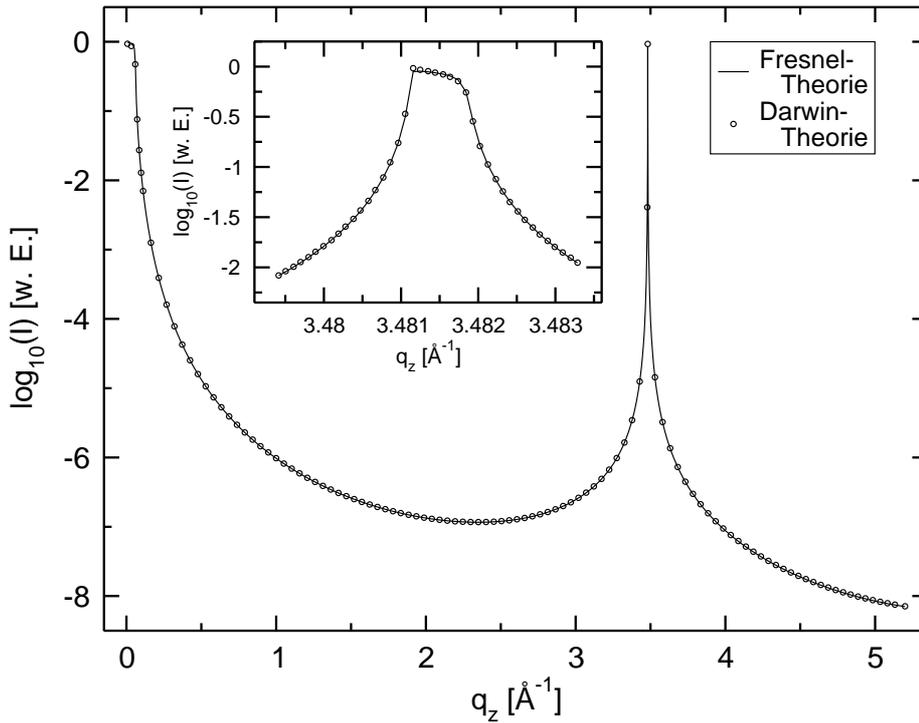
$$\frac{S_0}{T_0} = \frac{a}{1 - bx_T} \quad (5.18)$$

$x_T$  ist dabei eine Lösung der quadratischen Gleichung

$$bx_T^2 + (ad - bc - 1)x_T + c = 0 \quad (5.19)$$

wobei nur eine der beiden Wurzeln die Bedingung  $|S_0/T_0| \leq 1$  erfüllt. Auf der Grundlage von Gl. 5.18 kann die Darwin-Reflektivität berechnet und mit der aus der Parrat-Rekursionsmethode für das Gittermodell folgenden Fresnel-Reflektivität verglichen werden. Dabei wird exakt derselbe *normale* Formfaktor  $f_{DW}^0(q)$  verwendet, aus dem die Elektronendichteverteilung berechnet wurde.

Der Vergleich in Abb. 5.7 zeigt eine Übereinstimmung der beiden Methoden im gesamten Winkelbereich. Der (002)-Braggreflex, dessen Totalreflexionsbereich asymmetrisch



**Abb. 5.7:** Vergleich der Reflektivitäten nach der Parrat-Rekursionsmethode (Fresnel-Theorie) und nach der Darwin-Theorie, s. Text.

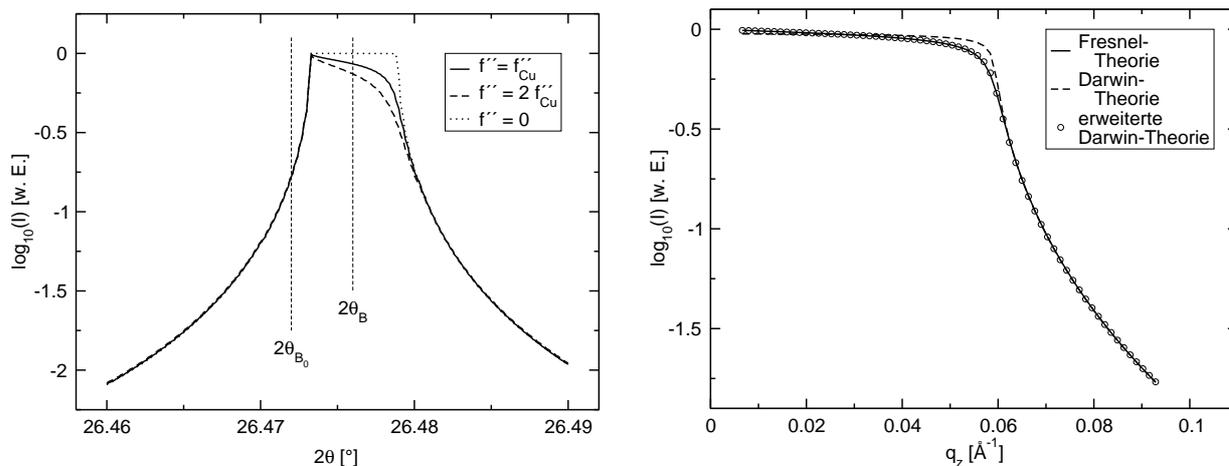
ist, wird durch beide Theorien konsistent wiedergegeben. Abb. 5.8 links stellt Darwin-Kurven am Braggreflex für verschiedene Werte der Absorption dar. Je größer der Imaginärteil des Formfaktors ist, um so steiler ist der Verlauf im Bereich der Totalreflexion. Bei  $f'' = 0$ , d. h. ohne Absorption, ist die Breite des Totalreflexionsplateaus scharf definiert zu erkennen. Die Breite des Plateaus hängt vom Realteil des Formfaktors ab. Der Braggwinkel  $\theta_B$  weicht von der Braggbedingung

$$\theta_{B_0} = a \sin \left( \frac{\lambda}{2d_0} \right) \quad (5.20)$$

aufgrund der Dispersion des Kristalles geringfügig ab. Für die Abweichung gilt in guter Näherung

$$\Delta\theta_B = \frac{2\delta}{\sin(2\theta_{B_0})} \quad (5.21)$$

Die allgemeine Übereinstimmung der beiden Methoden zeigt, daß die Berechnung der Reflektivität eines Kristalles mittels Parrat-Formalismus im Bereich des Braggreflexes



**Abb. 5.8:** Darwin-Kurven des (002)-Braggreflexes von Cu für verschiedene Werte von  $f''$ , aufgetragen gegen  $2\theta$  (links) und Vergleich von Fresnel- und Darwin-Reflektivität für streifenden Einfall (rechts).

eine hohe Genauigkeit besitzt. Bei  $\theta = \theta_B$  und  $\epsilon_t = 10^{-2}$  erstreckt sich die Rechnung über etwa  $1.75 \cdot 10^5$  Atomlagen bzw.  $1.1 \cdot 10^7$  dünne Scheiben bei  $N_S = 64$ . Die Qualität dieser extensiven Rechnungen zeigt, daß die Parrat-Rekursionsmethode die Reflektivität im Gittermodell für alle Winkel  $2\theta$  praktisch exakt wiedergibt. Im Bereich streifender Einfallswinkel ist, wie in Abb 5.8 rechts zu sehen ist, eine charakteristische Abweichung zu erkennen, die darauf zurückzuführen ist, daß im Darwin-Modell vereinfachend angenommen wird, daß die Wellen mit den Amplituden  $T_j$  und  $S_{j+1}$  an der Atomlage  $j$  nur einmal gestreut werden. Diese Annahme ist für beliebig kleine  $\theta$  nicht ausreichend. Die Parrat-Methode bzw. Fresnel-Theorie geht demgegenüber von Wellen aus, die sich in dünnen Scheiben einer konstanten, lateral gemittelten Elektronendichte ausbreiten. Daher liefert die Parrat-Methode dort das exakte Ergebnis. Wie in [96] detailliert gezeigt wird, kann die Darwin-Theorie im Bereich streifender Einfallswinkel hinsichtlich Mehrfachstreuung in ein und derselben Atomlage erweitert werden. Dabei werden  $(1 - i r_0)$  und  $-i r$  in Gl. 5.17 formal durch

$$\frac{1}{1 + i r_0} \quad \text{bzw.} \quad \frac{-i r_0}{1 + i r_0}$$

ersetzt. Die Reflektivität nach der erweiterten Darwin-Theorie ist in Abb. 5.8 ebenfalls dargestellt und stimmt mit der Fresnel-Reflektivität überein.

### 5.1.5 Reflektivität von nichtidealen Kristalloberflächen

Die Anwendung der Parrat-Rekursionsmethode auf die atomare Kristallelektronendichte ermöglicht allgemein die Untersuchung der lateral gemittelten Verteilung und Besetzung der Gitterebenen eines Kristalles. Sowohl die Atomzahldichte, als auch die Position der Gitterebenen beeinflussen die Reflektivität. Dadurch können Abweichungen von idealen Kristallen untersucht werden, wie z. B. rauhe Kristalloberflächen, an denen das Lagenbesetzungsprofil stufenartig abfällt, oder Oberflächenrelaxationen, bei denen der Lagenabstand vom Gitterparameter abweicht.

### 5.1.5.1 Rauhe Kristalloberflächen

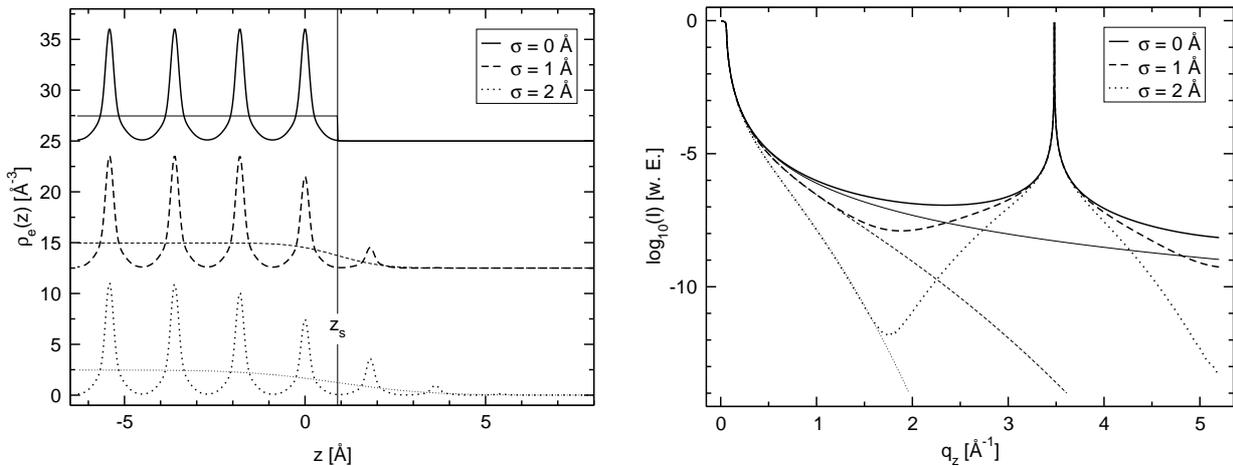
Die lagenweise summierte Kristallelektronendichte nach Gl. 5.5 kann in einfacher Weise erweitert werden, um das Lagenbesetzungsprofil einer rauhen Oberfläche zu behandeln. Zum Einen muß der Kristall um eine genügend große Anzahl  $N_0$  von Atomlagen oberhalb der idealen Oberflächenlage  $j = 0$  erweitert werden, um die rauhigkeitsbedingte Breite der Oberfläche zu berücksichtigen, zum Anderen muß die Elektronendichte jeder Atomlage  $j$  mit einem Besetzungskoeffizienten  $c_j \in [0, 1]$  multipliziert werden :

$$\rho_e(z) = \sum_{j=-N_0}^{N-1} c_j m \rho_{e,z}(z - z_j) \quad . \quad (5.22)$$

Die  $c_j$  können z. B. einer gaußförmigen Höhenverteilung um die mittlere Oberflächenposition  $z_s$  entsprechend durch

$$c_j = \frac{1}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z_j - z_s}{\sqrt{2} \sigma} \right) \right) \quad (5.23)$$

berechnet werden. Es ist zweckdienlich,  $z_s$  in der Mitte zwischen den Gitterebenen  $j = 0$  und  $j = -1$  zu definieren, d. h.  $z_s = z_{-1}/2$ . Abb. 5.9 stellt die Ergebnisse



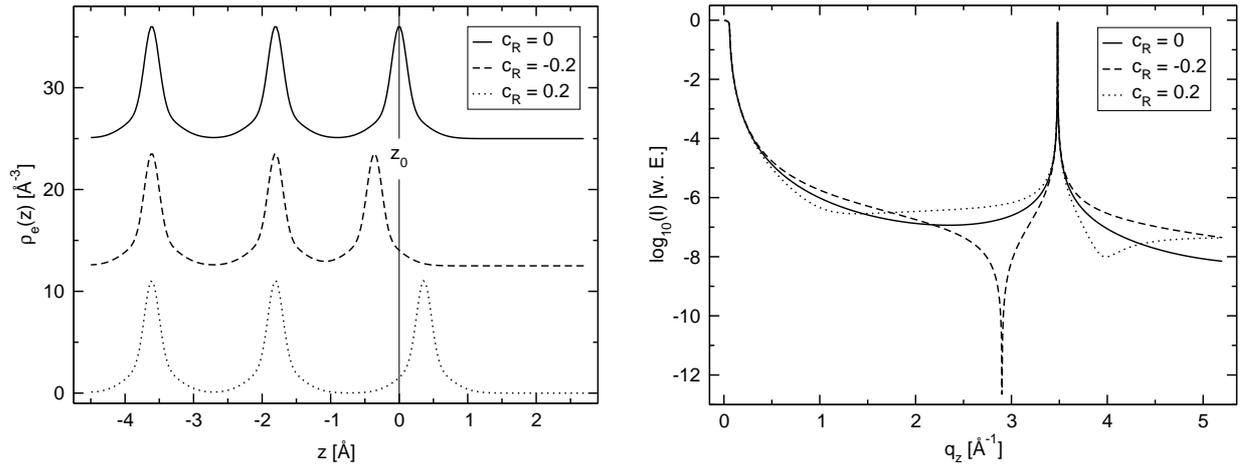
**Abb. 5.9:** Elektronendichten (links) und die entsprechenden Reflektivitäten im Gittermodell (rechts) mit RMS-Rauhigkeiten von 0 Å, 1 Å und 2 Å. Es sind sowohl die Kurven des Gittermodells (dicke Linien), als auch die des Kontinuummodells (dünne Linien) dargestellt.

der Modellerweiterung für Kristalloberflächen mit RMS-Rauhigkeiten von 0 Å, 1 Å und 2 Å dar. Die Rauhigkeit bewirkt einen raschen Abfall der spekulären Intensität der Ausläufer von Braggreflexen. Die Reflektivität im Kontinuummodell stimmt nur im unteren Winkelbereich mit dem Gittermodell überein, und zwar um so weiter, je größer die Rauhigkeit ist.

### 5.1.5.2 Relaxierte Kristalloberflächen

Das Gittermodell kann erweitert werden, um die Reflektivität relaxierter Oberflächen zu behandeln. Eine einfache Form einer Relaxation ist die Änderung des Abstandes der

obersten Atomlage  $j = 0$  eines ideal glatten Kristalles zu der darunterliegenden Lage  $j = 1$  um  $\Delta d_0 \equiv c_R d_0$ , wobei  $c_R$  den Relaxationskoeffizienten bezeichnet. Dazu muß in Gl. 5.5  $z_0$  um  $\Delta d_0$  verschoben werden. Der Effekt der Relaxation ist in Abb. 5.10 für  $c_R = 0, -0.2$  und  $0.2$  zu sehen. Die Relaxation verursacht, obwohl nur die Position der obersten Lage betroffen ist, eine signifikante Asymmetrie um den Braggreflex herum, und ist demzufolge durch ein Experiment empfindlich zu bestimmen. Eine Ver-



**Abb. 5.10:** Elektronendichten (links) und Reflektivitäten im Gittermodell (rechts) für glatte Oberflächen mit relaxierter, oberster Lage.

allgemeinerung auf ein Relaxationsmodell, das nicht nur den Gitterparameter für die beiden obersten Lagen berücksichtigt, sondern einen oberflächennahen Bereich beliebiger Tiefe und mit variablem Relaxationskoeffizienten  $c_{R,j}$ , kann bewerkstelligt werden, indem die Positionen der relaxierten Gitterebenen modellabhängig korrigiert werden. Die Elektronendichte nach Gl. 5.22 kann dann folgendermaßen modifiziert werden :

$$\rho_e(z) = \sum_{j=-N_0}^{N-1} c_j m \rho_{e,z}(z - z_{j,c_R}) \quad (5.24)$$

mit der additiv zu bestimmenden, relaxierten Atomlagenposition

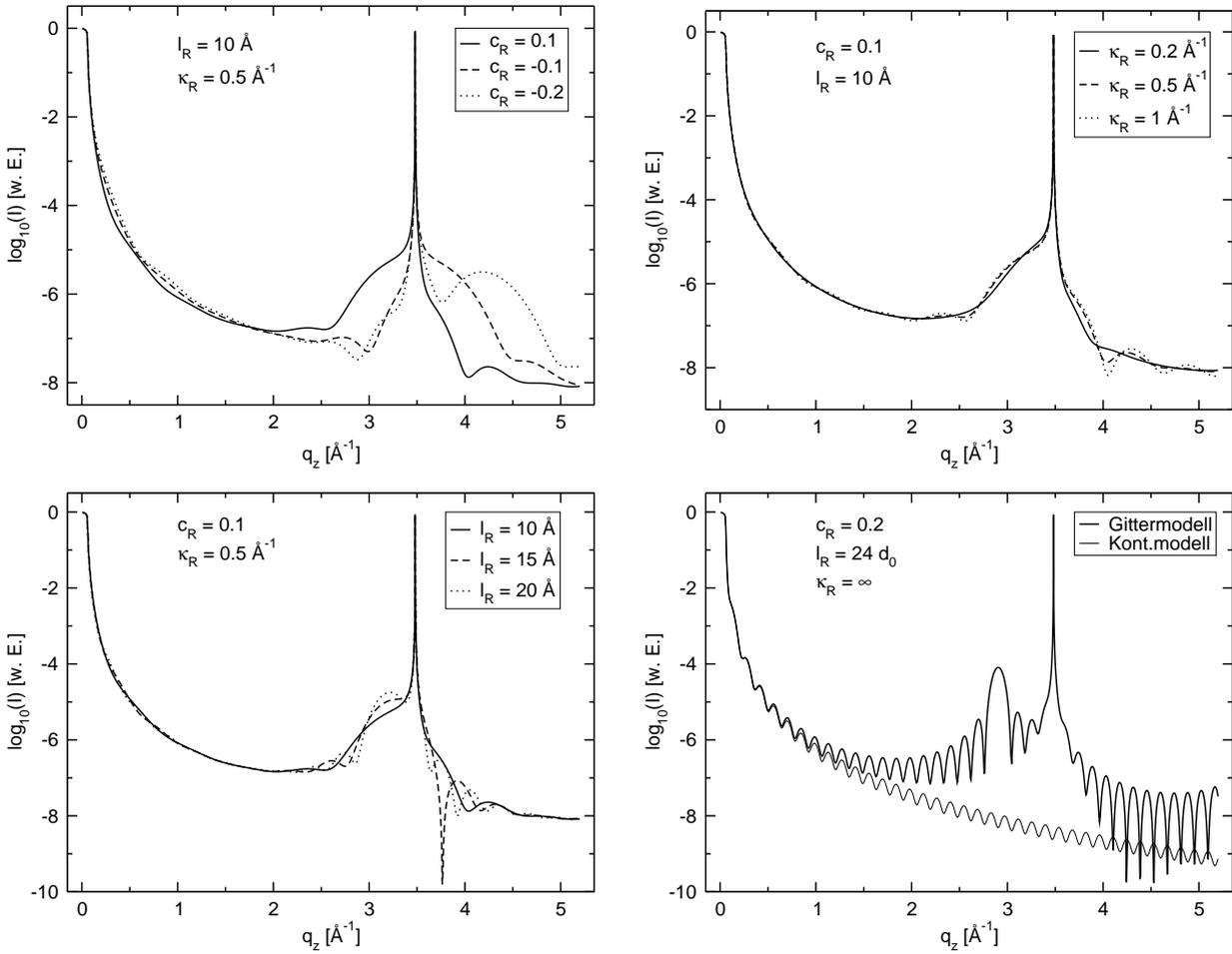
$$z_{j,c_R} = z_0 \mp \sum_{i=\pm 1}^j d_0(1 + c_{R,i}) \quad , \quad (5.25)$$

für  $j \geq 0, j \neq 0$  und  $z_{0,c_R} = z_0$ . Für den von der Atomlage  $j$  abhängigen Koeffizienten  $c_{R,j}$  kann man ein physikalisch plausibles Modell annehmen, z. B. ein *tanh*-förmiger Verlauf :

$$c_{R,j} = \frac{1}{2} c_R \left( 1 + \tanh(\kappa_R \cdot (z_{j\mp 1,c_R} - z_s + l_R)) \right) \quad (5.26)$$

mit der Relaxationsreichweite  $l_R$  und der Relaxationsdämpfungskonstanten  $\kappa_R$ . Man beachte, daß hierbei nach den Gl. 5.25 und 5.26  $z_{j,c_R}$  und  $c_{R,j}$  in rekursiver Abhängigkeit zu bestimmen sind. Auf der Grundlage von Gl. 5.24 kann für verschiedene Wertekonfigurationen  $c_R, \kappa_R$  und  $l_R$  der Einfluß auf die spekuläre Intensität studiert werden. Dabei

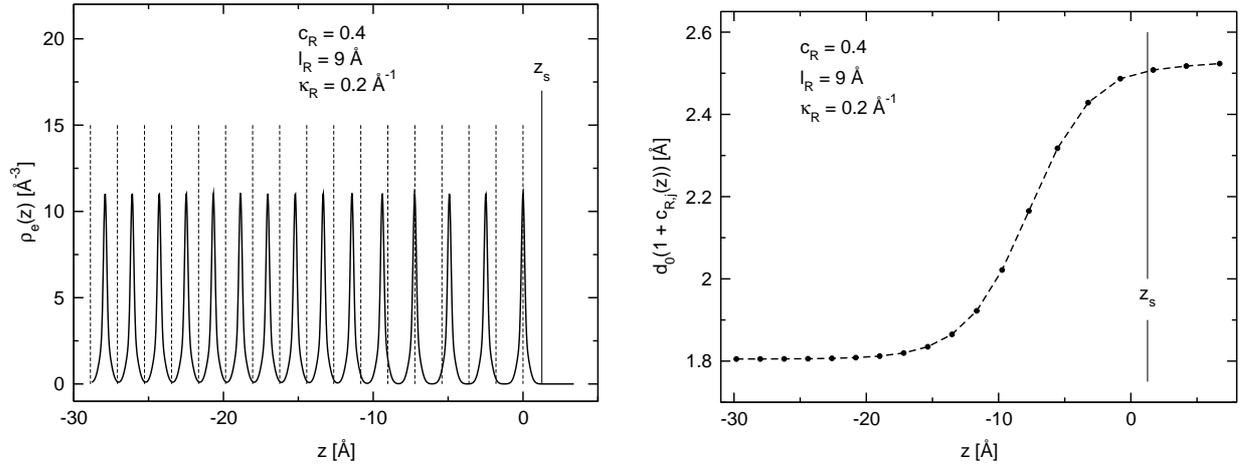
ist es sinnvoll, die Rauigkeit zu vernachlässigen, d. h.  $\sigma = 0$ . In Abb. 5.11 sind dazu Simulationsergebnisse dargestellt. Dabei bestimmt  $c_R$  im Bereich  $-0.2 \dots 0.1$  empfindlich die Intensität, insbesondere um den Braggreflex herum. Die Simulationen für  $\kappa_R$



**Abb. 5.11:** Reflektivität für relaxierte, glatte Oberflächen nach dem Modell gemäß Gl. 5.24 für verschiedene Parameterkonfigurationen, s. Text.

von  $0.2 \dots 1 \text{ \AA}^{-1}$  zeigen hingegen keine starke Abhängigkeit. Mit zunehmender Reichweite  $l_R$  entstehen immer schnellere Oszillationen um den Braggreflex herum. Das kann damit erklärt werden, daß ein relaxierter Bereich sich effektiv wie eine einkristalline Schicht mit der Dicke  $l_R$  und dem Gitterabstand  $d_0(1+c_R)$  verhält. Das ist in Abb. 5.11 unten rechts für den Fall dargestellt, daß die obersten 20 Atomlagen gleichmäßig mit  $c_R = 0.2$  relaxiert sind. Für diesen speziellen Fall ist  $l_R = 20 c_R d_0 = 24 d_0$  und  $\kappa_R = \infty$ . Dabei treten schnelle Oszillationen in Erscheinung, die über  $\Delta q_z = 2\pi/l_R$  bestimmt sind, und ein Braggreflex an der Position  $q_z = 2\pi/(d_0(1+c_R))$ , dessen Breite von der Anzahl relaxierter Lagen abhängt. Das Kontinuummodell beschreibt die Relaxationsschicht im unteren Winkelbereich korrekt.

Abb. 5.12 stellt für eine beispielhafte Parameterkonfiguration die Elektronendichte sowie die Verteilung des Gitterparameters im relaxierten Bereich an der Oberfläche dar. Der relaxierte Gitterebenenabstand wird durch diskretes Abtasten des  $\tanh$ -Profils aus Gl. 5.26 bestimmt. Für  $\sigma = 0$  sind nur Atomlagen mit  $z < z_s$  besetzt.



**Abb. 5.12:** Lagenverteilung und Gitterparameter im Relaxationsmodell nach Gl. 5.24 für eine spezielle Wahl von Parametern. Die Positionen der idealen, unrelaxierten Gitterebenen sind durch gestrichelte Linien markiert, die Lage von  $z_s$  durch eine durchgezogene Linie.

### 5.1.5.3 Reflektivität in kinematischer Näherung

Die theoretische Behandlung der Oberflächenabhängigkeit der Streuung an Kristallen kann auch in kinematischer Näherung durchgeführt werden [97, 98]. Für den Spezialfall einer orthorhombischen Kristallstruktur mit  $N_x$ ,  $N_y$  und  $N_z$  Einheitszellen entlang den drei Kristallachsen, die durch die Vektoren  $\vec{a}_x$ ,  $\vec{a}_y$  und  $\vec{a}_z$  definiert werden, gilt für die kinematisch genäherte Intensität :

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2 S_{N_x}^2(\vec{q}\vec{a}_x) S_{N_y}^2(\vec{q}\vec{a}_y) S_{N_z}^2(\vec{q}\vec{a}_z) \quad . \quad (5.27)$$

Dabei ist

$$F(\vec{q}) = \sum_{j \in EZ} f_j(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (5.28)$$

der Strukturfaktor der Atome mit den Formfaktoren  $f_j(q)$  an den Positionen  $\vec{r}_j$  in der Einheitszelle, und

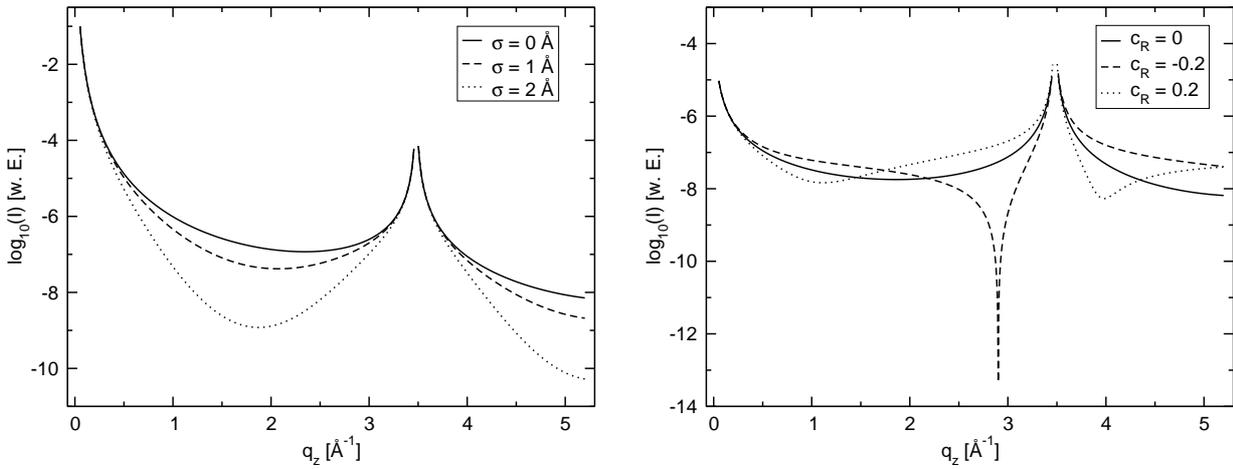
$$S_N^2(\vec{q}\vec{a}) = \frac{\sin^2(N\vec{q}\vec{a}/2)}{\sin^2(\vec{q}\vec{a}/2)} \quad (5.29)$$

die Interferenzfunktion für  $N$  streuende Einheitszellen. Für einen halbumendlichen Kristall und  $q_x = q_y = 0$ , d. h. spekuläre Streuung, vereinfacht sich Gl. 5.27. Für die Reflektivität rauher Oberflächen mit Gaußscher Höhenverteilung in kinematischer Näherung bei s-polarisierter Strahlung gilt nach [99] :

$$I(q_z) \propto |f(q_z)|^2 \frac{\exp(-4(\sigma^2/d_0^2)\sin^2(q_z d_0/2))}{q_z^2 \sin^2(q_z d_0/2)} \quad . \quad (5.30)$$

Für glatte Oberflächen mit einer um  $c_R d_0$  relaxierten obersten Lage ist die Intensität durch

$$I(q_z) \propto |f(q_z)|^2 \left| \left( \frac{\exp(iq_z d_0/2)}{2i \sin(q_z d_0/2)} + \exp(iq_z c_R d_0) \right) \right|^2 \quad (5.31)$$



**Abb. 5.13:** Reflektivität für raue Oberflächen (links) und glatte Oberflächen mit relaxierter, oberster Lage (rechts) in kinematischer Näherung nach Gl. 5.30, 5.31.

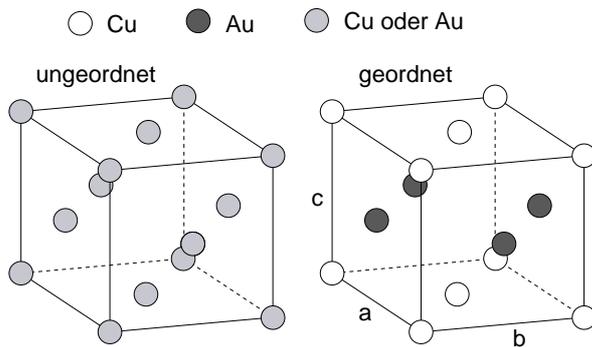
gegeben [98]. Abb. 5.13 stellt die kinematisch genäherte Reflektivität für raue Oberflächen und glatte, relaxierte Oberflächen dar, die mit den Ergebnissen des Gittermodells (s. Abb. 5.9, 5.10) qualitativ vergleichbar sind. Ein genauer Vergleich hat gezeigt, daß die quantitative Übereinstimmung nicht exakt ist. An der Stelle  $q_z = 2\pi/d_0$  divergiert die kinematisch genäherte Intensität nach Gl. 5.30, 5.31, s. d. der unmittelbare  $q_z$ -Bereich um den Braggreflex ausgelassen wurde.

## 5.2 Oberflächeninduzierte Ordnung

Die Hauptmotivation zur Entwicklung der numerischen Berechnung der Reflektivität im Gittermodell bestand, wie eingangs erwähnt, in der Zielsetzung, oberflächennahe Oszillationen in der atomaren Lagenbesetzung binärer Legierungen zu beschreiben. Binäre Legierungen, die Phasenübergänge von einem geordneten zu einem ungeordneten Zustand besitzen, können an Oberflächen ein von den Volumeneigenschaften abweichendes, thermodynamisches Verhalten aufweisen. Für die im ungeordneten Zustand kubisch flächenzentrierte Legierung AuCu ist oberhalb einer Ordnungstemperatur  $T_{bulk} \approx 410^\circ\text{C}$  anhand von Monte Carlo Simulationen [88, 89] eine oberflächennahe, lagenweise Ordnung entlang der (001)-Richtung gefunden worden, die durch Röntgenstreuexperimente bestätigt wurde [87]. Die Ursache ist die Minimierung der freien Energie, die im oberflächennahen Bereich aufgrund der nicht vorhandenen Translationsinvarianz eine Segregation einer Legierungskomponente bedingt. Dadurch ist die Konzentration der segregierten Komponente z. B. in der obersten Atomlage erhöht, in der darunterliegenden vermindert usw., d. h., die lagenweise gemittelte Konzentration oszilliert um den Mittelwert. Die Segregation hängt von den Wechselwirkungen benachbarter Atome ab, die zu Oberflächen- und Mischungsenergien, sowie im Falle unterschiedlich großer Atome zu Gitterspannungsenergien führt.

### 5.2.1 Reflektivität von Oberflächenordnungsoszillationen

Die erforderlichen Modifikationen des Gittermodells zur Behandlung oberflächennaher, lagenweiser Ordnungsoszillationen werden am Beispiel der Legierung AuCu vorgestellt. Die binäre Legierung AuCu besitzt im festen Zustand drei Phasen [100], s. Anhang C. Oberhalb einer Temperatur von  $410^\circ\text{C}$  besitzt AuCu eine ungeordnete fcc-Struktur mit einem Gitterparameter<sup>2</sup> von  $3.874 \text{ \AA}$ , s. Abb. 5.14 links. Unterhalb von  $385^\circ\text{C}$  liegt das System in der geordneten  $L_{I0}$ -Struktur AuCu(I) vor, Abb. 5.14 rechts. Das ist eine tetragonal verzernte fcc-Struktur mit den Gitterparametern  $a = b = 3.96 \text{ \AA}$  und



**Abb. 5.14:** Einheitszelle der AuCu-Legierung, s. Text.

$c = 3.67 \text{ \AA}$  [101]. Entlang der  $c$ -Achse sind die Atomlagen abwechselnd mit Au und Cu besetzt. Im Temperaturbereich zwischen  $385^\circ\text{C}$  und  $410^\circ\text{C}$  existiert die langperiodisch modulierte, orthorhombische Struktur AuCu(II), mit den Gitterparametern  $a = 3.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 39.74 \text{ \AA}$  und  $c = 3.67 \text{ \AA}$ . Dabei sind die Lagen wie bei AuCu(I) entlang der  $c$ -Achse abwechselnd mit Au und Cu besetzt, wobei nach der halben  $b$ -Achse die Reihenfolge vertauscht ist, d. h., es ist eine sogenannte Antiphasengrenze vorhanden. Eine lagenweise Ordnung ist auch oberhalb  $T_{bulk} \approx 410^\circ\text{C}$  in einem Bereich nahe der (001)-Oberfläche vorhanden, der Ordnungsparameter ist jedoch i. Allg. nicht maximal, d. h., die Konzentration der Minoritätskomponente ist endlich groß und von der Temperatur abhängig. Dabei geht die Ordnung mit einer Verringerung der  $c$ -Gitterkonstanten einher, die mit der  $L_{I0}$ -Struktur vergleichbar ist.

Die Ordnungsoszillation kann, ähnlich wie eine ausgedehnte Oberflächenrelaxation, durch eine Amplitude, eine charakteristische Reichweite und eine Dämpfungskonstante beschrieben werden. Da der Gitterparameter der  $c$ -Achse im geordneten Oberflächenbereich kleiner ist, als im ungeordneten Volumen, ist durch die oberflächeninduzierte Ordnung tatsächlich eine derartige Relaxation involviert, s. d. allgemein eine kombinierte Modellierung von Ordnungsoszillation, Relaxation und Rauigkeit notwendig ist.

Die Ordnungsoszillation kann, ähnlich wie eine ausgedehnte Oberflächenrelaxation, durch eine Amplitude, eine charakteristische Reichweite und eine Dämpfungskonstante beschrieben werden. Da der Gitterparameter der  $c$ -Achse im geordneten Oberflächenbereich kleiner ist, als im ungeordneten Volumen, ist durch die oberflächeninduzierte Ordnung tatsächlich eine derartige Relaxation involviert, s. d. allgemein eine kombinierte Modellierung von Ordnungsoszillation, Relaxation und Rauigkeit notwendig ist.

Zunächst ist zu berücksichtigen, daß sich die Elektronendichte der binären Legierung aus den atomaren Elektronendichten zweier verschiedener Elemente  $A$  und  $B$  mit den Stöchiometriekoeffizienten  $c_A$  und  $c_B$  zusammensetzt (im Folgenden steht  $A$  für Au und  $B$  für Cu, s. d.  $c_A = c_B = 0.5$  für AuCu ist). In Verallgemeinerung von Gl. 5.5 ist die Elektronendichte im ungeordneten Volumen dann durch den Summenterm

$$c_A m \rho_{e,z}^A(z - z_j) + c_B m \rho_{e,z}^B(z - z_j)$$

bestimmt, mit den Anzahldichten  $c_A m$ ,  $c_B m$  von  $A$ - und  $B$ -Atomen pro Fläche.  $m$  ist die totale Atomzahl pro Fläche und formal, wie bei Cu(001), durch  $2/(2d_0)^2$  gegeben. Da die lagenweise Besetzung nahe der Oberfläche oszilliert, ist es zweckdienlich, die

<sup>2</sup>Dieser Wert bezieht sich auf einen Kristall der von  $600^\circ\text{C}$  auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurde.

Stöchiometriekoeffizienten in Abhängigkeit der Gitterebene  $j$  zu definieren, d. h.  $c_{A,j}$  und  $c_{B,j}$ . Eine Ordnungoszillation in den Stöchiometriekoeffizienten kann modellabhängig, ähnlich zu Gl. 5.26, durch den Ansatz

$$c_{A,j} = c_A + (-1)^j a_O c_A \cdot \frac{1}{2} (1 + \tanh(\kappa_O \cdot (z_{j,c_R} - z_s + l_O))) \quad (5.32)$$

und  $c_{B,j} = 1 - c_{A,j}$  beschrieben werden. Die Amplitude der lagenweise alternierenden Oszillation von  $c_{A,j}$  um den Mittelwert  $c_A$  ist durch den Term  $(-1)^j a_O c_A$  gegeben, mit dem Amplitudenfaktor  $a_O$ , der im physikalisch sinnvollen Bereich

$$\begin{aligned} -\frac{1-c_A}{c_A} \leq a_O \leq \frac{1-c_A}{c_A} & \quad \text{für} \quad \frac{1}{2} \leq c_A \leq 1 \\ -1 \leq a_O \leq 1 & \quad \text{für} \quad 0 \leq c_A < \frac{1}{2} \end{aligned}$$

liegen muß. Der Term

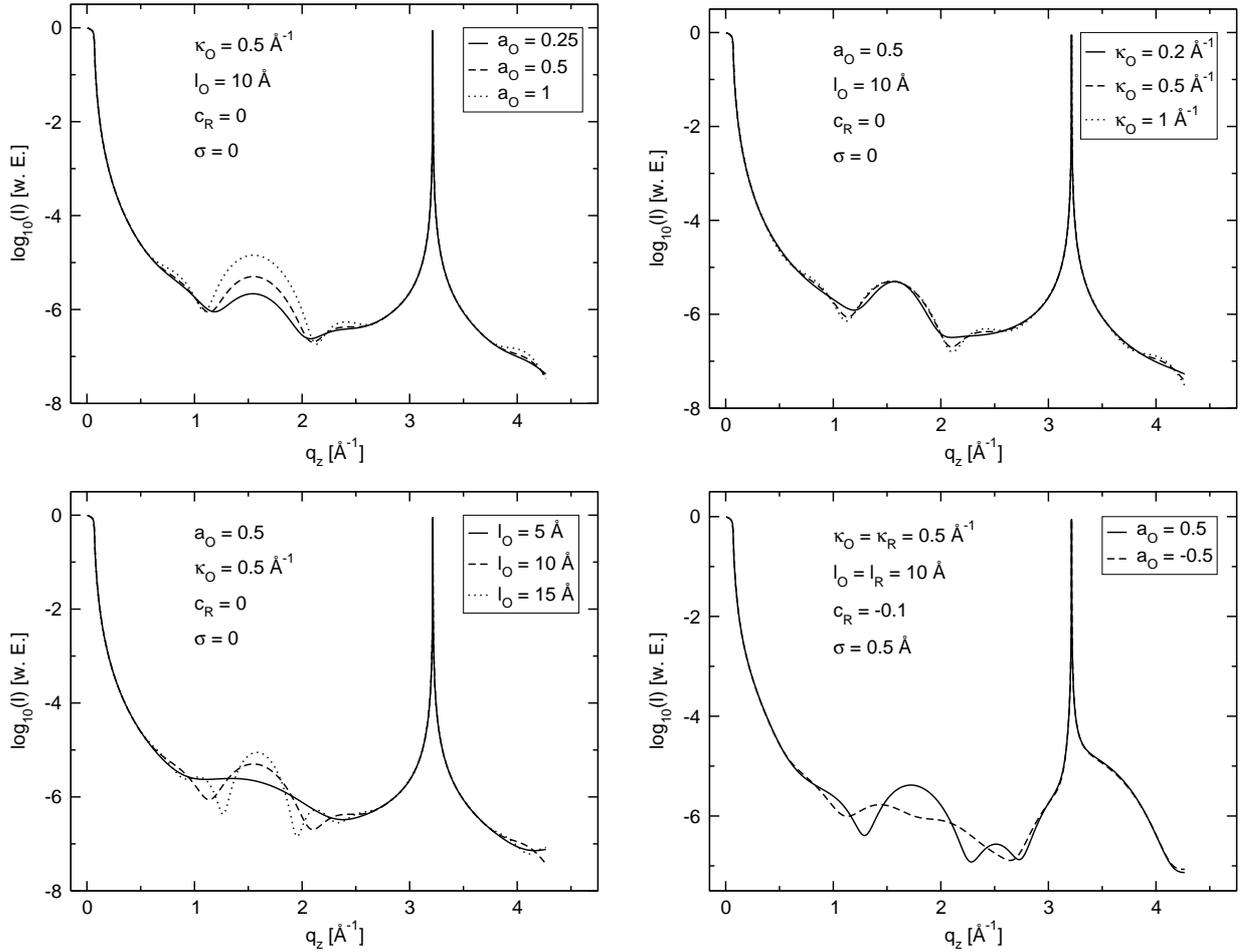
$$\frac{1}{2} (1 + \tanh(\kappa_O \cdot (z_j - z_s + l_O)))$$

stellt eine Verteilung mit der Reichweite  $l_O$  und der Dämpfungskonstanten  $\kappa_O$  dar, wobei die relaxierte Gitterebenenposition  $z_{j,c_R}$  nach Gl. 5.25 bereits berücksichtigt ist<sup>3</sup>. Die Elektronendichte des Kristalles ist dann analog zu Gl. 5.24

$$\rho_e(z) = \sum_{j=-N_0}^{N-1} c_j m(c_{A,j} \rho_{e,z}^A(z - z_{j,c_R}) + c_{B,j} \rho_{e,z}^B(z - z_{j,c_R})) \quad , \quad (5.33)$$

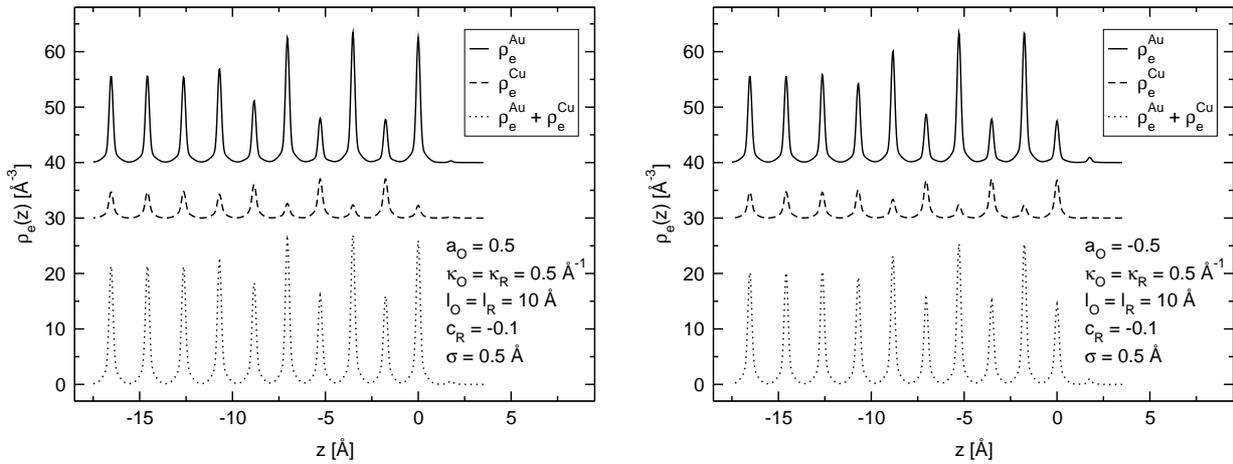
mit dem rauigkeitsabhängigen Lagenbesetzungskoeffizienten  $c_j$  nach Gl. 5.23. Mit den Gleichungen 5.32 und 5.33 kann der Einfluß der verschiedenen Oszillationsparameter auf die Reflektivität untersucht werden. Zur Vereinfachung der Diskussion werden Rauigkeit und Relaxation weitestgehend vernachlässigt bzw.  $\sigma$  und  $c_R$  gleich Null gesetzt. Abb. 5.15 verdeutlicht die Strukturmerkmale der Reflektivität in Abhängigkeit der Parameter  $a_O$ ,  $\kappa_O$  und  $l_O$ . Die Simulationen sind für eine Energie von 11 keV gerechnet, bei der auch Messungen am Meßplatz W1/HASYLAB durchgeführt wurden. Sämtliche Simulationen zeigen, daß die Oberflächenoszillation, die im Grunde eine Überstruktur in Form einer Verdopplung der Einheitszelle in [001]-Richtung ist, einen Braggreflex hervorruft, der für  $c_R = 0$  an der Stelle  $q_z = 2\pi/(2d_0)$  liegt. Da nur wenige Atomlagen an der Oszillation beteiligt sind, ist die Breite des Reflexes entsprechend groß. Der Amplitudenfaktor oder Ordnungsparameter  $a_O$  steuert die Ausprägung der Überstruktur und damit den lagenweisen Röntgenkontrast. Daher skaliert die Intensität des Überstrukturefflexes empfindlich mit  $a_O$ . Die Dämpfungskonstante  $\kappa_O$  bestimmt, wie scharf die Grenze zwischen dem geordneten und ungeordneten Bereich ist, womit die Phasenkorrelation der Streuwellen beeinflußt wird. Ein großes  $\kappa_O$  bedeutet eine hohe Phasenkorrelation und daher auch einen schärfer definierten Reflex, wie die Simulationen bestätigen. Die Reichweite  $l_O$  definiert die Anzahl der Überstruktureinheitszellen,

<sup>3</sup>Dabei kann es zweckdienlich sein, die Position  $z_s$  sowohl in Gl. 5.32 als auch in Gl. 5.26 als variabel anzunehmen. Der Einfachheit halber wird hier  $z_s = z_{-1}/2$  gesetzt.



**Abb. 5.15:** Reflektivität von AuCu(001)-Oberflächen mit lagenweisen Ordnungsoszillationen nach dem Modell gemäß Gl. 5.33 für verschiedene Parameterkonfigurationen, s. Text.

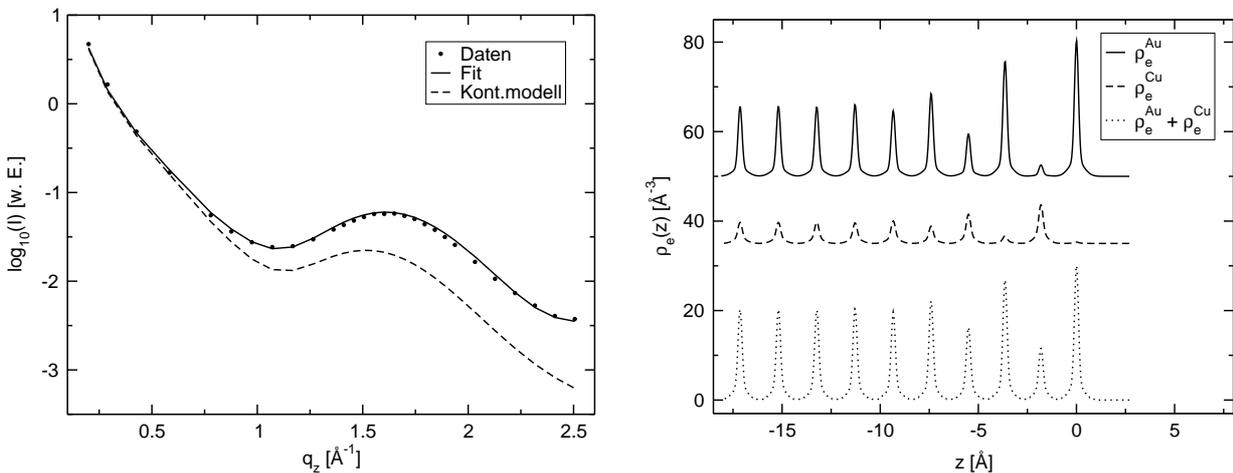
die sich reziprok zur Breite des Überstruktureflexes verhält. Der Braggreflex des ungeordneten Volumens zeigt keine strukturelle Veränderung durch die Oberflächenordnungsoszillation. Abb. 5.15 unten rechts zeigt Simulationen für verschiedene Vorzeichen des Amplitudenfaktors  $a_O$ , wobei auch Relaxation und Rauigkeit miteinbezogen sind. Für die Relaxation ist die gleiche Reichweite und Dämpfungskonstante verwendet worden, wie für die Oszillation, was eine physikalisch sinnvolle Vereinfachung ist. Die Relaxation, verschiebt den Überstruktureflex und verursacht Asymmetrien an den Ausläufern der Reflexe. Die Rauigkeit verursacht hingegen nur eine Absenkung der Intensitätsausläufer bei größeren  $q_z$ . Das Vorzeichen von  $a_O$  entscheidet, welche Atomsorte in der Atomlage  $j = 0$  ( $z_0 = 0$ ) die Majoritätskomponente ist (Au für  $a_O > 0$  und Cu für  $a_O < 0$ ), was die Intensität am Überstruktureflex stark beeinflusst. Die Elektronendichte ist für beide Fälle in Abb. 5.16 dargestellt. Die Elektronendichten von Au und Cu sind dabei einzeln, sowie als Summe aufgetragen. Da Au und Cu die Ordnungszahlen  $Z = 79$  und  $Z = 29$  haben, wird die Gesamtelektronendichte durch den Au-Anteil dominiert.



**Abb. 5.16:** Elektronendichte von Ordnungoszillationen bei AuCu(001) nach Gl. 5.33 und der Parameterkonfiguration aus Abb. 5.15 unten rechts für  $a_O > 0$  und  $a_O < 0$  bzw. Au und Cu als Majoritätskomponente in der Atomlage  $j = 0$  bei  $z_0 = 0$ .

## 5.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Experimentelle Daten, die am Meßplatz W1/HASYLAB bei einer Energie von 11 keV und einer Proben­temperatur von 480°C gemessen wurden, sind in Abb. 5.17 zusammen mit einer Fitkurve und der entsprechenden Elektronendichte zu sehen. Die Fitkurve gibt



**Abb. 5.17:** Experimentelle Reflektivität mit Fitkurve (links) und Elektronendichte (rechts) von AuCu(001) bei der Röntgenenergie  $E = 11$  keV und einer Proben­temperatur von 480°C.

die experimentell bestimmte Reflektivität sehr gut wieder. Die Parameter  $\kappa_O$ ,  $\kappa_R$  sowie  $l_O$ ,  $l_R$  sind bei der Modellanpassung jeweils gleich gehalten worden, da die Ordnung einen verringerten Gitterparameter nach sich zieht und letztere gerade durch die Relaxation wiedergegeben wird. Die Relaxationskonstante  $c_R = -0.080(3)$  bedeutet, daß der c-Gitterparameter gegenüber der ungeordneten Struktur verkürzt ist. Sämtliche Fitparameter sind in Tab. 5.1 detailliert aufgeführt. Der Amplitudenfaktor  $a_O$  bewegte

Parameter	$a_O$	$\kappa_O [\text{\AA}^{-1}]$	$l_O [\text{\AA}]$	$c_R$	$\kappa_R [\text{\AA}^{-1}]$	$l_R [\text{\AA}]$	$\sigma [\text{\AA}]$
Wert	1.0	0.28(1)	5.62(9)	-0.080(3)	0.28	5.62	0.2

**Tab. 5.1:** Fitparameter für die Reflektivität von AuCu(001) bei 480°C.

sich bei der Anpassung aufgrund statistischer und systematischer Schwankungen geringfügig oberhalb von Eins, was außerhalb des physikalischen Bereiches liegt und ist daher bei Eins konstant gehalten worden. Die Oberflächenrauigkeit ist außerordentlich gering und konnte im Bereich nahe Null nicht empfindlich bestimmt werden. Der Wert ist bei 0.2 Å konstant gehalten worden.

In Abb. 5.17 ist zum Vergleich die Reflektivität, die aus dem im nächsten Abschnitt diskutierten Kontinuummodell folgt, eingezeichnet. Das Kontinuummodell liefert eine zu geringe Intensität bei größeren  $q_z$  und ist nicht geeignet, die Ordnungszillation quantitativ zu beschreiben, da sie die Intensitätsausläufer des Volumenbraggreflexes nicht berücksichtigt.

### 5.2.3 Ordnungszillationen im Kontinuummodell

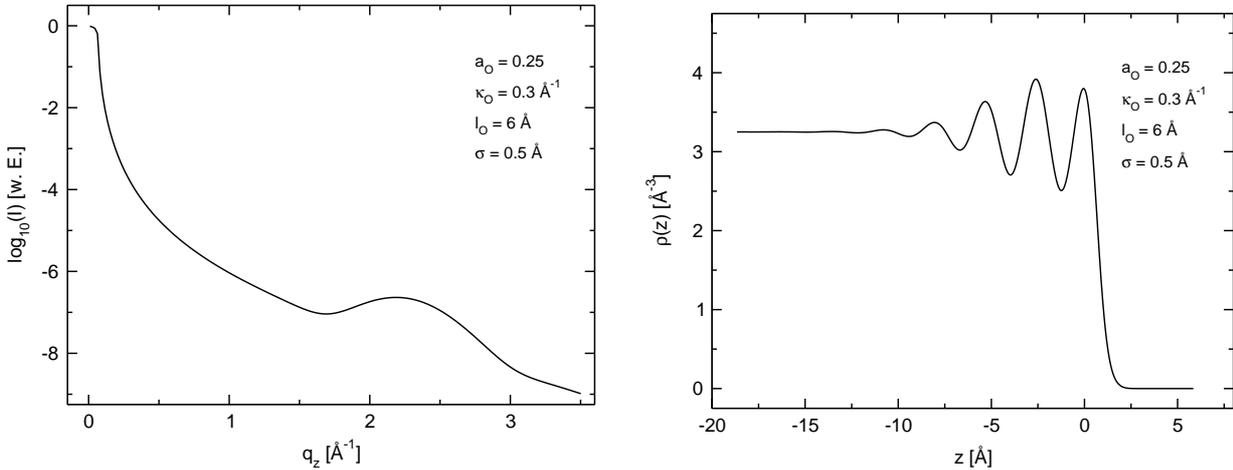
Diverse experimentelle Arbeiten zur Röntgenreflektivität an Flüssigkeitsoberflächen belegen, daß Ordnungszillationen nicht auf den Fall von Ordnungs-Unordnungsphasenübergängen kristalliner Festkörper beschränkt sind. Magnussen et al. fanden Oszillationen in der Elektronendichte an der Oberfläche von flüssigem Quecksilber (Hg) [102] mit einer Reichweite unterhalb 10 Å und einer Periodizität von ca. 3 Å. Vergleichbare Ergebnisse folgen aus [103] für die Oberfläche von flüssigem Ga. Demgegenüber stehen Untersuchungen an Mikroemulsionen [104], die abhängig von der molekularen Komposition strukturelle und damit auch Elektronendichteoszillationen mit Perioden von einigen Hundert Å aufweisen.

Ordnungszillationen an Flüssigkeitsoberflächen können im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern durch ein Kontinuummodell beschrieben werden, da im Volumen keine periodischen Strukturen vorhanden sind. Eine oberflächennahe Ordnungszillation in einem ungeordneten, nichtkristallinen Medium kann phänomenologisch durch eine kontinuierliche, periodische Funktion beschrieben werden, wie z. B. den trigonometrischen Sinus. Bezieht man sich auf eine Flüssigkeit, die aus einem Konstituenten mit der mittleren Elektronendichte  $\rho_e^V$  im Volumen besteht, und Oberflächendichteoszillationen mit der Periodizität  $d$  besitzt, kann folgende Modellfunktion für die kontinuierliche,  $z$ -abhängige Elektronendichte  $\rho_e(z)$  angenommen werden :

$$\rho_e(z) = \rho_e^V \cdot \left\{ 1 + a_O \sin\left(-2\pi\left(\frac{z - z_s}{d}\right)\right) \cdot \frac{1}{2}\left(1 + \tanh(\kappa_O \cdot (z - z_s + l_O))\right) \right\} \cdot \frac{1}{2}\left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_s}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right) \quad , \quad (5.34)$$

mit  $z_s = d/2$ . Das Modell nach Gl. 5.34 kombiniert Oszillation und Rauigkeit mit Verteilungsfunktionen entsprechend Gl. 5.32 und 5.23.

Mit der Modellfunktion können Simulationen für das in [102] studierte System von flüssigem Hg durchgeführt werden, bei dem ein Ordnungsstrukturreflex bei  $2.15 \text{ \AA}^{-1}$  gefunden wurde, was einer räumlichen Periodizität von etwa  $2.9 \text{ \AA}$  entspricht. Für Hg



**Abb. 5.18:** Simulierte Reflektivität (links) und kontinuierliche Elektronendichte einer flüssigen Hg-Oberfläche (vgl. [102]).

ist die mittlere Elektronendichte  $\rho_e^V = 3.25 \text{ \AA}^{-3}$ . Nach [102] können für die Simulation die etwaigen Parameter  $a_0 = 0.25$ ,  $\kappa_0 = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  und  $l_0 = 6 \text{ \AA}$  verwendet werden. Die Simulation ist in Abb. 5.18 zu sehen und qualitativ mit den Ergebnissen von Magnussen et al. vergleichbar<sup>4</sup>.

### 5.2.4 Aspekte der numerischen Berechnung

Zur Berechnung der Reflektivität bei beliebigen Winkeln ist das Programm `barefl` erstellt worden. Es ist konzipiert, die spekuläre Streuung von binären Legierungen beliebiger Stöchiometrie zu berechnen, deren Einkristallstruktur senkrecht zur Oberfläche äquidistante Atomlagen besitzt und deren atomare Lagenbesetzung im Volumen ungeordnet ist und eine Oberflächenordnungsoszillation aufweist. Das Programm kann leicht auf den (umgekehrten) Fall geordneter Volumenstrukturen mit oberflächeninduzierter Unordnung und auf beliebige kristallographische Oberflächen erweitert werden<sup>5</sup>. Das Programm `barefl` besitzt verschiedene Modi und eine direkte graphische Ausgabe, in der Daten und Theoriewerte zum Vergleich aufgetragen sind. Im Simulationsmodus können Parameter „interaktiv“ variiert werden, im Fitmodus werden alle freien Parameter an die Daten angepaßt. Darüberhinaus besteht die Möglichkeit, die Besetzung ausgewählter, individueller Lagen modellfrei mit Hilfe von Zufallszahlen zu variieren und auf diese Weise eine Anpassung zu erzielen. Dieser Variationsmodus ist sehr effizient, da jede freie Lagenbesetzung einen Freiheitsgrad darstellt. Es ist zu beachten, daß die dadurch gefundene Lösung nicht eindeutig ist.

<sup>4</sup>Eine detaillierte Untersuchung in [102] zeigte, daß die Elektronendichte durch ein komplizierteres Modell als das nach Gl. 5.34 analysiert werden muß.

<sup>5</sup>Homogene Kristalle wie das Modellsystem Cu können als Legierung mit gleichen Konstituenten aufgefaßt werden.

# Kapitel 6

## Siliziummonoxidfilme

Siliziummonoxidfilme sind in der vorliegenden Arbeit bei den meisten Schichtproben als Schutzschicht verwendet worden. Da sich sämtliche Proben bei bzw. vor den Röntgenstreuungsmessungen einige Tage an der Luft befanden, ist eine Schutzschicht, die einerseits eine fortschreitende Oxidation verhindert, andererseits mechanisch resistent ist, von großer Bedeutung. SiO besitzt, wie im Folgenden ausgeführt ist, diese besonderen Eigenschaften. Da bei der Röntgenstreuung die Eigenschaften *aller* Schichten und Grenzflächen in nichtlinearer Weise in den Streuquerschnitt eingehen, ist eine getrennte Röntgenstreuuntersuchung von SiO-Filmen, die nach gegenwärtigem Kenntnisstand noch nicht unternommen wurde, von besonderem Interesse.

Siliziummonoxid ist in fester Form amorph und zeigt bei der Röntgenbeugung kein charakteristisches Linienspektrum. Es wird durch Reaktion von SiO<sub>2</sub> und Si erzeugt, wobei sich ein Gas bildet, das sich an einem Kühlfinger niederschlägt. In diesem Gas kann das SiO-Molekül spektroskopisch nachgewiesen werden [105].

Die mikroskopische Struktur von SiO ist ein aktuelles Forschungsthema [106, 107], das z. T. kontrovers diskutiert wird [108]. Es ist jedoch eine gesicherte Tatsache, daß es keine mikroskopischen Disproportionierungsprodukte gibt, die größer als 5 bis 10 Å sind [109]. Röntgenbeugungsexperimente haben gezeigt, daß charakteristische Atomabstände von 1.6 Å zwischen Si- und O-Atomen und 2.4 Å zwischen Si-Atomen vorhanden sind [110]. SiO ist eine bei Standardbedingungen stabile Modifikation mit einer theoretischen Festkörperdichte von ca. 2.15 g/cm<sup>3</sup> [111]. Bei erhöhten Temperaturen oberhalb 400°C sind jedoch Spuren von Disproportionierungsprodukten nachweisbar. SiO ist als Beschichtungsmaterial gut geeignet, da es eine hohe Aufdampfrate entwickelt und bei verhältnismäßig geringen Temperaturen von ca. 1100°C bis 1400°C sublimiert.

Siliziummonoxidfilme finden in der Industrie breite Anwendung, insbesondere in der Optikindustrie bei der Beschichtung von Reflektoren, Spiegeln, Linsen und optischen Gittern zum Schutz vor Korrosion und Verschleiß. Es ist im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 7 µm transparent und besitzt im sichtbaren Spektralbereich einen Brechungsindex von etwa  $\sim 1.9$ .

In der Elektronik- und Halbleiterindustrie wird es als Dielektrikum in Dünnschichtkondensatoren und Halbleiterbauelementen verwendet.

Wie Untersuchungen an SiO-Schichten auf Silizium gezeigt haben, besitzen die Filme eine hohe Resistenz gegenüber deionisiertem Wasser [112]. TEM-Messungen haben

ergeben, daß qualitativ hochwertige SiO-Filme eine homogene, mikroskopische Masseverteilung besitzen. Diese Eigenschaften beziehen sich auf Schichten, die mit einer Depositionsrates von  $2 \text{ \AA/s}$  bis  $11 \text{ \AA/s}$  gewachsen wurden. Dabei ist durch RBS-Messungen ein Stöchiometrieverhältnis von 1:1 zwischen Si und O bestimmt worden, und zwar unabhängig von der Temperatur und der Depositionsrates.

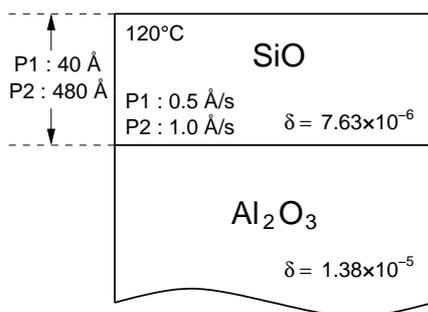
In dieser Arbeit wurde bei Aufdampfrates von  $0.5 \text{ \AA/s}$  bis  $1.0 \text{ \AA/s}$  gearbeitet, womit davon ausgegangen werden kann, daß die hergestellten Filme wohldefinierte Schichten darstellen.

Eine Untersuchung mit Röntgenreflektivität und diffuser Streuung ermöglicht neben der Bestimmung von Rauigkeit und Dichte auch Aussagen über die Wachstumskinetik, sofern die Oberflächenmorphologie von Filmen verschiedener Dicke bestimmt wird. Zu diesem Zweck wurden zwei Proben mit Schichtdicken von  $40 \text{ \AA}$  (Probe P1) und  $480 \text{ \AA}$  (Probe P2) hergestellt.

Als Substratoberfläche für das Wachstum von SiO-Filmen ist Saphir ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ ) verwendet worden.

Siliziummonoxid, dessen theoretische Dichte, wie oben erwähnt, zu etwa  $2.15 \text{ g/cm}^3$  angegeben ist, hätte demnach bei einer Wellenlänge von  $1.61 \text{ \AA}$ , welche für sämtliche Messungen benutzt wurde, eine Röntgendiffraktion  $\delta = 7.63 \cdot 10^{-6}$ . Verglichen mit  $\delta = 1.38 \cdot 10^{-5}$  bei Saphir ergibt sich ein Röntgenkontrast von ca. 45%.

## 6.1 Präparation von SiO/Saphir

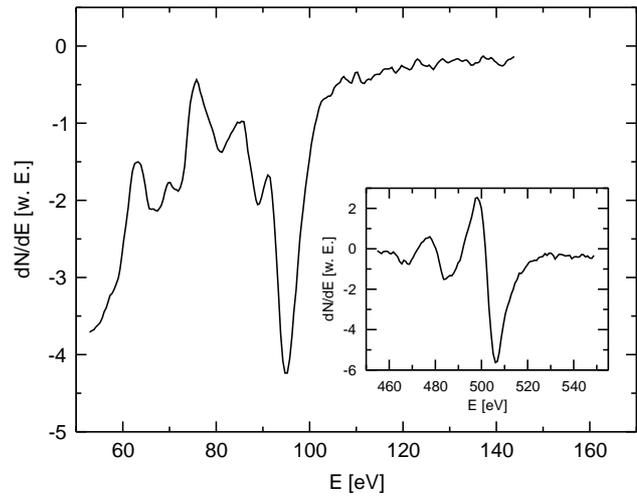
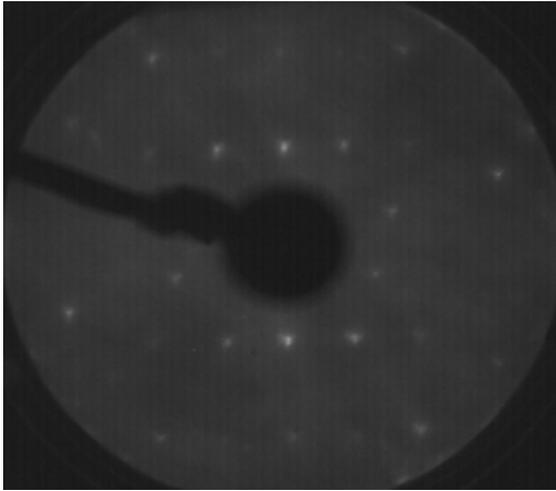


**Abb. 6.1:** Schichtschema mit Parametern von SiO/Saphir

Die Substrate wurden in 40%-iger Flußsäure etwa 5 Sekunden lang geätzt, mit deionisiertem Wasser gespült, mit hochreiner Druckluft getrocknet und anschließend in die UHV-Kammer eingeschleust. Die Aufdampfrates betragen  $0.5 \text{ \AA/s}$  bei Probe P1 und  $1.0 \text{ \AA/s}$  bei Probe P2. Abb. 6.1 zeigt eine schematische Übersicht der Proben. In Abb. 6.2 ist eine LEED-Aufnahme der Saphir-Oberfläche und ein Auger-Spektrum der SiO-Filmoberfläche zu sehen. Da Saphir elektrisch isolierend ist, mußte eine recht große Elektronenenergie eingestellt werden, um Aufladungseffekte mittels Elektronenstoßentladung zu kompensieren und somit ein Beugungsbild zu erhalten. Das Auger-Spektrum zeigt den LMM-Übergang von Silizium bei ca. 92 eV und im Einsatz den KLL-Übergang von Sauerstoff bei etwa 500 eV mit Modulationsspannungen von  $3 V_{SS}$  bzw.  $7.5 V_{SS}$  und einer Primärenergie von 3 keV. Aus den gemessenen Auger-Intensitäten folgt unter Berücksichtigung der elementspezifischen Empfindlichkeiten und der verschiedenen Modulationsspannungen ein Stöchiometrieverhältnis zwischen Si und O von ca. 2:1, was vom erwarteten Wert 1:1 abweicht [112]. Dabei ist zu beachten, daß die Rückstreuung der Augerelektronen unberücksichtigt ist.

LEED-Bilder der Filmoberfläche zeigten eine vollkommen diffuse Intensitätsverteilung.

LEED-Bilder der Filmoberfläche zeigten eine vollkommen diffuse Intensitätsverteilung.



**Abb. 6.2:** LEED-Aufnahme der geätzten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Oberfläche bei einer Primärelektronenenergie von 277 eV (links). Auger-Spektrum der SiO-Filmoberfläche bei einer Primärelektronenenergie von 3 keV (rechts). Der Einsatz zeigt die Intensität des Sauerstoff-KLL Augerprozesses.

## 6.2 Röntgenstreuung an SiO/Saphir

Messungen der Reflektivität und diffusen Streuung wurden am Meßstand C1 am HASYLAB bei einer Energie von 7705 eV ( $\lambda = 1.61 \text{ \AA}$ ) durchgeführt.

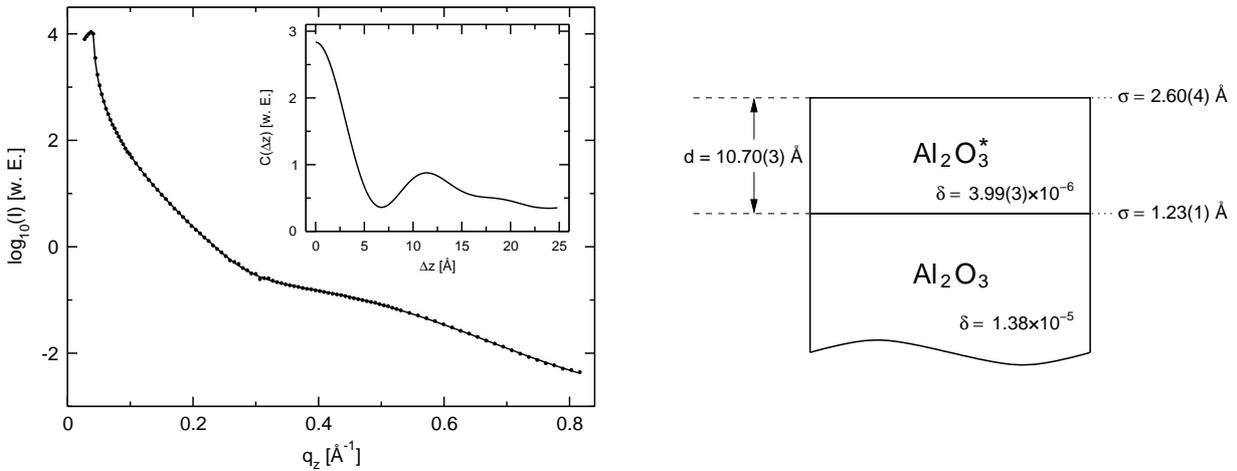
Abb. 6.3 zeigt zunächst die Reflektivität eines geätzten Saphir-Substrates. Aus den Meßdaten ist eine Oszillation zu erkennen, die auf eine Überschicht hindeutet. Aus dem Fourierspektrum kann eine ungefähre Schichtdicke von  $10 \text{ \AA}$  abgelesen werden.

Bei der Auswertung ist somit im Gegensatz zu Abb. 6.1 ein erweitertes Modell zu verwenden, für das die Schichtdicke, die Dichte und die RMS-Parameter der Grenzflächen zu bestimmen sind. Die Fitkurve beschreibt die Daten sehr genau. Die Parameter sind im Schema in Abb. 6.3 rechts gezeigt. Die mittlere Elektronendichte der Überschicht, für die wie beim Substrat die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angenommen wurde, und die mit  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$  bezeichnet wird, beträgt etwa 30% von der des Substrates. Die RMS-Parameter der Grenzflächen sind verglichen mit der Schichtdicke so gering, daß keine Überlappung vorhanden ist.

Als Ursache für die oberflächennahe Zone mit verringerter Elektronendichte wird eine Porosität aufgrund des Ätzprozesses vermutet.

Bei beiden mit SiO bedampften Substraten zeigen Messungen des spekulären Reflexprofils, daß die diffuse Streuintensität bei  $q_z \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als die spekuläre Intensität.

Die Streudaten mit Fitkurven und das Schichtschema der mit  $40 \text{ \AA}$  SiO bedampften Probe ist in Abb. 6.4 zu sehen. Die Reflektivität wurde dabei separat ausgewertet. Das Fourierspektrum zeigt ein breites Maximum bei  $\Delta z \approx 45 \text{ \AA}$ . Daraus sind die ungefähre Filmdicke und eine größere Rauigkeit mindestens einer Grenzfläche direkt zu schließen. Das wird durch das Fitergebnis, das die Daten sehr gut beschreibt, bestätigt. Die Parameter der oberflächennahen  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$ -Zone sind vergleichbar mit denen in Abb. 6.3.



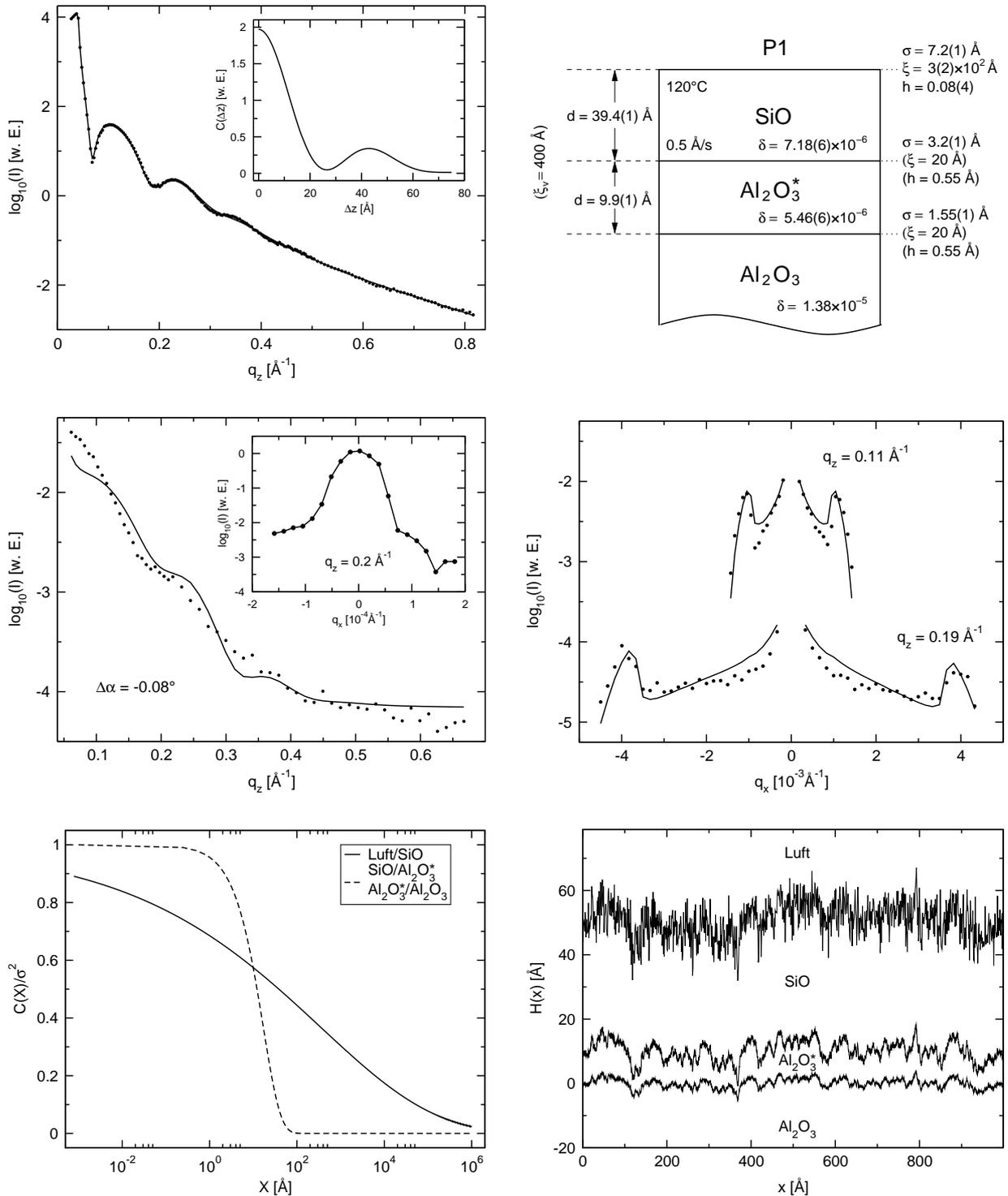
**Abb. 6.3:** Reflektivität eines geätzten Saphir-Substrates (links), der Einsatz zeigt das Fourierspektrum. Schichtschema mit Fitergebnissen (rechts).

Die Dichte des SiO-Films weicht etwa 5% vom theoretischen Wert ab. Wie das Ergebnis zeigt, findet beim Schichtwachstum bei einer Substrattemperatur von 120°C eine Aufrauhung statt; die RMS-Rauhgkeit des SiO-Films ist mehr als doppelt so groß wie die des Substrates.

Die Parameter der Reflektivitätsanalyse sind bei der Auswertung der diffusen Streuung konstant gehalten worden. In Abb. 6.4 sind die Daten eines longitudinal diffusen Scans und zweier Rocking-Scans dargestellt sowie die Fitkurven. Bei der Messung und Auswertung der diffusen Streuung ist der Bereich des spekulären Reflexes ( $q_x \sim 0$ ) aus systematischen Gründen ausgespart worden.

Der Einsatz im longitudinal diffusen Scan zeigt das Profil des spekulären Reflexes bei  $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , der sich vom diffusen Untergrund deutlich abgrenzt. Bei kleineren  $q_z$  ist das Profil schmaler und wird zu größeren  $q_z$  hin immer breiter. Bei den Scans der diffusen Streuung im kleinen  $q_x$ -Bereich ist ein genügend großer Abstand zum spekulären Reflex eingehalten worden. Die Rauhgkeitsexponenten und lateralen Korrelationslängen der unteren beiden Grenzflächen sind der Einfachheit halber und wegen z. T. geringer Empfindlichkeit gleich gesetzt worden. Aus dem Fit folgen für einige Parameter unphysikalisch große Fehlerabschätzungen. Die entsprechenden Zahlenwerte sind im Schichtschema in Abb. 6.4 eingeklammert und ohne Fehlerangabe. In Abb. 6.4 unten sind die lateralen Korrelationsfunktionen sowie repräsentative Höhenverläufe, die aus den Analyseparametern mittels Fouriertransformation berechnet wurden, zu sehen. Der kleine Zahlenwert des Rauhgkeitsexponenten der SiO-Oberfläche hat zur Folge, daß die Korrelationsfunktion für größere Abstände langsam abfällt und die Filmoberfläche eine verrauschte Kontur besitzt. Wegen der vertikalen Korrelation sind für jede Grenzfläche dieselben Zufallszahlen verwendet worden, s. d. die Verläufe sich ähneln.

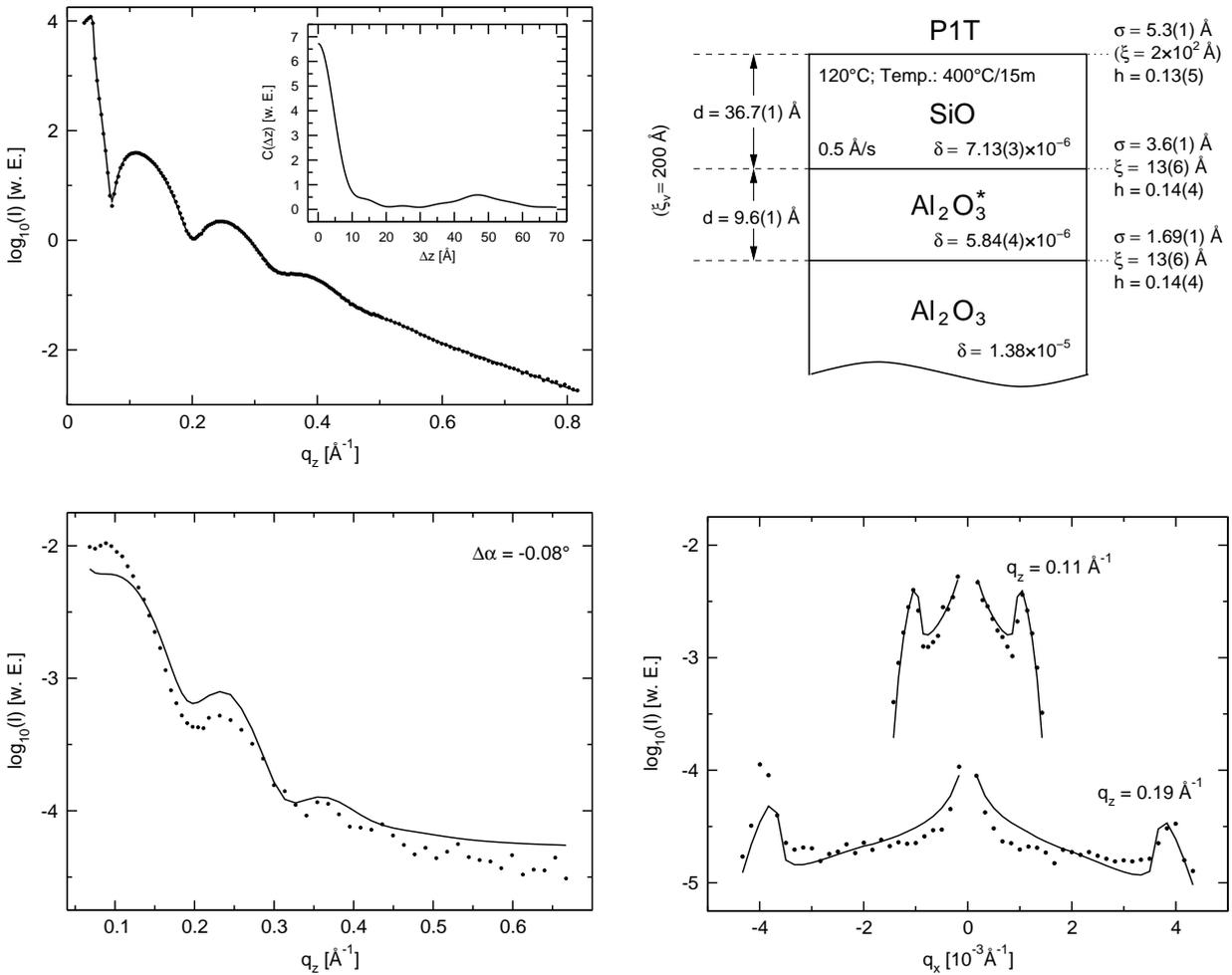
Zur Untersuchung der Temperaturstabilität des SiO-Films wurde die Probe bei 400°C für 15 Minuten in einer Schutzgasatmosphäre aus Helium und Stickstoff getempert und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur erneut gemessen (Probe P1T). Die Ergebnisse sind in Abb. 6.5 dargestellt. Nach dem Tempern ist die SiO-Schichtdicke etwa 3 Å



**Abb. 6.4:** Röntgenstreudaten und Schichtschema von Probe P1. Oben : Reflektivität mit Fitkurve (der Einsatz zeigt das Fourierspektrum) und Schichtschema mit Fitparametern.

Mitte : Longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$  (der Einsatz zeigt den spekulären Reflex auf diffusem Untergrund bei  $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) und Rocking-Scans bei  $q_z = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_z = 0.19 \text{ \AA}^{-1}$ , die zur besseren Übersicht vertikal versetzt sind.

Unten : Normierte, laterale Korrelationsfunktionen (links) und repräsentative Höhenverläufe (rechts).

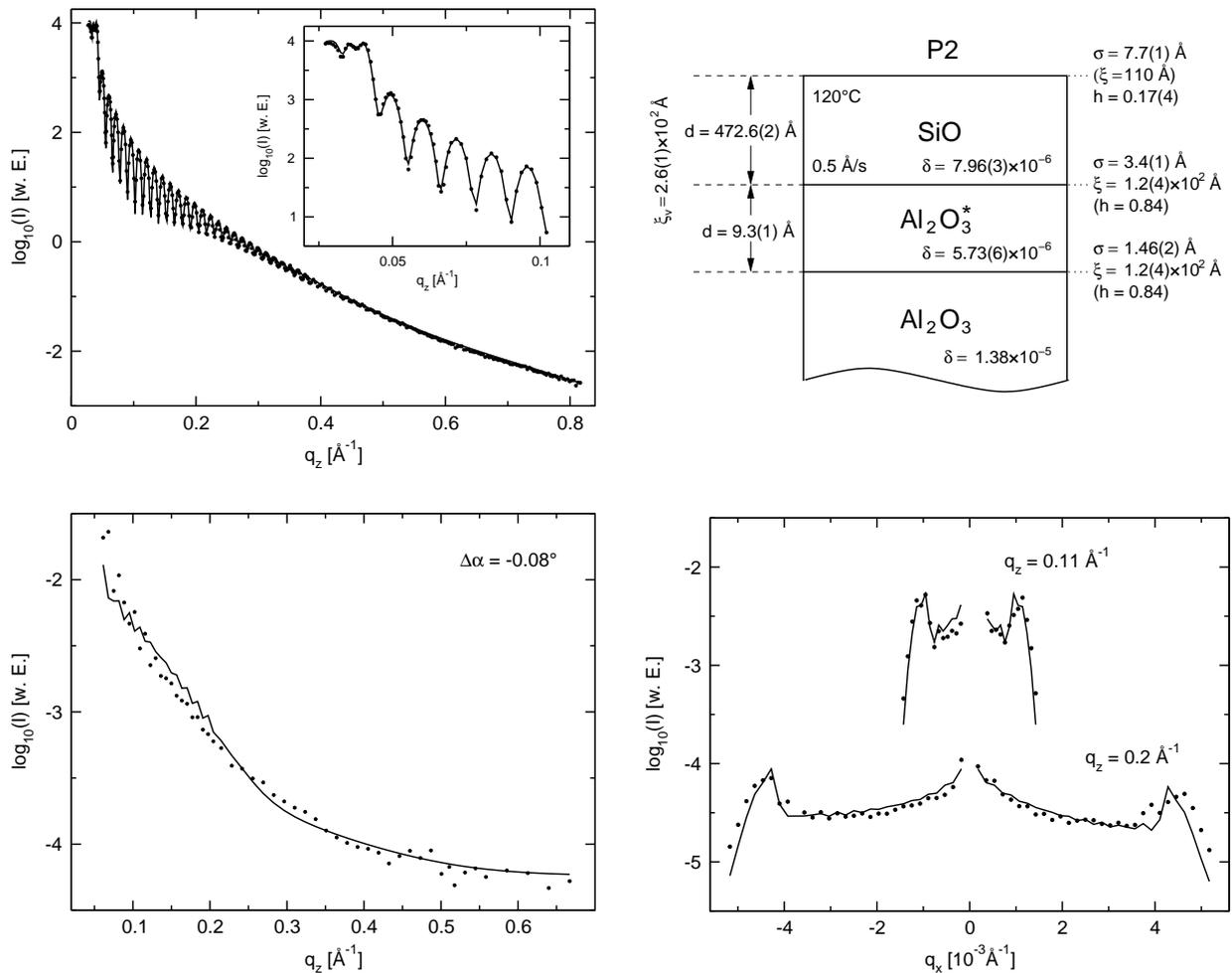


**Abb. 6.5:** Röntgenstreudaten der getemperten Probe P1T. Oben : Reflektivität mit Fourierspektrum und Schichtschema mit Fitparametern, vgl. Abb. 6.4. Unten : longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$  und Rocking-Scans bei  $q_z = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.19 \text{ \AA}^{-1}$ , zur besseren Anschauung vertikal versetzt dargestellt.

geringer, was auf eine Desorption des Schichtmaterials in die Gasatmosphäre hindeutet. Die RMS-Rauigkeit ist dabei um  $2 \text{ \AA}$  reduziert. Mit Ausnahme der Rauigkeitsexponenten und Korrelationslängen sind alle übrigen Parameter fast unverändert geblieben.

Bei Probe P2 wurde  $480 \text{ \AA}$  SiO bei einer Substrattemperatur von  $120^\circ\text{C}$  aufgedampft. Es wurde dazu eine höhere Aufdampftrate ( $1.0 \text{ \AA/s}$ ) verwendet als bei der Herstellung des  $40 \text{ \AA}$  dicken SiO-Films. Der Film ist transparent, besitzt aber eine gelbliche Färbung. Die Röntgenstreudaten und Fitkurven sowie das Modellschema von Probe P2 sind in Abb. 6.6 zu sehen. Die Parameter, die aus der Reflektivität ermittelt wurden, sind größtenteils mit denen von Probe P1 vergleichbar. Die Röntgendiffusion der SiO-Schicht geht aus dem Fit mit einem gegenüber der Probe P1 um 10% höheren Wert hervor.

Die Filmrauigkeit ist für beide Schichtdicken gleich. Aufgrunddessen kann angenommen werden, daß beim Wachstum oberhalb einer Schichtdicke von  $40 \text{ \AA}$  kein kinetisches



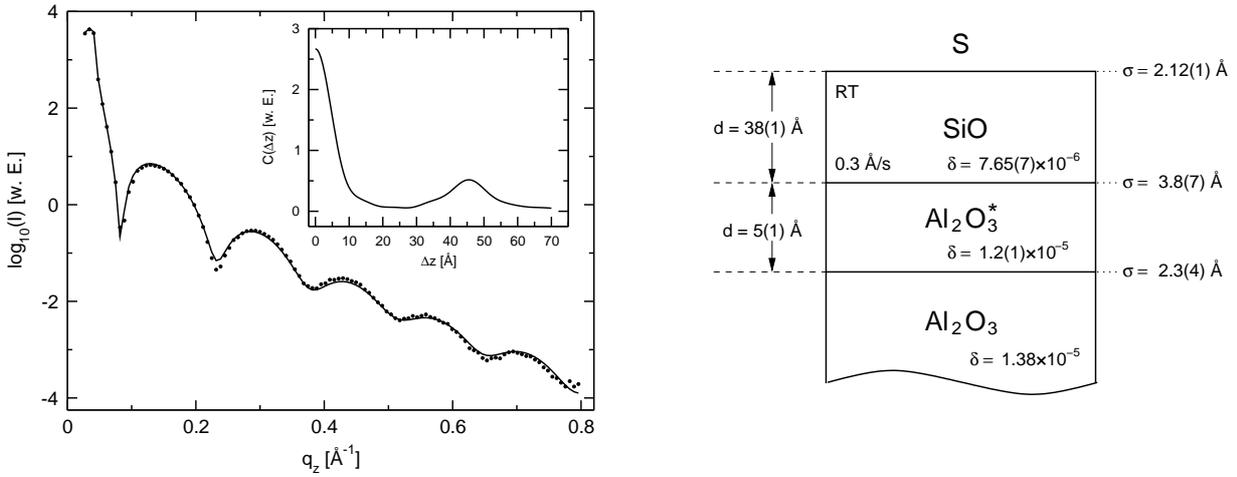
**Abb. 6.6:** Röntgenstreuendaten von Probe P2. Oben : Reflektivität und Schichtschema mit Fitparametern. Unten : longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$  und Rocking-Scans bei  $q_z = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , die vertikal versetzt dargestellt sind.

Aufräuen vorhanden ist.

Neben den oben beschriebenen Experimenten wurde die Röntgenreflektivität einer Probe (S) mit  $40 \text{ \AA}$  SiO Schichtdicke gemessen, wobei das Substrat nach dem naßchemischen Ätzen bei einer Temperatur  $\sim 980^\circ\text{C}$  für 10 Minuten im UHV getempert wurde. Dadurch sollte u. a. der Effekt des Temperns auf den oberflächennahen Bereich untersucht werden. Der SiO-Film ist bei Zimmertemperatur mit einer Rate von  $0.3 \text{ \AA/s}$  aufgedampft worden. Als Modellansatz zur Auswertung diente das Schema in Abb. 6.4. In Abb. 6.7 sind die Daten sowie die Fitergebnisse dargestellt.

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*-Überschicht des Substrates ist dünner<sup>1</sup> als bei den ungetemperten Substraten und besitzt eine Röntgendispersion, die 10% kleiner ist als die von Saphir. Aus den Ergebnissen kann man ableiten, daß das Tempern die Porosität aufgrund von Ätzgruben zu einem großen Teil ausheilt.

<sup>1</sup>Wegen der Grenzflächenüberlappung ist die Reflektivität aus einem in dünne Scheiben unterteilten, modellabhängigen Brechungsindexverlauf berechnet worden.



**Abb. 6.7:** Reflektivität und Fourierspektrum von Probe S (links) und Schichtschema mit Modellparametern (rechts).

Die SiO-Schicht besitzt eine unterschiedliche Qualität. Die Röntgendiffraktion liegt nahe am theoretischen Wert (vgl. Abb. 6.1). Die Rauigkeit des Films ist wesentlich geringer als bei den oben beschriebenen Proben, was an der unterschiedlichen Substrattemperatur und evtl. an der unterschiedlichen Beschaffenheit des Substrates liegen kann.

### 6.3 Schlußfolgerung

Die Untersuchungen an Siliziummonoxidfilmen haben bestätigt, daß SiO ein geeignetes Deckschichtmaterial ist. Den Ergebnissen zufolge hängt die Qualität der aufgedampften SiO-Schichten von der Substrattemperatur und evtl. von der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates ab. Die Dichte der aufgedampften Filme ist bei den untersuchten Proben nicht einheitlich, sondern weist Unterschiede von etwa 5% auf. Die Parameter der SiO-Schichten sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

Probe	$F$ [ $\text{\AA/s}$ ]	T [ $^\circ\text{C}$ ]	$\rho$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	$d$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$\xi$ [ $10^2 \text{\AA}$ ]	$h$
P1	0.5	120	2.02(3)	39.4(1)	7.2(1)	3(2)	0.08(4)
P2	1.0	120	2.24(1)	472.6(2)	7.7(1)	(1.1)	0.17(4)
S	0.3	RT	2.16(2)	38(1)	2.12(1)	-	-

**Tab. 6.1:** Zusammenfassung der Parameter der SiO-Schichten. Es sind  $F$  : Aufdampftrate, T : Substrattemperatur beim Aufdampfen,  $\rho$ ,  $d$  : Materialdichte und Dicke des SiO-Films,  $\sigma$ ,  $\xi$ ,  $h$  : RMS-Rauigkeit, Korrelationslänge und Rauigkeitsexponent der Filmoberfläche.

Das Wachstum von SiO-Filmen bei  $120^\circ$  ergab für Schichtdicken von  $40 \text{ \AA}$  und  $480 \text{ \AA}$  etwa gleiche Rauigkeiten und laterale Korrelationslängen in der gleichen Größenordnung. Das deutet auf eine Sättigung der Wachstumskinetik hin. Die lateralen Korrelationslängen liegen im Bereich weniger Hundert  $\text{\AA}$ . Nach den Ausführungen über

---

die dynamische Skalierung in Kap. 3 ist unter der Annahmen, daß die Filmoberfläche selbstaffin ist, diese Länge als ein Maß für die „Systemgröße“ zu betrachten, die in diesem Fall recht gering wäre.

Die Rauigkeitsexponenten der SiO-Oberfläche liegen im Bereich von 0.1. Anhand eines Vergleiches mit den Rauigkeitsexponenten der in Kap. 3 vorgestellten Wachstumsmodelle sind das ballistische und das oberflächendiffusive Wachstumsmodell auszuschließen. Für das Modell der stochastischen Deposition mit Oberflächenrelaxation ist der Rauigkeitsexponent  $h = 0$ , was von den Fitwerten viel weniger abweicht. Die Vermutung, daß das Wachstum von SiO-Filmen mit der stochastischen Deposition zusammenhängt, ist physikalisch plausibel. Da SiO- und SiO<sub>2</sub>-Moleküle ein Dipolmoment besitzen, kann man davon ausgehen, daß sie aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung an der Stelle, wo sie auftreffen, in die energetisch günstigste Lage relaxieren.



# Kapitel 7

## Co/Cu auf Saphir

Dieses Kapitel handelt von der MBE-Präparation und Röntgenstreuanalyse von epitaktischen Co/Cu-Schichtsystemen, die auf Saphir-Substrat und geeigneten Pufferschichten gewachsen wurden. Es wurden zwei Systeme untersucht, eine (001)-orientierte Co-Schicht, die auf ein Puffersystem aus Cu/Cr/Nb(001) aufgedampft wurde [113] und (111)-orientierte Co/Cu/Co-Schichtungen auf einem Cu/Nb( $1\bar{1}0$ )-Puffer [114]. Die magnetischen Kopplungseigenschaften derartiger Systeme sind mit MOKE und spinpolarisierter Neutronenreflektivität (SPNR) untersucht worden [115, 116].

Bei MBE-präparierten Co/Cu/Co(111)-Schichten ist anfangs im Gegensatz zu gesputterten, (111)-texturierten Co/Cu/Co-Systemen, die bei RT GMR-Effekte von bis zu 65% aufwiesen [6], keine antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung gefunden worden [117]. Darauf folgende Arbeiten von Johnson et al. zeigten antiferromagnetische Kopplung, die jedoch von ferromagnetischer Kopplung überlagert war. Die Ursache für die Beimischung ferromagnetischer Kopplung liegt in dem Wachstum von Co auf Cu(111) [118, 119]. Dieses führt aufgrund zweier verschiedener initialer Stapelfolgen, fcc und hcp, die mit gleicher Häufigkeit auftreten, zu zwei zueinander um  $60^\circ$  verdrehten Inseln. Zwischen den Inseln entstehen Lücken, die bis zu Bedeckungen von 6 ML nicht geschlossen werden. Dadurch entsteht eine granulare Co-Schicht. Darauf deponiertes Cu bildet eine diskontinuierliche Schicht und läßt die Lücken der Co-Schicht z. T. offen, s. d. beim nachfolgenden Aufwachsen einer zweiten Co-Schicht die Lückenbereiche geschlossen werden und damit magnetische Brücken erzeugt werden, die für eine ferromagnetische Kopplung verantwortlich sind. SPNR-Messungen von Co/Cu/Co(111) auf Cu/Nb-Puffer haben für Cu-Zwischenschichtdicken im ersten und zweiten Maximum antiferromagnetischer Kopplung bei  $10 \text{ \AA}$  und  $20 \text{ \AA}$  einen Anteil von 25% bzw. 15% antiferromagnetisch koppelnder Domänen ergeben, d. h., der ferromagnetische Kopplungsbeitrag ist überwiegend [116].

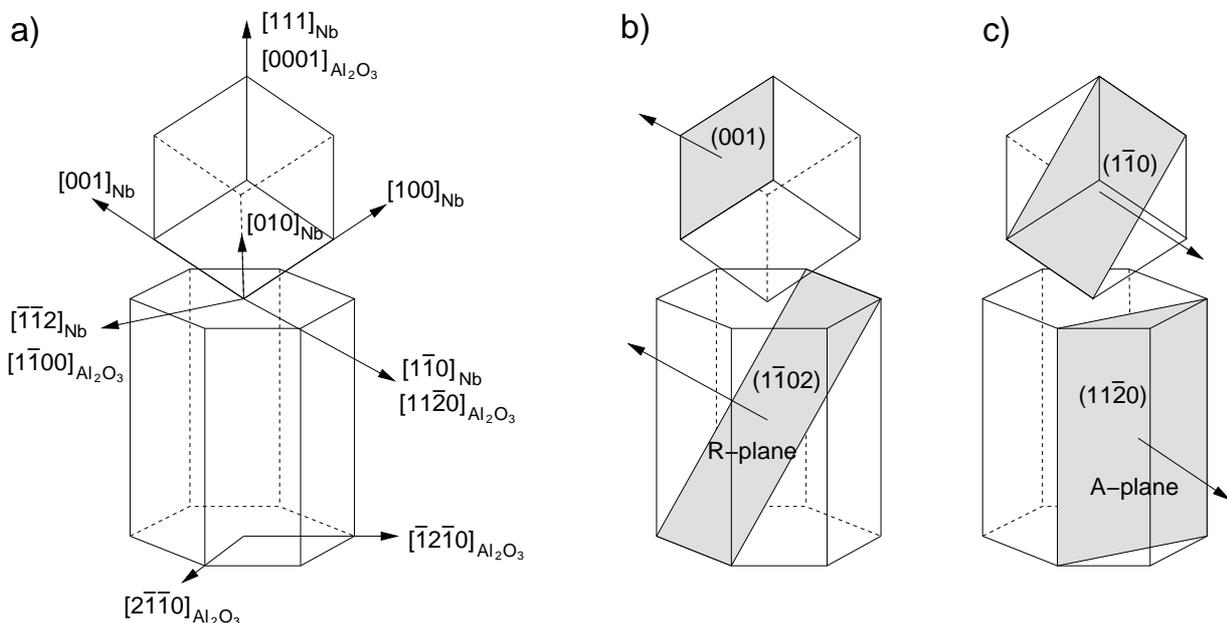
Neben der Präparation und in-situ Charakterisierung der Oberflächen mit LEED/AES wurde an den hergestellten Schichtsystemen Röntgenreflektivität und diffuse Streuung gemessen, um die Morphologie der Grenzflächen zu bestimmen. Verschiedene Präparationsschritte bei der Molekularstrahlepitaxie bei z. T. erhöhten Temperaturen bestimmen die Qualität der Co/Cu-Schichten. Die Pufferschichten für die beiden Probensysteme

me wurden bei erhöhten Temperaturen aufgedampft, um eine gute Epitaxie zu gewährleisten. Dabei hängt die Kristallqualität graduell von der Wachstumstemperatur ab. Eine naheliegende Fragestellung ist dabei, inwiefern die Grenzflächenmorphologie der Vielschichtsysteme mit der Aufdampftemperatur bzw. der Kristallqualität korreliert ist.

Desweiteren können Fragen nach der Temperaturstabilität der präparierten Schichtsysteme beantwortet werden, indem sukzessive ex-situ Tempern bei immer höheren Temperaturen und Röntgenstreuung durchgeführt wird. Dadurch können Aussagen gemacht werden, in welchem Ausmaß Interdiffusion an der Co/Cu-Grenzfläche stattfindet.

## 7.1 Epitaxie von Nb/Saphir

Co/Cu-Schichten mit (001)- und (111)-orientierten Oberflächen wurden indirekt auf Saphir gewachsen. Die Epitaxie der Metallschichten wird durch Niob ermöglicht. Niob ist ein gut geeignetes Puffermaterial zur Präparation von Schichten auf Saphir. Die Epitaxie von Nb auf Saphir ist ausführlich untersucht und in Abb. 7.1 dargestellt [120]. Saphir ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kann durch eine hexagonale Einheitszelle mit den Gitterkonstanten



**Abb. 7.1:** Epitaxie von Nb auf Saphir nach [120]. a) Kristallographische Richtungen der epitaktisch relativ zueinander orientierten Einheitszellen von Saphir und Nb. Kristallographische Epitaxieoberflächen für b)  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3(1102)$  und c)  $\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3(1120)$ .

$a = 4.758 \text{ \AA}$  und  $c = 12.99 \text{ \AA}$  beschrieben werden. Niob ist kubisch raumzentriert (bcc) mit der Gitterkonstanten  $3.3 \text{ \AA}$ .

Die folgenden kristallographischen Oberflächen und Richtungen von Saphir und Niob sind parallel orientiert :

$$\text{Al}_2\text{O}_3(0001) \parallel \text{Nb}(111)$$

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0) & \parallel \text{Nb}(1\bar{1}0) \\ \text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0] & \parallel \text{Nb}[1\bar{1}0] \\ \text{Al}_2\text{O}_3[1\bar{1}00] & \parallel \text{Nb}[\bar{1}\bar{1}2] \end{aligned}$$

Für das Wachstum von Co/Cu(111) wird eine Nb(1 $\bar{1}$ 0)-Pufferschicht verwendet, die parallel zur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche aufwächst. Co/Cu(001) wird auf einem Puffer aus Cr(001)/Nb(001) aufgebracht. Dabei wächst die Nb(001)-Oberfläche in einem Neigungswinkel von etwa 3° gegen die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02)-Oberfläche auf.

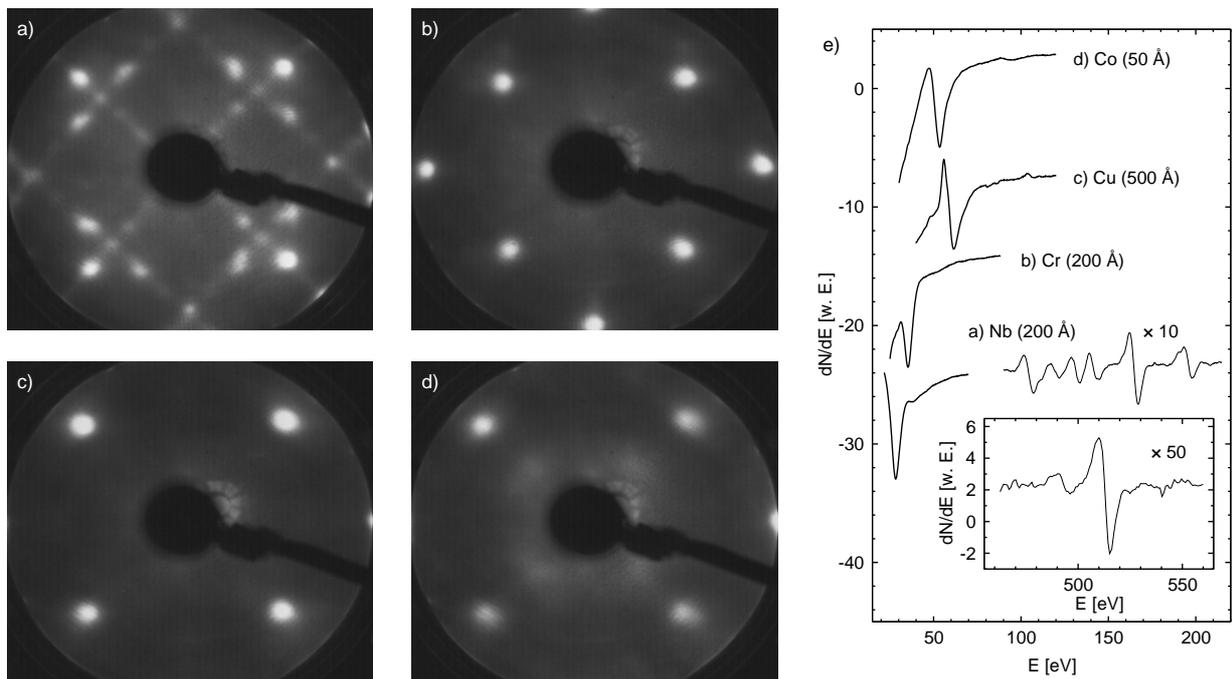
## 7.2 Co/Cu(001)

Im Folgenden wird die Präparation und Röntgenstreuung einer Co-Schicht beschrieben, die auf einem Puffer, bestehend aus 200 Å Nb(001), 200 Å Cr(001) und 500 Å Cu(001) auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) aufgedampft wurde. Es wurde dabei nach einem Präparationsrezept vorgegangen, das in [113] zur Herstellung von Co/Cu(001)-Übergittern diente, die eine antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung aufweisen [115].

Die Zielsetzung der Röntgenstreuung bestand darin, die Temperaturstabilität der Grenzflächenmorphologie der Schichtprobe zu untersuchen. Von besonderem Interesse ist dabei die Co/Cu-Grenzfläche. Im Festkörper ist keine stabile Phase einer Co-Cu-Legierung bekannt [121]. Beim Aufwachsen von Co auf Cu nahe RT findet hingegen eine Durchmischung bei Co-Bedeckungen im Submonolagenbereich statt [122, 123]. Bei Co-Nanopartikeln, die bei etwa 300°C auf eine Cu(001)-Oberfläche deponiert wurden, ist ein Eingraben in das Substrat beobachtet worden [124]. Bei der Epitaxie von Co auf Cu(111) in einem Temperaturbereich von 350°C bis 650°C ist sogar die Bildung einer CoCu-Legierung beobachtet worden [125], die darauf zurückzuführen ist, daß Cu eine geringere freie Oberflächenenergie als Co besitzt.

Die Röntgenstreuung bietet die Möglichkeit, die vergrabene Grenzfläche zwischen Co und Cu quantitativ zu untersuchen. Eine evtl. Interdiffusion nach dem Tempern des Schichtsystems kann durch einen erhöhten RMS-Parameter der Grenzfläche nachgewiesen werden.

Die kristallographische Orientierung der polierten Saphir-Substrate besitzt nach Herstellerangaben eine Genauigkeit von  $\lesssim 1^\circ$ . Die Kristalle wurden für wenige Sekunden in 40%-iger Flußsäure geätzt, mit deionisiertem Wasser gespült und mit hochreiner Druckluft getrocknet. Nach dem Einschleusen in das UHV ist das Saphir-Substrat für 10 Minuten bei einer Temperatur von 1000°C getempert worden, um Gitterdefekte auszuheilen. Anschließend wurde Nb (Reinheit 99,95%) bei einer Substrattemperatur von 900°C mit einer Rate von 0.5 Å/s auf Saphir aufgedampft. Wegen der hohen Schmelztemperatur von Nb bei ca. 2470°C mußte das Material mit einem direkten Elektronenstrahl von etwa 1 A und 4.5 kV verdampft werden. Nach dem Aufdampfen ist der Film bei 950°C für 15 Minuten getempert worden, was die Kristallqualität verbessert. Aus Abb. 7.1 geht hervor, daß Nb auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02) in der (001)-Orientierung aufwächst. Dabei sind die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1 $\bar{1}$ 02)- und Nb(001)-Oberflächen nicht exakt parallel, sondern besitzen einen kleinen Neigungswinkel von  $\sim 3^\circ$ . Abb. 7.2 a) zeigt ein LEED-Bild der Nb(001)-Oberfläche bei  $E = 70$  eV. Neben den (0,1)- und (1,1)-Reflexen sind intensive Überstrukturreflexe zu sehen. Das Reflexschema kann durch eine 3×3-



**Abb. 7.2:** LEED-Bilder der Schichtoberflächen von a) 200 Å Nb(001), b) 200 Å Cr(001), c) 500 Å Cu(001) und d) 50 Å Co(001) bei  $E = 70$  eV und die entsprechenden Auger-Spektren bei der Primärenergie 3 keV (der Einsatz zeigt das Spektrum von Sauerstoff im Bereich um 500 eV).

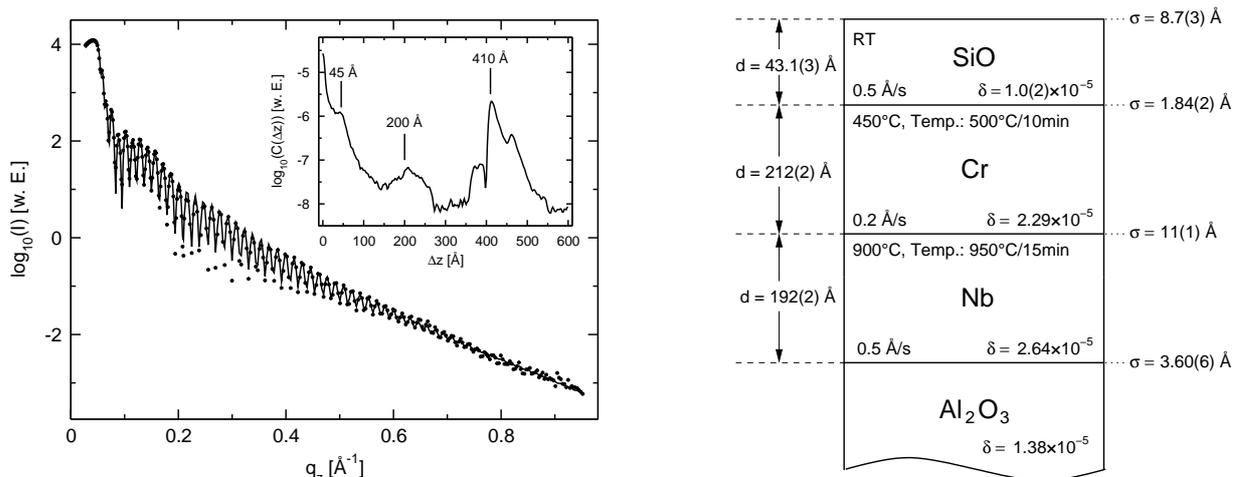
Überstruktur erklärt werden. Im Auger-Spektrum in Abb. 7.2 e) sind verschiedene Augerelektronenenergien von Nb zu sehen. Daneben ist auch ein Auger-Signal von Sauerstoff beobachtet worden, s. Einsatz in Abb. 7.2. Wie in [126] detailliert berichtet wird, segregiert der Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat an die Nb-Oberfläche. Mittels Absputtern der Nb-Oberfläche und AES-Analyse ist ein exponentielles Sauerstoff-Segregationsprofil mit einer charakteristischen Tiefe von ca. 3 ML ermittelt worden, d. h., der Sauerstoff ist im Nb-Film nicht gleichmäßig verteilt, sondern nur in einem oberflächennahen Bereich. Die Sauerstoffkonzentration an der Nb-Oberfläche ist zu etwa 1/6 bestimmt worden.

Als zweite Pufferschicht wurde auf die Nb-Schicht 200 Å Cr (Reinheit 99.99%) aufgedampft. Die Substrattemperatur wurde dazu auf 450°C und die Aufdampfrate auf 0.2 Å/s eingestellt. Anhand von LEED-Bildern wurde festgestellt, daß anschließendes Tempern des Cr-Films bei Temperaturen von 450°C bis 650°C die Kristallqualität nur wenig zu verbessern scheint. Nach Tempern oberhalb 700°C wurden eine Überstruktur und Spuren von Nb auf der Cr-Oberfläche beobachtet. Anschließendes Aufdampfen von Cu auf diese Nb-verunreinigte Cr-Oberfläche führte zu einem polykristallinen Wachstum.

Cr ist kubisch raumzentriert mit einer Gitterkonstanten von 2.89 Å. Die Gitterfehl-anpassung zwischen Cr und Nb beträgt etwa 12%. Die kristalline Oberfläche ist wie bei Nb (001)-orientiert. Dabei ist  $\text{Cr}[100] \parallel \text{Nb}[100]$ . Abb. 7.2 b) zeigt das LEED-Bild einer nach dem Aufdampfen ungetemperten Cr(001)-Oberfläche. Im Auger-Spektrum der Cr-Oberfläche ist ein Signal bei etwa 40 eV zu sehen. Es sind keine Spuren von Nb

oder Verunreinigungen festgestellt worden.

Um die Schichtmorphologie des Cr/Nb-Puffers mittels Röntgenreflektometrie zu untersuchen, wurde eine SiO/Cr/Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe hergestellt. Die Messung wurde bei 7705 eV durchgeführt. Die Daten, die Fitkurven und das Fourierspektrum der Reflektivität sind in Abb. 7.3 zu sehen, sowie das Schichtschema mit den Fitparametern. Das Fourierspektrum besitzt zwei stark ausgeprägte und breite Maxima bei 200 Å und 410 Å und



**Abb. 7.3:** Reflektivität einer SiO/Cr/Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe. Der Einsatz zeigt das Fourierspektrum. Rechts: Schichtschema mit Fitparametern der Röntgenreflektometrie.

410 Å, die sich auf die Einzelschichtdicken von 200 Å Cr und 200 Å Nb bzw. auf die Summe beider Schichtdicken beziehen, sowie schwächere Maxima bei 45 Å und 450 Å, die der etwa 45 Å dicken SiO-Schutzschicht und der Gesamtschichtdicke der Probe zuzuordnen sind.

Bei der Modellauswertung ist zu beachten, daß das Substrat evtl. eine oberflächennahe Zone mit verminderter Elektronendichte besitzt, wie es in Kap. 6, Abb. 6.7 zu sehen ist. Bei der Auswertung der SiO/Cr/Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe in einem entsprechend erweiterten Modell stellte sich heraus, daß die Röntgendiffraktion dieses Bereiches praktisch identisch mit der von Saphir ist, d. h., das Substrat kann in sehr guter Näherung als homogen angenommen werden. Desweiteren befindet sich an der Nb-Oberfläche segregierter Sauerstoff [126]. Dieser ist zunächst unter Annahme eines dünnen Nb-Oxides berücksichtigt worden. Das dünne Nb-Oxid konnte jedoch anhand umfangreicher Modellrechnungen weder qualitativ noch quantitativ empfindlich nachgewiesen werden. Daher ist die oxidische Übersicht bei der Auswertung letztlich außer Acht gelassen worden. Der Fit der Reflektivität gibt eine gute Beschreibung der Daten. Die Röntgendiffraktion der Metallschichten ist den Festkörperdichten entsprechend berechnet und konstant gehalten worden. Nach den Ergebnissen in Kap. 6 erscheint es sinnvoll, die Röntgendiffraktion von SiO als freien Fitparameter zu behandeln. Die Grenzfläche zwischen Nb und Cr hat einen RMS-Parameter von 11 Å, was wesentlich mehr ist als bei den benachbarten Grenzflächen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Cr-Schicht bei erhöhten Temperaturen aufgedampft und getempert wurde, kann eine

Interdiffusion von Cr und Nb vermutet werden.

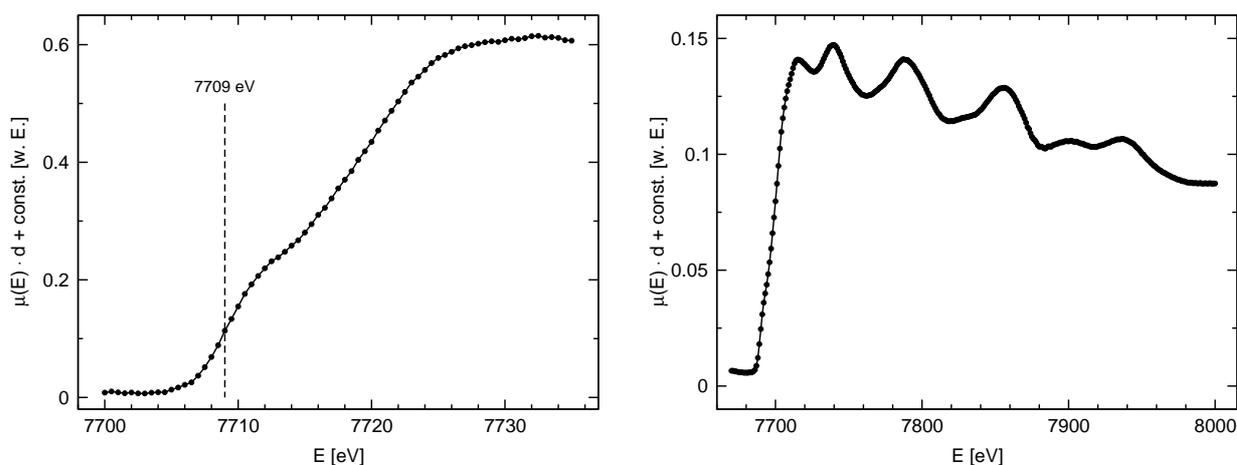
Die Cr-Oberfläche besitzt eine geringe Rauigkeit von etwa 2 Å, was an einer erhöhten Oberflächendiffusion während des Wachstums liegen kann.

Als dritte Pufferschicht wurde Cu (Reinheit 99.9999%) bei RT und einer Rate von 0.2 Å/s mit einer Schichtdicke von 500 Å präpariert. Cu besitzt eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur mit einer Gitterkonstanten von 3.61 Å. Cu wächst auf Cr(001) in (001)-Orientierung auf, wobei die kristallographischen Richtungen Cu[110] und Cr[100] parallel sind. Die recht große Gitterfehlانpassung zwischen Cr(001) und Cu(001) von etwa 25% führt dabei zu Verspannungen des Cu-Gitters. Diese bauen sich mit zunehmender Schichtdicke allmählich ab, was anhand einer zunehmenden Qualität von LEED-Bildern bei Cu-Schichtdicken im Bereich 100 Å bis 500 Å zu erkennen war. Ein LEED-Bild der (001)-Oberfläche einer 500 Å dicken Cu-Schicht ist in Abb. 7.2 c) dargestellt. Das Auger-Spektrum zeigt Übergänge bei 60 eV und 105 eV.

Die Cu-Pufferschicht stellt die Substratschicht für das nachfolgend aufgedampfte Kobalt dar. Co wurde mit einer Rate von 0.2 Å/s bei RT aufgedampft. Die Schichtdicke wurde zu etwa 50 Å bestimmt. Die bei RT stabile Gitterstruktur von Co ist die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp). Bei Überschreiten einer Temperatur von ca. 400°C findet eine martensitische Phasenumwandlung in die kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc) mit der Gitterkonstanten 3.54 Å statt. Bei schnellem Abkühlen auf Temperaturen unterhalb 400°C behält es die in diesem Temperaturbereich metastabile fcc-Struktur bei. Co wächst auf Cu(001) als fcc(001)-Film auf und hat gegenüber Cu eine Gitterfehlانpassung von etwa 2%. Bei einer geringen Aufdampfrate von 0.006 Å/s findet ein lagenweises Wachstum statt, bei Raten von  $\sim 0.5$  Å/s ist ein Doppellagenwachstum beobachtet worden [122]. Ein LEED-Bild der Co(001)-Oberfläche ist in Abb. 7.2 d) zu sehen. Es besitzt gegenüber dem LEED-Bild der Cu-Oberfläche einen geringfügig höheren, diffusen Intensitätsanteil und schwächere Reflexe. Das Auger-Spektrum zeigt das Co-Signal bei 53 eV.

Zur Untersuchung der Morphologie und thermischen Stabilität der Grenzflächen wurde eine Probe mit der Schichtfolge SiO/Co/Cu/Cr/Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> präpariert. Es wurden Messungen zur Röntgenreflektivität und diffusen Streuung durchgeführt. Um die Grenzfläche zwischen Co und Cu mit möglichst guter Empfindlichkeit zu untersuchen, wurde die Energie an die K-Kante von Co gefahren. Um Fluoreszenzstrahlung von Co zu vermeiden, ist statt der exakten K-Kantenenergie von 7709 eV eine um 4 eV geringere Energie eingestellt worden.

Da der Atomformfaktor von Co an der K-Kante eine starke Energieabhängigkeit aufweist (s. Anhang B), ist es zweckdienlich die Energie möglichst genau einzujustieren. Dazu ist eine Energieeichung des Röntgenmonochromators am Meßplatz C1/HASYLAB notwendig, s. Abb. 2.5, wofür eine mittels MBE hergestellte Co-Folie verwendet wurde. Auf eine dünne Kaptonfolie ist etwa 2000 Å Co und eine 200 Å dicke SiO-Schutzschicht aufgedampft worden. Die Co-Folie wurde im Röntgenstrahl fixiert und anschließend die energieabhängige Absorption an der K-Kante gemessen. Die Messung des linearen Absorptionskoeffizienten an der K-Kante von Co ist in Abb. 7.4 zu sehen. Daraus geht



**Abb. 7.4:** K-Absorptionskante und EXAFS von Kobalt.

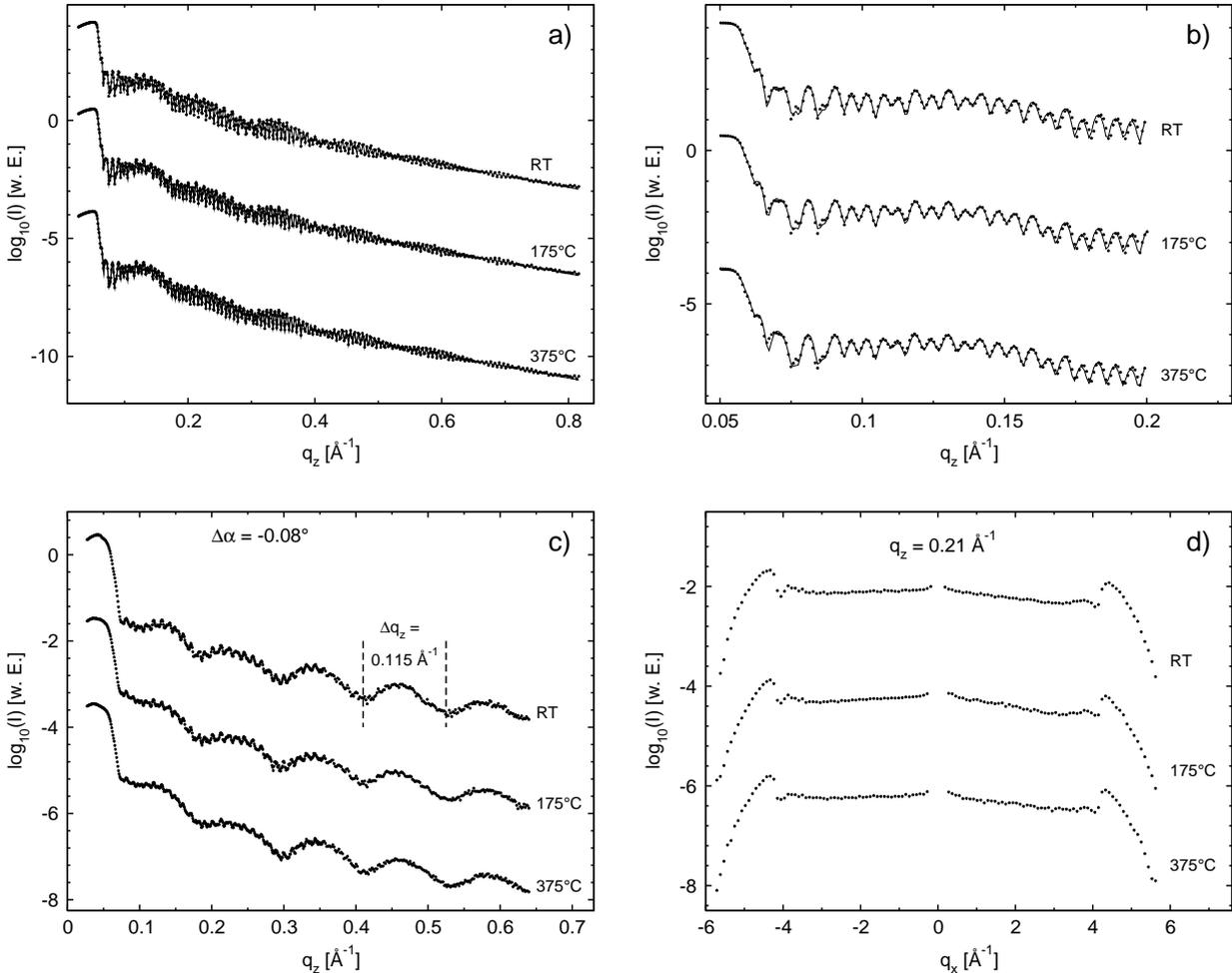
deutlich die Kantenposition am unteren Wendepunkt hervor. Oberhalb der Kante hat der Absorptionskoeffizient eine oszillatorische Feinstruktur (EXAFS), die von der kristallinen Koordination abhängt [127].

An der Co/Cu-Schichtprobe wurde Röntgenreflektivität und diffuse Streuung gemessen. Danach ist die Probe bei Temperaturen von 175°C und 375°C für jeweils 15 Minuten in einer He-Atmosphäre getempert worden, wobei die Röntgenstreuungsmessungen nach jedem Temperprozeß wiederholt wurden. Da die Probe eine Gesamtschichtdicke von etwa 1000 Å besitzt, sind in der spekulären Reflektivität entsprechend feine Oszillationen zu erwarten. Bei der Messung, die in verschiedene  $q_z$ -Abschnitte unterteilt wurde, ist darauf geachtet worden, daß der Absorber, der der jeweiligen Intensität angepaßt ist, beim Wechsel des Meßabschnitts immer im Maximum einer Oszillation ausgetauscht wurde, und nicht etwa in einer steilen Flanke. Dadurch sind entsprechende systematische Fehler beim Zusammenfügen der Abschnitte minimiert worden.

In Abb. 7.5 a) sind die Meßdaten und Fitkurven der Reflektivität im gesamten  $q_z$ -Bereich dargestellt. Die Auswertung der Daten erwies sich als sehr kompliziert. Dabei sind die Ergebnisse der strukturell einfacher aufgebauten SiO/Cr/Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe in Abb. 7.3 und der Faltungseffekt aufgrund der Winkeldispersion des Röntgenstrahls berücksichtigt worden. Zahlreiche Parametervariationsrechnungen führten letztlich auf einen physikalisch vernünftigen, passenden Strukturparametersatz, der in einem anschließenden Fit empfindlich bestimmt werden konnte. Wie in der Reflektivität im Bereich 0.05 bis 0.2 Å<sup>-1</sup> in Abb. 7.5 b) zu sehen ist, beschreibt der Fit die Daten sehr gut. Die Fitparameter sind im Schichtschema in Abb. 7.6 zu sehen. Der Faltungsparameter  $\sigma_{q_z}$  beträgt dabei etwa 10<sup>-3</sup> Å<sup>-1</sup>, vgl. Gl. 3.77. Dabei sind die Strukturdaten des Cr/Nb-Puffers bis auf den größeren RMS-Parameter der Cr-Oberfläche mit denen in Abb. 7.3 vergleichbar. Die RMS-Rauhigkeit der Cu-Oberfläche ist mit etwa 5 Å wie die der Cr-Oberfläche. Da Co bei RT aufgedampft wurde, ist nicht anzunehmen, daß die Co/Cu-Grenzfläche stark interdiffundiert ist.

Die etwa 55 Å dicke Co-Schicht besitzt an der Oberfläche fast die gleiche Rauigkeit wie die Cu-Oberfläche. Daran schließt sich die Frage nach der lateralen Morphologie

und der vertikalen Korrelation der Co-Grenzflächen an. Diesbezüglich gibt die diffuse Röntgenstreuung weitere Auskunft. Die diffuse Streuung konnte aufgrund zu hoher



**Abb. 7.5:** Röntgenstreuung einer SiO/Co/Cu/Cr/Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe vor (RT) und nach Tempern bei 175°C und 375°C. a) Reflektivität im Bereich bis 0.8 Å<sup>-1</sup> und b) zwischen 0.05 und 0.2 Å<sup>-1</sup>. c) Longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$  und Rocking-Scan mit  $q_z = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ .

Komplexität jedoch nicht quantitativ im Rahmen von Modellannahmen ausgewertet werden und wird daher nur qualitativ diskutiert.

In Abb. 7.5 c) sind die Daten eines longitudinal diffusen Scans mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$  dargestellt. Daraus geht eine Oszillation mit der Periode  $\Delta q_z = 0.115 \text{ \AA}^{-1}$  hervor, woraus über die Relation  $\Delta z = 2\pi/\Delta q_z$  auf eine vertikale Korrelation zweier Grenzflächen im Abstand 55 Å geschlossen werden kann. Dieser Wert stimmt sehr genau mit der Dicke der Co-Schicht überein, s. d. eine vertikale Korrelation der Co-Grenzflächen geschlußfolgert werden kann. Aus den Rocking-Scans in Abb. 7.5 d) geht ein flacher und breiter Intensitätsverlauf hervor. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß bei den Grenzflächen mit relativ hohem Röntgenkontrast, und diesen sind die Co-Grenzflächen hinzuzurechnen, im wesentlichen kleine, laterale Korrelationslängen vorhanden sind. Daher wird davon ausgegangen, daß die Rauigkeit der Cu- und Co-Oberfläche in

Form von dreidimensionalen Inseln vorliegt. Wie eingangs erwähnt wurde, wächst Co auf einer glatten Cu(001)-Oberfläche lagenweise auf. Nach den Ergebnissen der Röntgenstreuung kann geschlußfolgert werden, daß Co auf einer Cu(001)-Oberfläche mit Inselrauhigkeit auf den Inselterassen ebenfalls in Lagen aufwächst, wobei die Inselstruktur zu einem gewissen Grad durch die Co-Schicht repliziert wird.

Wie aus Abb. 7.6 hervorgeht, ist die Morphologie aller Grenzflächen nach Tempern bei

RT 0.5 Å/s SiO	$\sigma = 6.4(1) \text{ \AA}$ $d = 35.8(1) \text{ \AA}$ $\delta = 8.6(1) \times 10^{-6}$	$\sigma = 7.4(2) \text{ \AA}$ $d = 36.5(2) \text{ \AA}$ $\delta = 8.2(1) \times 10^{-6}$	$\sigma = 6.0(2) \text{ \AA}$ $d = 37.1(2) \text{ \AA}$ $\delta = 7.2(2) \times 10^{-6}$
RT 0.2 Å/s Co (001)	$\sigma = 4.27(5) \text{ \AA}$ $d = 53.6(1) \text{ \AA}$ $\delta = 2.08(1) \times 10^{-5}$	$\sigma = 4.27(5) \text{ \AA}$ $d = 53.5(1) \text{ \AA}$ $\delta = 2.05(1) \times 10^{-5}$	$\sigma = 4.20(5) \text{ \AA}$ $d = 52.9(1) \text{ \AA}$ $\delta = 1.99(1) \times 10^{-5}$
RT 0.2 Å/s Cu (001)	$\sigma = 4.6(1) \text{ \AA}$ $d = 508.4(2) \text{ \AA}$	$\sigma = 4.9(1) \text{ \AA}$ $d = 509.0(2) \text{ \AA}$	$\sigma = 5.1(1) \text{ \AA}$ $d = 509.9(3) \text{ \AA}$
450°C 0.2 Å/s Cr (001)	$\sigma = 5.0(1) \text{ \AA}$ $d = 227(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 5.0(1) \text{ \AA}$ $d = 228(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 6.1(2) \text{ \AA}$ $d = 228(1) \text{ \AA}$
900°C, Temp.: 950°C/15min 0.2 Å/s Nb (001)	$\sigma = 10.3(8) \text{ \AA}$ $d = 202(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 10.5(8) \text{ \AA}$ $d = 201(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 10.0(8) \text{ \AA}$ $d = 201(1) \text{ \AA}$
0.5 Å/s Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\sigma = 2.02(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 2.02(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 2.06(1) \text{ \AA}$
$\delta = 1.38 \times 10^{-5}$	RT	175°C	375°C

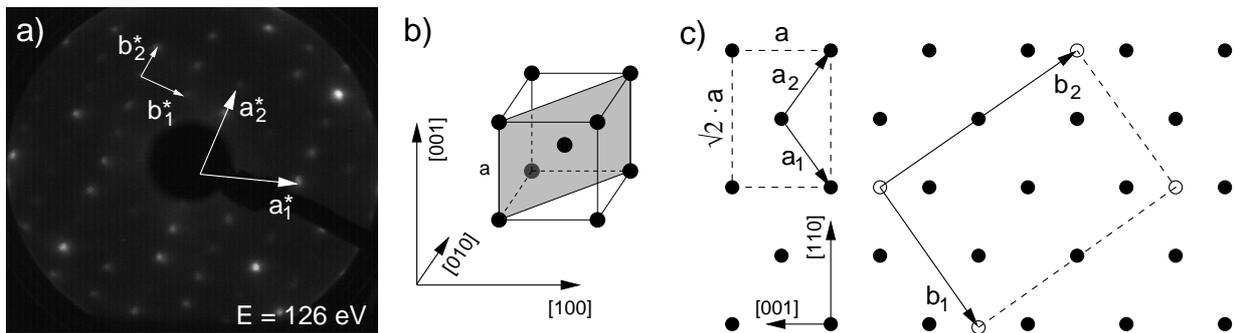
**Abb. 7.6:** Schichtschema mit Fitparametern der Reflektivität einer SiO/Co/Cu/Cr/Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe bei RT und nach Tempern bei sukzessive höheren Temperaturen für jeweils 15 Minuten.

175°C und 375°C für jeweils 15 Minuten nahezu unverändert. Es sind geringe Änderungen in den Parametern zu verzeichnen, die sich außerhalb der statistischen Fehler bewegen; diese können z. T. auch durch kleine systematische Einflüsse bedingt sein. Aus den Temperexperimenten ist daher zu schlußfolgern, daß die Grenzflächen aller Schichten bis zu Temperaturen unterhalb etwa 400°C thermisch stabil sind und keine Interdiffusion aufweisen.

Die Röntgendiffraktion der Co-Schicht liegt dabei im Bereich des Wertes, der aus experimentell bestimmten Daten des Atomformfaktors folgt, s. Anhang B, und ist mit Ergebnissen aus Kap. 9 vergleichbar.

### 7.3 Co/Cu/Co(111)

Das auf Saphir präparierte Co/Cu/Co(111)-System besitzt einen Cu/Nb-Puffer. Die Präparation der Schichtsysteme ist nach einem Rezept aus [114] durchgeführt worden. Als Substrat für die Schichten dient die  $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche von Saphir. Nach Abb. 7.1 wächst Nb auf dieser Saphir-Oberfläche in  $(1\bar{1}0)$ -Richtung auf. Bei einer Substrattemperatur von  $900^\circ\text{C}$  wurden etwa  $50 \text{ \AA}$  Nb mit einer Rate von  $0.3 \text{ \AA/s}$  aufgedampft. LEED-Bilder der Oberfläche zeigen Beugungsreflexe, die auf eine Überstruktur hindeuten. In Abb. 7.7 a) ist ein LEED-Bild bei einer Energie von  $126 \text{ eV}$  zu sehen. Man



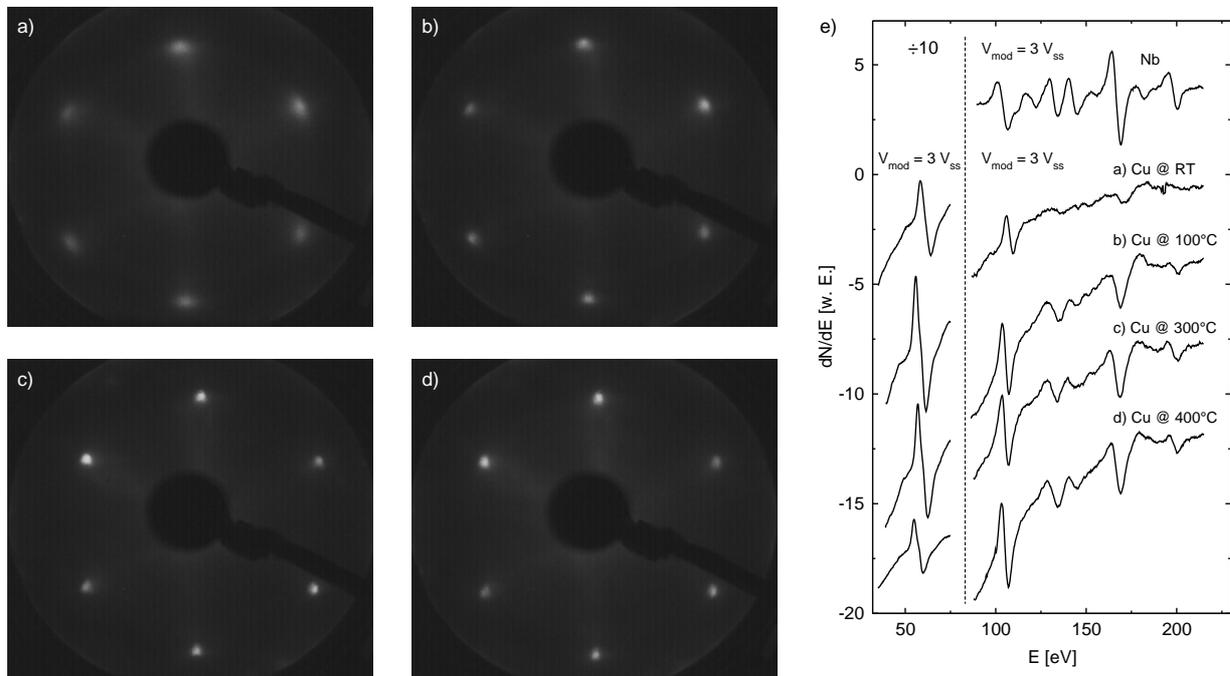
**Abb. 7.7:** a) LEED-Bild der Nb $(1\bar{1}0)$ -Oberfläche bei  $E = 126 \text{ eV}$ , b) Orientierung der epitaktischen Wachstumsoberfläche in der bcc-Einheitszelle, c) Realraummodell der Nb $(1\bar{1}0)$ -Oberfläche und der Überstruktur.

erkennt neben schwachen  $(1,0)$ -Reflexen intensive  $(1,1)$ -Reflexe sowie eine Anordnung von Überstrukturreflexen, die von zwei zueinander senkrecht stehenden, reziproken Gittervektoren aufgespannt werden. Die Reflexe können durch die in Abb. 7.7 c) dargestellte Überstruktur im Realraummodell erklärt werden. Eine detaillierte Auswertung zeigt, daß die Einheitszelle der Rekonstruktion gegenüber der des Oberflächengitters um einen Faktor  $\sqrt{3}$  größere Gitterparameter besitzt und um den Winkel  $\text{atan}(\sqrt{2}) \approx 54.7^\circ$  gedreht ist. Es handelt sich dabei um die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 54.7^\circ$ -Überstruktur [126]. Im Auger-Spektrum der Nb $(1\bar{1}0)$ -Oberfläche ist wie bei Nb(001) in Abb. 7.2 und mit vergleichbarer Intensität Sauerstoff nachweisbar.

Auf die Nb-Schicht wurde als zweite Pufferschicht  $50 \text{ \AA}$  Cu aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug dabei  $0.3 \text{ \AA/s}$ . Die Kristallqualität der Cu-Schicht hängt von der Substrattemperatur ab, bei der sie aufgedampft wurde. Um diese Abhängigkeit mit AES/LEED zu untersuchen, wurden vier Proben hergestellt, bei denen die Cu-Schicht bei verschiedenen Substrattemperaturen im Bereich von RT bis  $400^\circ\text{C}$  aufgebracht wurde. In Abb. 7.8 sind dazu LEED-Bilder und Auger-Spektren der Cu-Oberflächen dargestellt. Die Kristallqualität ist um so besser, je höher die Substrattemperatur ist. Bei Temperaturen zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  erhält man scharfe Beugungsreflexe. Eine bei RT aufgedampfte Cu-Schicht zeigt im LEED-Bild diffuse Reflexe, bei  $100^\circ\text{C}$  sind die Reflexe schärfer ausgeprägt, besitzen aber eine geringere Intensität als bei  $300^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$ .

In den Auger-Spektren der Cu-Oberflächen sind Übergänge von Nb zu beobachten. Als

Referenz ist oben in Abb. 7.8 e) das Auger-Spektrum der Nb-Oberfläche von 100 bis 200 eV dargestellt. Je höher die Substrattemperatur beim Aufdampfen von Cu ist, um so größer ist das Intensitätsverhältnis zwischen den Nb- und Cu-Übergängen. Es ist



**Abb. 7.8:** LEED-Bilder der Cu(111)-Oberfläche nach Aufdampfen einer 50 Å dicken Schicht auf Nb(1 $\bar{1}$ 0) bei a) RT, b) 100°C, c) 300°C und d) 400°C bei  $E = 100$  eV. e) Auger-Spektren der Cu(111)-Oberflächen a) - d) bei der Primärenergie 3 keV.

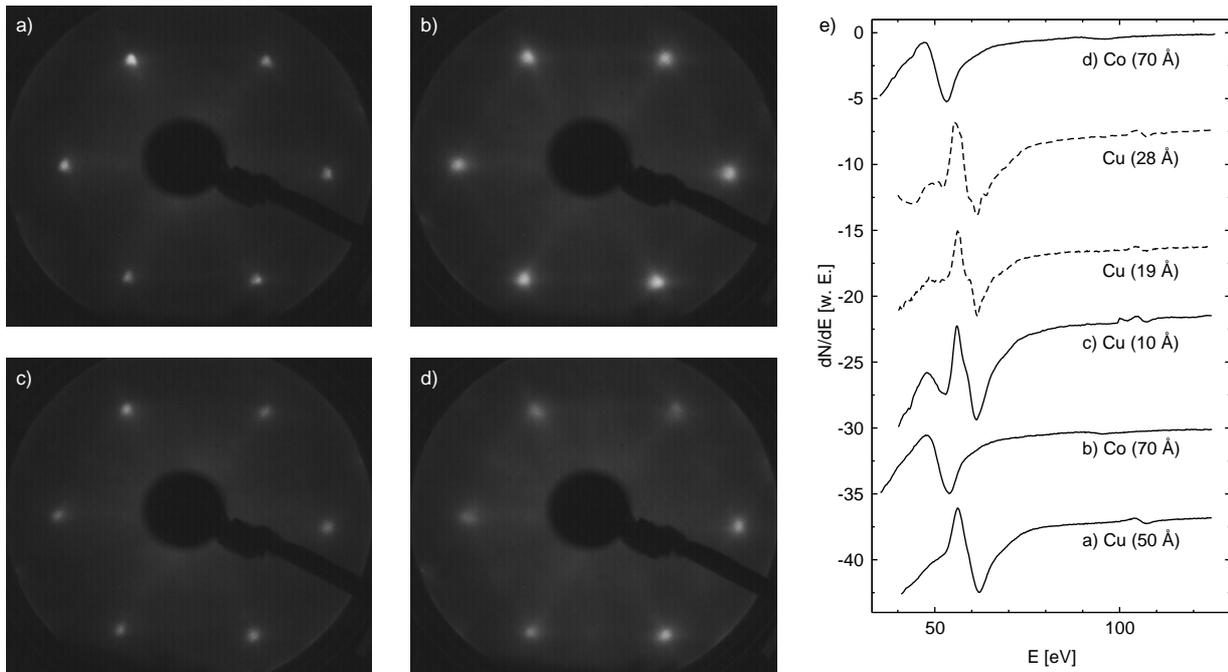
unklar, ob die Nb-Atome während des Aufdampfens der Cu-Schicht in der obersten Lage aufschwimmen oder in Form eines Segregationsprofils in einer oberflächennahen Zone vorhanden sind.

Auf der Cu-Pufferschicht ist bei RT ein Co/Cu/Co(111)-Dreischichtsystem aufgedampft worden. Die Co-Schichtdicken sind 70 Å dick präpariert worden, die Cu(111)-Zwischenschicht ist in etwa in den Schichtdicken aufgedampft worden, bei denen Maxima in der antiferromagnetischen Zwischenschichtaustauschkopplung zu erwarten sind: 10 Å, 19 Å, 28 Å. In Abb. 7.9 sind LEED-Bilder der Oberflächen zu sehen. In a) ist die (111)-Oberfläche einer 50 Å dicken Cu-Pufferschicht zu sehen, die bei 400°C aufgedampft wurde. Die Co-Schichten wachsen in der fcc-Struktur entlang der (111)-Richtung auf<sup>1</sup>. Die LEED-Bilder der Oberflächen der ersten Co-Schicht, einer 10 Å dicken Cu-Zwischenschicht und der zweiten Co-Schicht sind in b) - d) zu sehen. Danach nimmt die Kristallqualität der Oberfläche graduell ab.

In e) sind die Auger-Spektren der jeweiligen Oberflächen im Bereich  $< 130$  eV zu sehen. Im Spektrum der Oberfläche der 10 Å dicken Cu-Zwischenschicht ist neben dem 60 eV-Übergang von Cu auch der 53 eV-Übergang von Co zu sehen. Das scheint auch

<sup>1</sup>Nach den Ergebnissen aus [114] ist bei einer Schichtdicke von 70 Å kein Übergang zu einer hcp-Struktur zu erwarten.

für Cu-Schichtdicken von 19 Å und 28 Å noch der Fall zu sein. Vergleicht man das mit dem Auger-Spektrum einer 9 Å dicken Cu(001)-Schicht auf Co(001) in Abb. 9.1, wo kaum ein Signal von Co zu erkennen ist, liegt die Vermutung nahe, daß die Cu(111)-Zwischenschichten Lückenbereiche aufweisen, in denen die Co(111)-Oberfläche offen liegt. Die Cu-Schicht hat demzufolge eine granulare Beschaffenheit. Beim Wachstum



**Abb. 7.9:** LEED-Bilder der (111)-Oberflächen bei  $E = 100$  eV nach Aufdampfen von a) 50 Å Cu-Puffer bei 400°C und b) 70 Å Co, c) 10 Å Cu, d) wieder 70 Å Co bei RT. e) Auger-Spektren der (111)-Oberflächen a) - d) bei einer Primärenergie von 3 keV.

der zweiten Co-Schicht können über die Lückenbereiche der Zwischenschicht magnetische Brücken entstehen und wären demnach für den hohen Anteil an ferromagnetischer Kopplung in Co/Cu-Übergittern, die eine antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung aufweisen, verantwortlich [116].

Es wurden zwei Co/Cu/Co(111)-Proben mit 19 Å Cu-Zwischenschichtdicke mittels Röntgenstreuung untersucht, wobei die Cu-Pufferschicht einmal bei RT und einmal bei 400°C präpariert wurden. Die nominale Schichtfolge für beide Proben ist

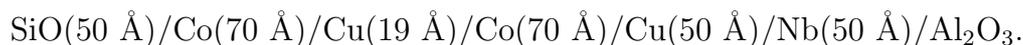
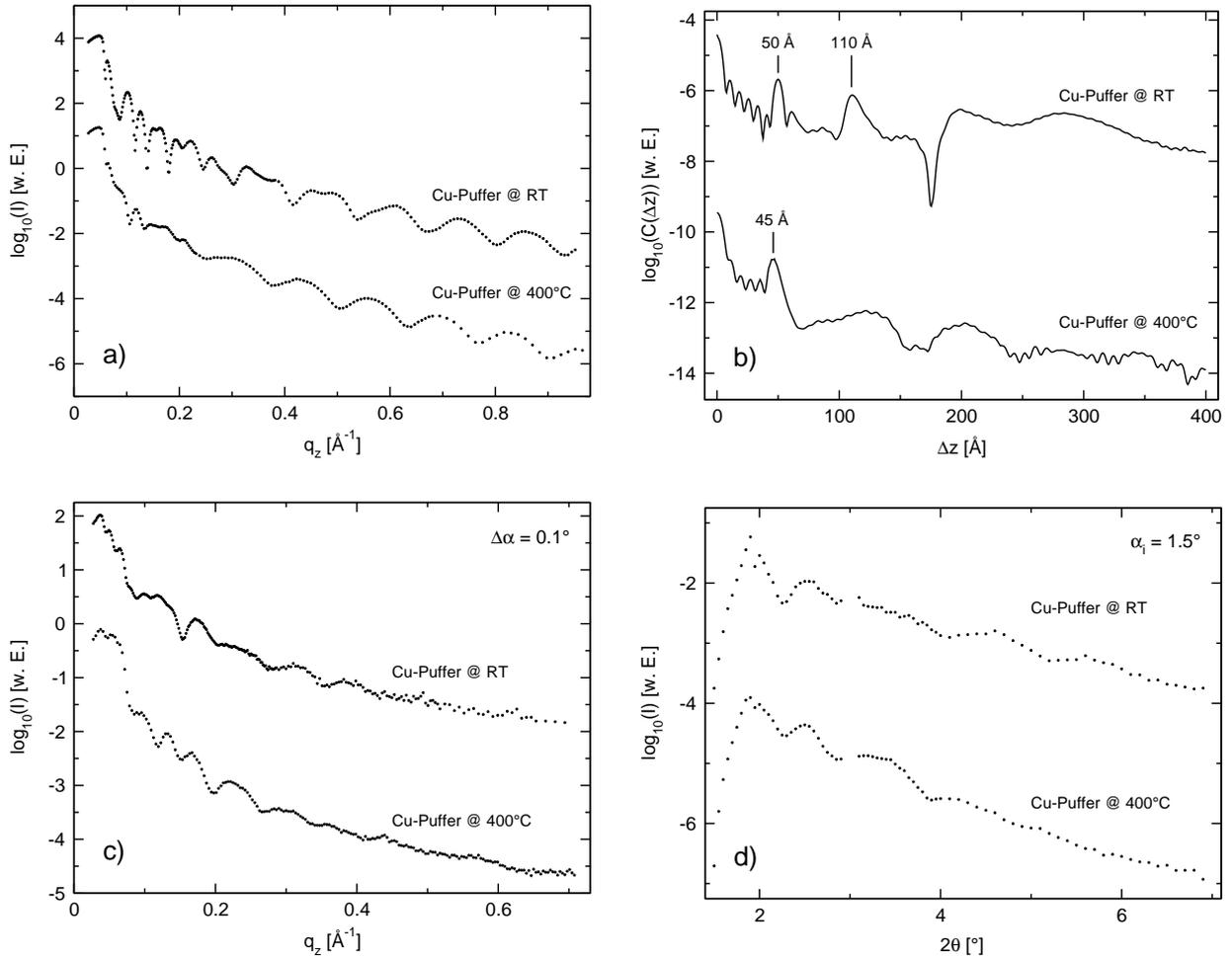


Abb. 7.10 stellt die Daten dar. Es wurde sowohl Reflektivität als auch diffuse Streuung gemessen.

Es stellte sich bei der Auswertung heraus, daß die Reflektivität bei keiner der beiden Proben in einem Schichtmodell analysiert werden konnte. Es wird vermutet, daß Interdiffusion im Pufferschichtsystem und eine granulare Beschaffenheit der Co/Cu/Co-Schichtung zu einem komplizierten Brechungsindexverlauf führt, der durch ein einfaches Schichtmodell nicht richtig beschrieben werden kann.

Aus den Fourierspektren in Abb. 7.10 b) ist für beide Proben ein scharfes Maximum bei ca. 50 Å zu erkennen. Dieses ist der Schutzschicht und den Cu- und Nb-Pufferschichten zuzuordnen, die alle etwa 50 Å dick aufgedampft wurden. Darüberhinaus sind Verteilungen nahe oberhalb 100 Å und 200 Å vorhanden, die relativ breit sind. Im longitudinal



**Abb. 7.10:** Röntgenstreudaten von Co/Cu/Co(111)-Proben mit einer Cu-Zwischenschichtdicke von 19 Å und Cu-Puffern, die bei RT und 400°C aufgedampft wurden. a) Reflektivität, b) Fourierspektrum, c) longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = 0.1^\circ$  und d) Detektor-Scan mit  $\alpha_i = 1.5^\circ$ . Die Kurven sind zur besseren Übersicht versetzt.

diffusen Scan (Abb. 7.10 c)) sind Oszillationen zu erkennen, d. h., es ist eine vertikale Korrelation vorhanden. Die Detektor-Scans sind bei beiden Proben sehr ähnlich. Nach den Daten der diffusen Streuung kann angenommen werden, daß bei beiden Proben vergleichbare Korrelationslängen vorhanden sind.



# Kapitel 8

## Cu(001)-Filme auf Si(001)

In diesem Kapitel werden die Präparation und Röntgenstreuanalyse von einkristallinen Kupferfilmen, die auf ein Si(001)-Substrat gedampft wurden, beschrieben. Der Hauptaspekt ist die Oberflächenmorphologie der gewachsenen Cu-Filme, die als Pufferschicht für nachfolgend aufgedampfte Co/Cu/Co-Schichten dienen, welche Gegenstand von Kap. 9 sind.

Das Material der Pufferschicht kann bei GMR-Systemen eine bedeutende Rolle spielen. In einer der ersten Arbeiten zu Co/Cu-Übergittern auf Si-Substrat von Parkin et al. [128], die auf Cu(50 Å)- und Fe(50 Å)-Puffern gesputtert wurden und eine (111)-Textur aufwiesen, sind bei RT GMR-Werte bis zu 50 % gemessen worden. Ein auf einem Cu-Puffer gewachsenes Co/Cu-Übergitter zeigte eine wesentlich höhere Remanenz als bei einem auf Fe-Puffer gewachsenen, was mit einer Bildung von magnetischen Brücken zwischen den Co-Schichten erklärt werden kann, die zu einer partiellen, antiferromagnetischen Kopplung führt. HREM-Aufnahmen haben dabei gezeigt, daß die Co/Cu-Grenzflächen bei dem auf einem Cu-Puffer hergestellten Übergitter eine größere Rauigkeit besitzen und daß, wie in dieser Arbeit quantitativ untersucht wurde, eine Diffusion von Cu in Si stattfindet.

### 8.1 Präparation der Si(001)-Oberfläche

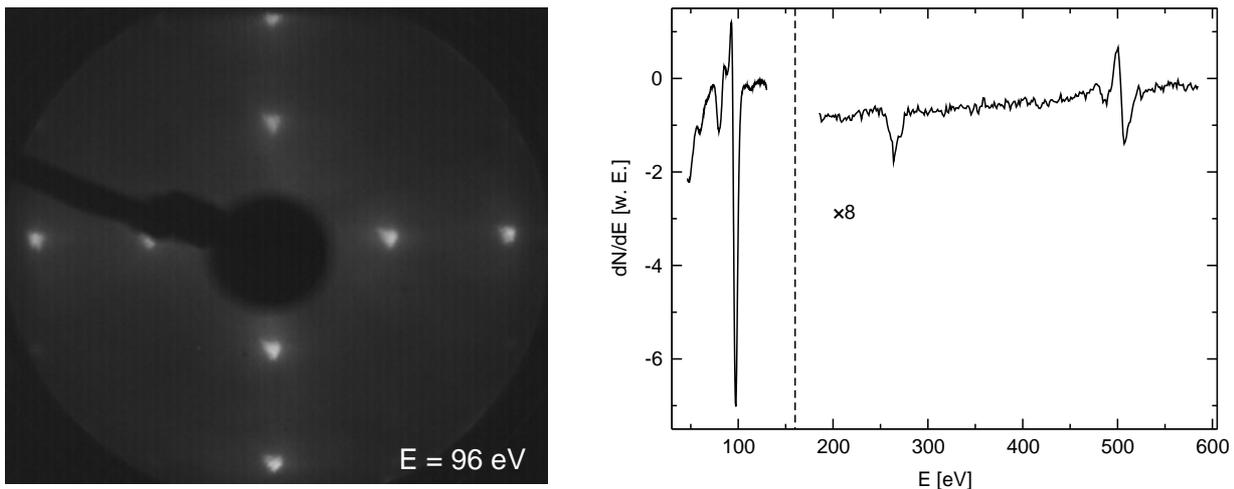
Die für diese Arbeit verwendeten, undotierten Siliziumkristalle wurden mit dem *Float Zone*-Verfahren hergestellt und in  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  große Stücke bei einer Dicke von 0.5 mm gesägt. Die Toleranz für die Orientierung der (001)-Oberfläche ist mit  $1^\circ$  angegeben, typische Werte sind nach Herstellerangaben etwa  $0.5^\circ$ . Die Oberfläche ist poliert und nach der RCA-Methode gereinigt [129].

Silizium liegt in der Diamantstruktur vor. Die kubisch flächenzentrierte Einheitszelle hat eine Gitterkonstante von 5.43 Å mit einer Basis aus 2 Atomen, wobei ein Atom gegenüber dem anderen um  $1/4$  der Raumdiagonale versetzt ist.

Die Siliziumkristalle haben eine Oxidschicht an der Oberfläche, die beim RCA-Reinigungsprozeß entstanden ist. Die typische Oxidschichtdicke liegt bei etwa 1 nm (s.

Kap. 10).

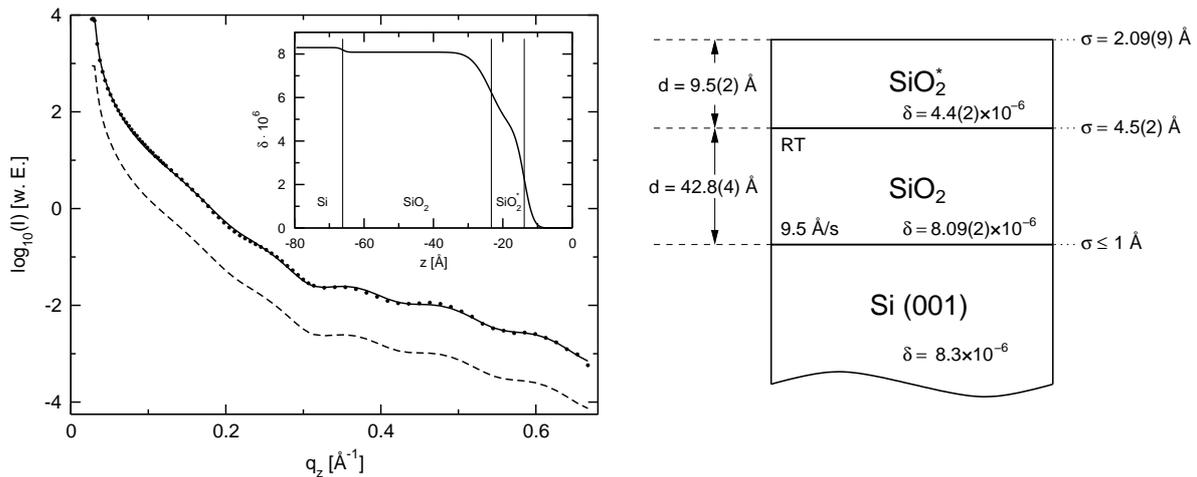
Um ein epitaktisches Aufwachsen von Cu zu ermöglichen, muß das Oxid entfernt werden. Die Methode, die hier angewendet wurde, sowie die nachfolgende Deposition von Kupferfilmen, ist von Chang et. al. beschrieben [130, 131] und benutzt Flußsäure (HF) als Mittel zum naßchemischen Ätzen des Oxids [132, 133, 134]. HF hat eine große Selektivität zu Silizium; es reagiert mit  $\text{SiO}_2$  viel stärker als mit Si. Die gereinigten Si-Kristalle wurden in einem Reinraum für ca. 5 Minuten in 40%-ige Flußsäure getaucht. Bei Zimmertemperatur liegt die  $\text{SiO}_2$ -Ätzrate von 1%-iger HF-Lösung bei 4.5 nm/min [135], s. d. davon ausgegangen werden kann, daß die Oxidschicht mit Sicherheit abgelöst ist. Nach [133] besitzen HF-geätzte Si(001)-Oberflächen im Infrarotbereich ein Oberflächenvibrationsspektrum, das aus einer Vielzahl von Frequenzkomponenten besteht, woraus eine Wasserstoffterminierung der Si-Atome in Form von Siliziummonohydrid, -dihydrid und -trihydrid und eine Rauigkeit auf atomarer Skala geschlossen wurde. Nach dem Ätzbad wurden die Kristalle mit deionisiertem Wasser, welches einen hohen Reinheitsgrad besitzt, gespült und anschließend mit staubfreier Druckluft getrocknet. Danach wurden die Proben in die UHV Apparatur eingeschleust. Abb. 8.1 zeigt das



**Abb. 8.1:** LEED-Bild der Si(001)-Oberfläche nach Ätzen mit Flußsäure bei einer Elektronenenergie von 96 eV, sowie das Auger-Spektrum bei einer Primärelektronenenergie von 3 keV.

LEED-Bild der geätzten Kristalloberfläche bei einer Energie von 96 eV. Es sind nur die (1,0)- und (2,0)-Reflexe zu sehen. Die Substrate befanden sich nach der Ätz- und Reinigungsprozedur einige Minuten an der Luft, bevor sie in die UHV-Kammer eingeschleust wurden. Daher ist die Oberfläche geringfügig mit atmosphärischen Gasmolekülen bedeckt. Das Auger-Spektrum der Oberfläche zeigt neben dem LMM-Übergang von Si bei einer Energie von 92 eV Spuren von Kohlenstoff bei ca. 280 eV und Sauerstoff bei ca. 500 eV. Das Signal der Verunreinigungen ist gegenüber Silizium mit einer um den Faktor 8 größeren Verstärkung gemessen. Man kann deswegen davon ausgehen, daß die Bedeckung der Oberfläche mit  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nur einen kleinen Bruchteil einer Monolage ausmacht.

Um die Oberflächenrauigkeit des geätzten Substrates zu untersuchen, ist die Röntgenreflektivität einer Probe mit gesputtertem  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Si}(001)$  gemessen worden. Die Schicht ist mit einer Depositionsrates von  $9.5 \text{ \AA/s}$  und einer nominalen Dicke von  $47.4 \text{ \AA}$  bei einem Prozeßdruck von  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  aufgesputtert worden. Die Röntgenreflektivität wurde bei einer Energie von  $7705 \text{ eV}$  durchgeführt. In Abb. 8.2 sind die Ergebnisse



**Abb. 8.2:** Reflektivität von  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  mit Brechungsindexverlauf (links) und Schichtschema mit Ergebnissen einer Modellanpassung (rechts). Die vertikalen Linien im Brechungsindexverlauf markieren die Grenzflächenpositionen. Die gestrichelte Kurve zeigt die Reflektivität, die aus dem Brechungsindexprofil folgt, das in 256 Scheiben mit  $0.3 \text{ \AA}$  Dicke und ideal glatten Grenzflächen unterteilt wurde, und ist identisch mit der Reflektivität zweier Schichten mit rauhen Grenzflächen (durchgezogene Kurve). Die Kurve ist zur besseren Übersicht um eine Einheit versetzt.

der Reflektometrieauswertung zu sehen. Ein wesentliches Merkmal ist dabei, daß die Daten nicht durch ein Modell mit nur *einer* Schicht angepaßt werden können, was daran zu erkennen ist, daß zwei Oszillationen zu sehen sind, eine kurze und eine lange. Dem entsprechen zwei Schichtdicken von  $42.8 \text{ \AA}$  ( $\text{SiO}_2$ ) und  $9.5 \text{ \AA}$  ( $\text{SiO}_2^*$ ), wobei die dünnere Schicht eine wesentlich geringere Elektronendichte aufweist. Für beide Schichten ist die Si-O-Stöchiometrie 1:2 angenommen worden. Der notwendige Modellansatz mit zwei Schichten wird darauf zurückgeführt, daß der Brechungsindexverlauf asymmetrisch ist. Durch die Asymmetrie ist es nicht möglich, den Oberflächenbereich durch nur eine breite Gaußsche Grenzfläche zu beschreiben. Daraus läßt sich die Erkenntnis ableiten, daß ein ausgedehnter, asymmetrischer Brechungsindexverlauf durch eine zusätzliche Schicht mit geeigneten Parametern beschrieben werden kann.

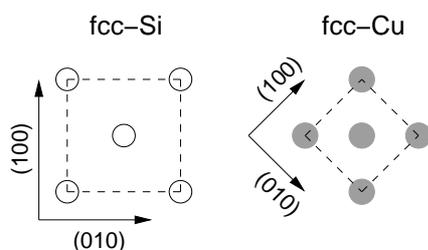
Der Brechungsindexverlauf in Abb. 8.2, der aus den Fitparametern folgt, wurde in 256 Scheiben der Dicke  $0.3 \text{ \AA}$  mit ideal glatten Grenzflächen unterteilt, woraus dann die Reflektivität berechnet wurde (gestrichelte Kurve in Abb. 8.2). Das Ergebnis ist trotz einer Grenzflächenüberlappung praktisch dasselbe, wie bei der Rechnung mit zwei Schichten und rauheitsmodifizierten Fresnel-Koeffizienten.

Die Modellanpassung liefert die Röntgendiffusion  $\delta_{\text{SiO}_2} = 8.09 \cdot 10^{-6}$ , was einer Masendichte von  $2.28 \text{ g/cm}^3$  entspricht. Amorphes  $\text{SiO}_2$  und kristallines  $\alpha\text{-SiO}_2$ , welches bei Standardbedingungen die stabile Kristallmodifikation ist, haben die Dich-

ten  $2.2 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $2.65 \text{ g/cm}^3$  [136]. Daneben existieren metastabile, kristalline Phasen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha$ -Tridymit und  $\alpha$ -Cristobalit, deren Dichten schätzungsweise denen der Hochtemperaturphasen ( $\beta$ -Phasen) von  $2.26 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $2.33 \text{ g/cm}^3$  entsprechen [137]. Der Vergleich mit den  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen ist nur dann sinnvoll, wenn der Film eine vernachlässigbare Leerstellenkonzentration besitzt, worüber hier keine Aussage gemacht werden kann.

Da der Röntgenkontrast zwischen  $\text{SiO}_2$  und Silizium sehr gering ist, konnte die Substratrauhigkeit, die Simulationen zufolge eindeutig im Bereich von 0 bis  $1 \text{ \AA}$  liegt, nicht empfindlich bestimmt werden. Der Wert ist bei  $1 \text{ \AA}$  konstant gehalten worden. Ein höherer Wert bewirkt eine Abweichung im Bereich  $q_z > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  in Form einer Ausschmierung der schnellen Oszillation.

## 8.2 Präparation und Analyse von Cu(001)/Si(001)



**Abb. 8.3:** Epitaxie von Cu(001)/Si(001).

Auf die geätzte Si(001)-Oberfläche wurde bei Zimmertemperatur Cu mit einer Rate von  $0.8 \text{ \AA/s}$  aufgedampft. Cu wächst auf Si(001) in der fcc-Struktur epitaktisch auf, jedoch ist die Einheitszelle von Cu gegenüber der von Si um  $45^\circ$  verdreht, d. h., die [100]-Richtung bei Cu ist parallel zur [110]-Richtung von Si [130], s. Abb. 8.3. Die Ursache für diese Relation ist die Minimierung der Gitterfehlanspassung zwischen Si und Cu. Mit den Gitterkonstanten  $5.43 \text{ \AA}$  bei Si und  $3.61 \text{ \AA}$  bei Cu

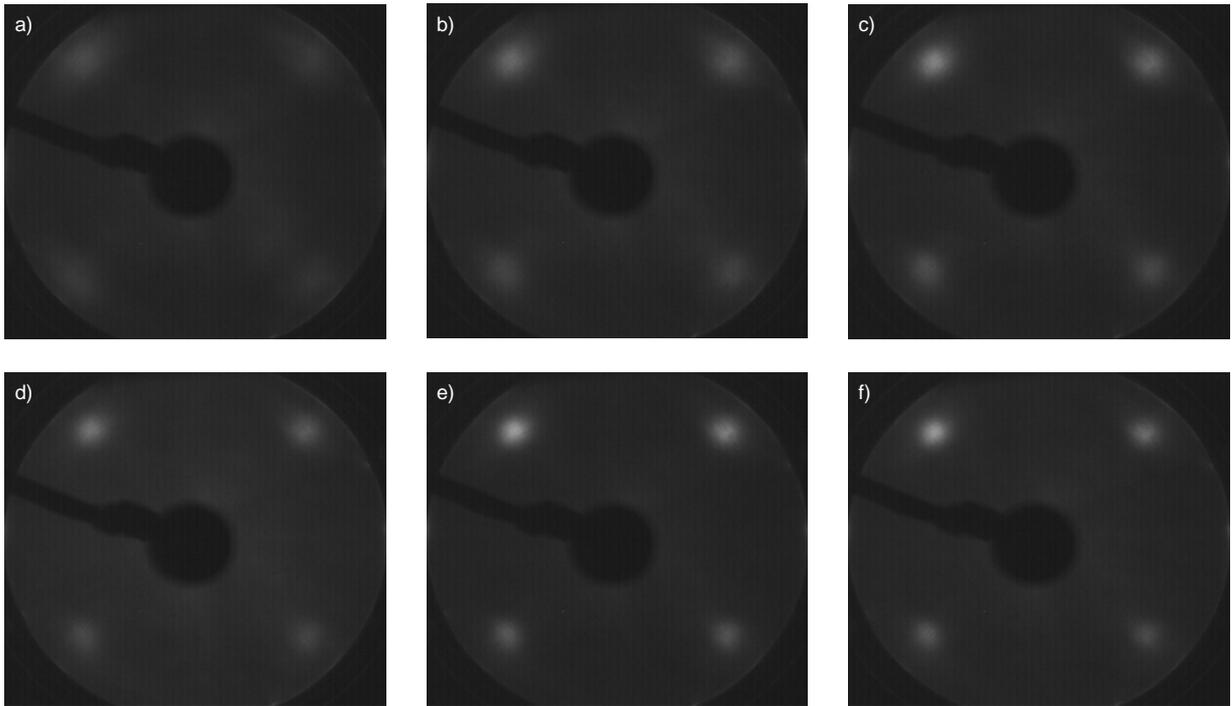
würde sich sonst eine Fehlanpassung von etwa 30% ergeben. Durch die  $45^\circ$ -Rotation wird die Diagonale der Cu-Einheitszelle, die die Länge  $\sqrt{2} \cdot 3.61 \text{ \AA}$  besitzt, mit der Gitterkonstanten von Si vergleichbar, s. d. die Fehlanpassung nur noch 6% beträgt.

Beim initialen Aufwachsen werden Verspannungen im Cu-Gitter induziert, die sich mit zunehmender Schichtdicke allmählich abbauen [138, 139].

Der Effekt der Gitterverspannungen auf die Oberflächenkristallqualität kann anhand von LEED-Bildern, die bei Schichtdicken im Bereich von  $250 \text{ \AA}$  bis  $2000 \text{ \AA}$  bei einer Energie von  $70 \text{ eV}$  aufgenommen wurden, beobachtet werden, s. Abb. 8.4. Die (1,0)-Reflexe<sup>1</sup> sind breit und diffus und werden mit zunehmender Schichtdicke schärfer und intensiver. Die Kristallqualität nimmt den LEED-Bildern zufolge auch für Schichtdicken oberhalb von  $1000 \text{ \AA}$  zu. Zur Herstellung von Co/Cu/Co-Schichten möglichst guter Kristallqualität wurde der Cu-Puffer mit einer Dicke von  $2000 \text{ \AA}$  präpariert, s. Kap. 9.

Um die Entwicklung der Oberflächenmorphologie mit der Dicke der Cu-Schicht zu studieren, wurden Proben mit Kupferschichtdicken von  $250 \text{ \AA}$ ,  $500 \text{ \AA}$  und  $2000 \text{ \AA}$  hergestellt und mit einer  $40$  bis  $50 \text{ \AA}$  dicken SiO-Schutzschicht abgedeckt. Diese Proben werden im Folgenden mit C250, C500 und C2000 bezeichnet.

<sup>1</sup>Durch Vergleich von Abb. 8.4 mit Abb. 8.1 ist die  $45^\circ$ -Rotation der Cu(001)-Oberfläche gegenüber der Si(001)-Oberfläche zu erkennen.



**Abb. 8.4:** LEED-Bilder der Cu-Oberfläche nach Aufdampfen von a) 250 Å, b) 500 Å, c) 750 Å, d) 1000 Å, e) 1500 Å und f) 2000 Å Cu bei  $E = 70$  eV.

Für die Röntgenstreuung an Cu-Schichten auf Si ist zu berücksichtigen, daß an der Grenzfläche zwischen Kupfer und Silizium Diffusion stattfindet. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß Kupferatome in Silizium eindiffundieren und sich auf interstitiellen Gitterplätzen aufhalten [140, 141]. In [142] wird von einer Diffusionszone zwischen epitaktisch gewachsenem Cu und Si berichtet, die TEM-Untersuchungen zufolge eine Ausdehnung von etwa 150 Å besitzt.

Die Deposition von Cu auf Si-Substrat ist industriell sehr bedeutend, da Kupfer eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzt und Si in der Halbleitertechnologie eine hohe Bedeutung hat. Daher sind Diffusionsbarrieren zwischen Kupfer und Silizium, wie z. B. Chrom, von besonderem Interesse [143, 144].

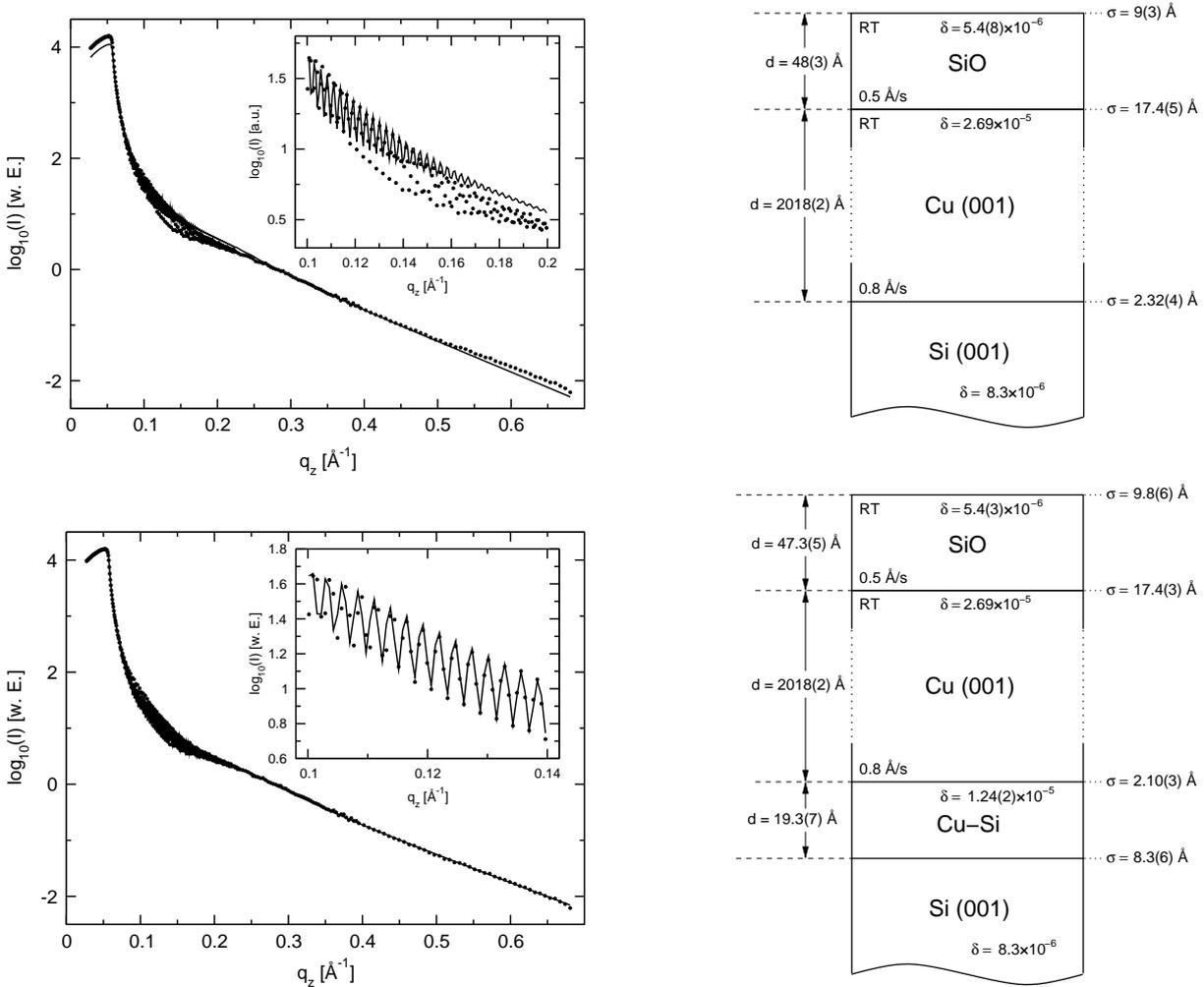
Die Beschaffenheit der Diffusionszone zwischen Cu und Si kann anhand von Probe C2000 sehr empfindlich untersucht werden.

### 8.2.1 Probe C2000

Probe C2000 besteht aus einer ca. 2000 Å dicken, einkristallinen Kupferschicht auf Si(001), die mit SiO abgedeckt ist. Die Röntgenstreuungsmessungen wurden bei einer Röntgenenergie von 7705 eV durchgeführt. Neben Messungen bei kleinen Winkeln wurden auch Gitterbeugungsreflexe von Cu und Si gemessen, um die Kristallqualität und eventuelle Gitterfehlordnungen zu untersuchen.

## 8.2.1.1 Reflektivität und diffuse Streuung bei kleinen Winkeln

Die Annahme einer symmetrischen, Gaußschen Grenzfläche zwischen Cu und Si führt bei der Analyse der Reflektometriedaten zu keinem akzeptablen Ergebnis, da auch im Falle der besten Approximation der Theoriekurve an die Daten z. T. noch große, charakteristische Diskrepanzen vorhanden sind. In Abb. 8.5 oben ist ein Intensitätsun-



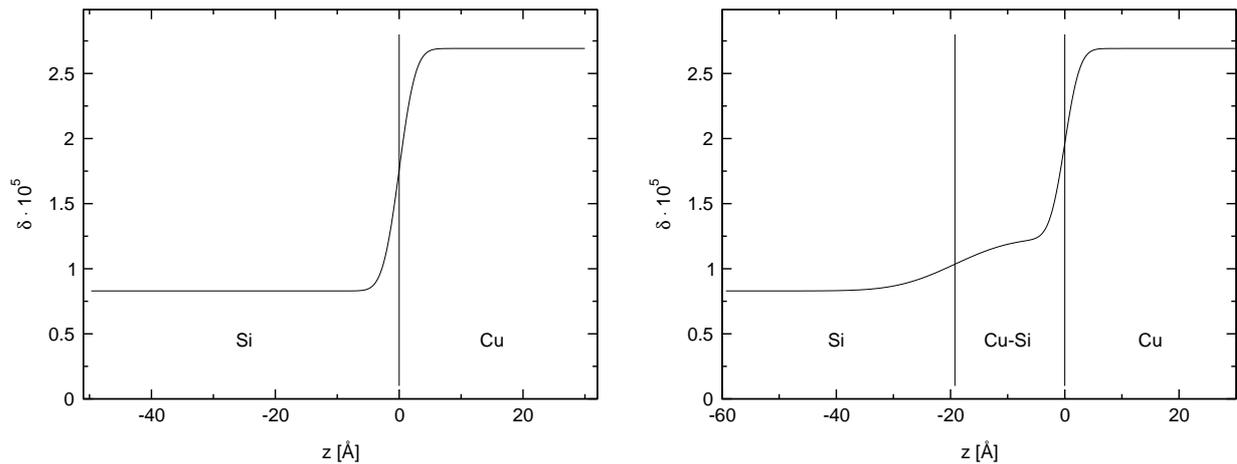
**Abb. 8.5:** Reflektivität und Schichtschema von Cu/Si unter der Annahme einer symmetrischen Cu/Si-Grenzfläche (oben) und unter der Annahme einer Cu-Si-Diffusionsschicht (unten).

terschied im Bereich der Totalreflexion zu sehen, der durch keine Wahl der Parameter ausgeglichen werden kann, es sei denn, man setzt  $\delta_{Si}$  auf einen Wert von etwa  $1.2 \cdot 10^{-5}$ , was unphysikalisch wäre. Im Bereich  $q_z \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  ist die Abweichung ebenfalls groß. Der RMS-Parameter der Cu/Si-Grenzfläche ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ) ließe darüberhinaus nicht auf eine starke Diffusion von Cu in Si schließen. Diese Merkmale wurden bei allen Proben mit Cu auf Si festgestellt, auch bei den darauf aufbauenden Co/Cu/Co-Schichtproben, s. Kap. 9.

Die Lösung dieses Problems besteht darin, das Schichtmodell zu erweitern, indem unterhalb von Cu eine Schicht aus Kupfersilizid (Cu-Si) angenommen wird, die eine Dif-

fusionszone darstellt.

Die Ergebnisse der erweiterten Modellauswertung sind in Abb. 8.5 unten zu sehen und beschreiben die Daten außerordentlich gut. Die Dicke der Cu-Si-Schicht ergibt sich zu etwa 20 Å, der RMS-Parameter der unteren Grenzfläche zu 8 Å. Das aus den Parametern berechnete Brechungsindexprofil in Abb. 8.6 rechts zeigt, wie die Cu-Atome in Si eindiffundiert sind : der Verlauf hat mit Ausnahme des schulterförmigen Bereiches



**Abb. 8.6:** Brechungsindexprofil bei Annahme einer symmetrischen Grenzfläche (links) und bei Annahme einer ausgeprägten Cu-Si-Diffusionsschicht (rechts).

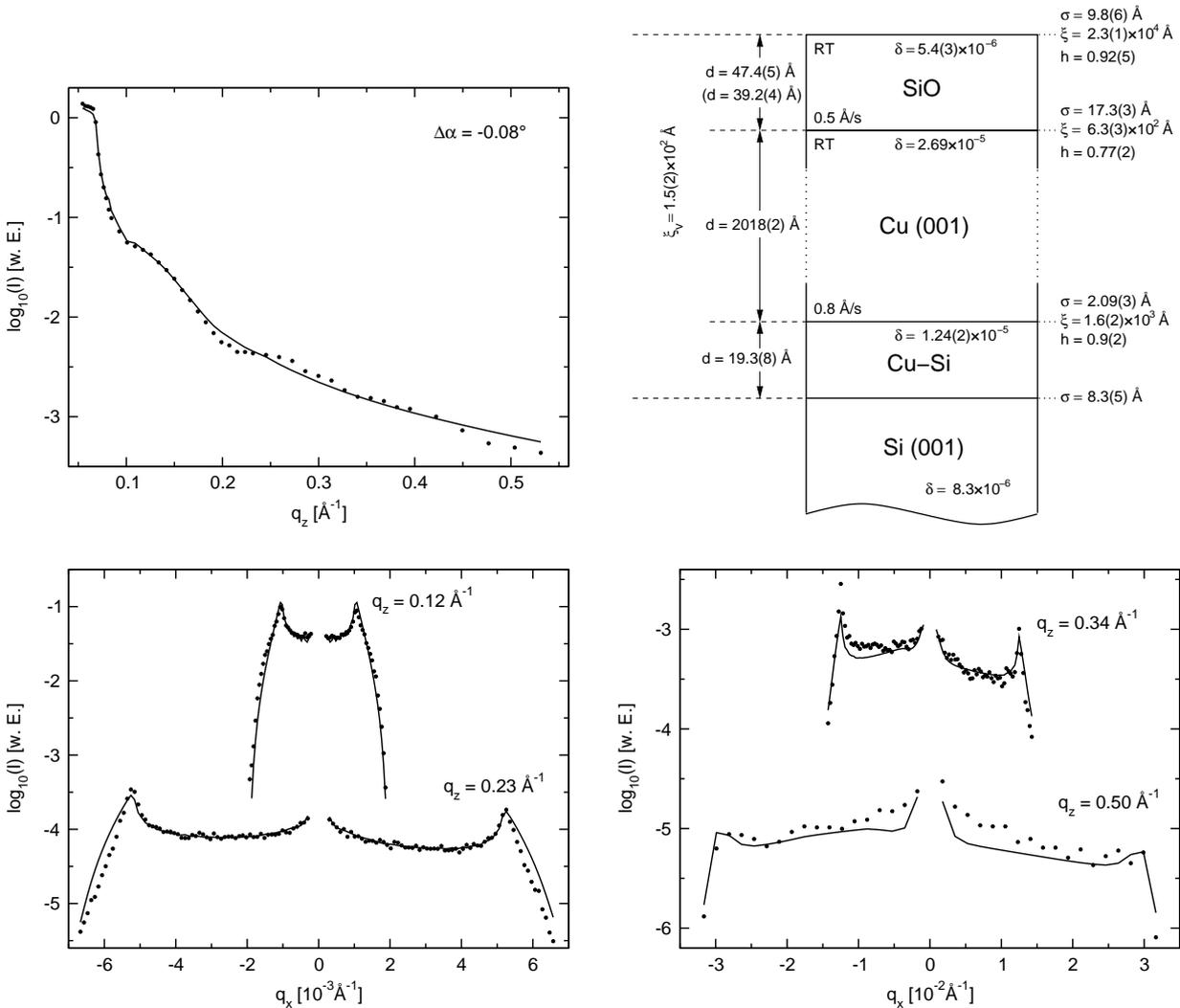
dirket unterhalb der Cu/Cu-Si-Grenzfläche ein grobe Ähnlichkeit mit einer Exponentialform<sup>2</sup>.

Die Schichtdicke von Cu konnte anhand der schnellen Oszillationen im  $q_z$ -Bereich von 0.1 bis 0.2 Å<sup>-1</sup> empfindlich bestimmt werden und stimmt mit dem mit der Quarzwaage ermittelten Wert gut überein. Die Röntgendiffraktion von Cu ist nach der Festkörperdichte berechnet und konstant gehalten worden. Die Rauigkeit der Cu-Filmoberfläche ist mit etwa 17 Å recht groß; die Ursache hierfür kann durch die Analyse der diffusen Streuung sowie der Untersuchung der Proben C250 und C500 verstanden werden.

Von besonderem Interesse ist die laterale Struktur der Rauigkeit, insbesondere die der Kupferoberfläche. Dazu wurde diffuse Streuung an der Probe C2000 gemessen, Rocking-Scans bei  $2\theta = 1.8^\circ, 3.4^\circ, 5.0^\circ$  und  $7.4^\circ$  sowie ein longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$ . Bei der Auswertung ist die Cu-Si-Diffusionsschicht zu berücksichtigen. Im Hinblick auf diffuse Streuung stellt das ein Problem dar. Verglichen mit der geringen Rauigkeit einer Si(001)-Oberfläche ist die Diffusionsschicht weit ausgedehnt. Aufgrund ihrer Größe kann daher angenommen werden, daß sie abgesehen von Fluktuationen *keine* laterale Struktur hat und damit das Störpotential, das die diffuse Streuung erzeugt, vernachlässigbar ist. Daher ist die Annahme gerechtfertigt, daß von ihr praktisch keine diffuse Streuung bei kleinen Winkeln ausgeht. Es ist dann formal korrekt, die Cu-Si-Diffusionsschicht bei der Behandlung der diffusen Streuung

<sup>2</sup>Eine Modellierung mit zwei Cu-Si-Schichten, die mehr Freiheitsgrade besitzt, ergab jedoch keine weitere Annäherung an eine Exponentialform, sondern führte auf eine eher noch mehr ausgeprägte Schulterform mit ansonsten vergleichbaren Modellparametern.

als Substrat aufzufassen. Der RMS-Parameter der Cu/Cu-Si-Grenzfläche ist dabei als Rauigkeitsparameter angenommen worden. Desweiteren sind bis auf die Dicke der Deckschicht alle Parameter der Reflektivität für die Auswertung der diffusen Streuung konstant gehalten worden. Alle Meßdaten zur diffusen Streuung mit Ausnahme des



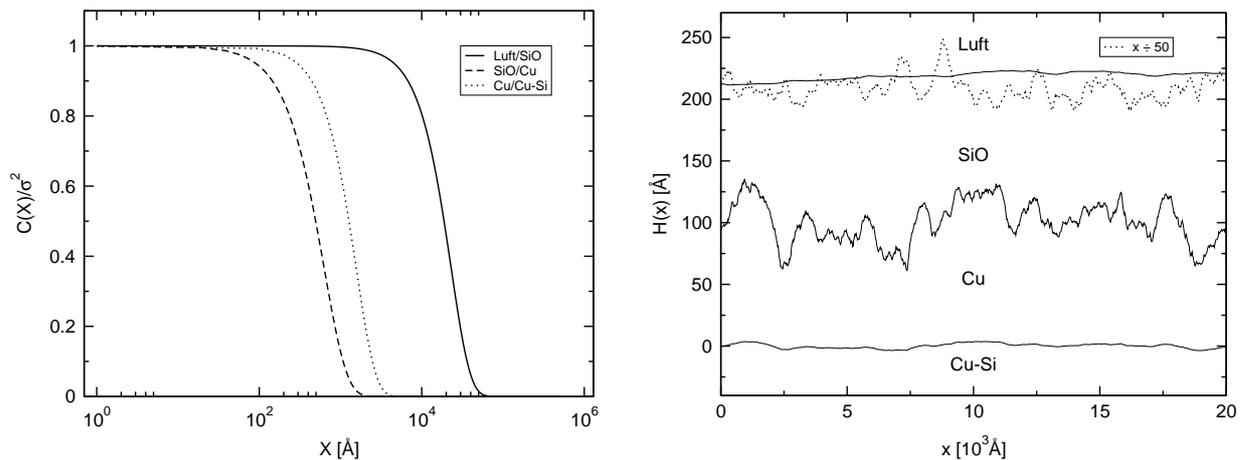
**Abb. 8.7:** Longitudinal diffuser Scan von Probe C2000 bei einem Winkelversatz  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$  und kompletter Parametersatz im Schichtschema sowie Rocking-Scans von Probe C2000 bei Streuwinkeln von  $1.8^\circ$ ,  $3.4^\circ$ ,  $5.0^\circ$  und  $7.4^\circ$  bzw.  $q_z$ -Werten von  $0.12 \text{\AA}^{-1}$ ,  $0.23 \text{\AA}^{-1}$ ,  $0.34 \text{\AA}^{-1}$  und  $0.5 \text{\AA}^{-1}$ . Für die Dicke der Deckschicht ergeben sich aus der Reflektivität und der diffusen Streuung verschiedene Werte.

Rocking-Scans bei  $2\theta = 7.4^\circ$  wurden simultan gefittet.

Aus dem longitudinal diffusen Scan in Abb. 8.7 ist im Gegensatz zur Reflektivität in Abb. 8.5 eine Oszillation zu beobachten, die auf eine Dicke der Schutzschicht von  $\approx 40 \text{\AA}$  hindeutet. Die Schichtdicke ist bei der Auswertung der diffusen Streuung als freier Parameter behandelt worden.

Die vertikale Korrelation der SiO-Grenzflächen ist mit  $\xi_v \sim 150 \text{\AA}$  größer als die Schichtdicke, unterscheidet sich vom Fall perfekter Korrelation ( $\xi_v = \infty$ ) jedoch deutlich. Die

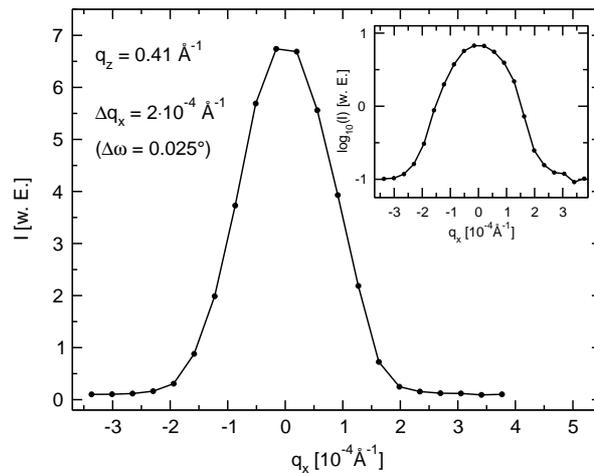
Rocking-Scans in Abb. 8.7 zeigen eine gute Anpassung, nur im dynamischen Bereich und an der „linken Schulter“ des Scans bei  $q_z = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  sowie beim Rocking-Scan mit  $q_z = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , die bei dem Fit ausgespart wurden, zeigen sich leichte Abweichungen. Die lateralen Korrelationslängen sind sehr unterschiedlich. Bei der SiO-Oberfläche liegt der Wert mit  $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ \AA}$  um Größenordnungen höher als bei der Cu- und Cu-Si-Oberfläche mit ca.  $600 \text{ \AA}$  bzw.  $1600 \text{ \AA}$ . Aufgrund der großen Rauigkeit der Cu-Oberfläche kann



**Abb. 8.8:** Normierte, laterale Korrelationsfunktionen (links) und repräsentativer Grenzflächenhöhenverlauf bei Probe C2000 (rechts). Die gepunktete Linie stellt den Höhenverlauf der SiO-Oberfläche auf einer lateralen Längenskala von  $10^6 \text{ \AA}$  dar. Die Grenzflächenabstände sind der Übersichtlichkeit halber willkürlich gewählt und entsprechen nicht den Schichtdicken.

davon ausgegangen werden, daß die Morphologie aus dreidimensionalen Inseln besteht. Die lateralen Korrelationsfunktionen und repräsentativen Grenzflächenhöhenverläufe, die aus den Fitparametern durch eine Fouriersynthese berechnet wurden, sind in Abb. 8.8 dargestellt. Die Kontur der Cu-Oberfläche deutet auf die dreidimensionale Inselmorphologie hin, während die SiO-Filmoberfläche lokal glatt erscheint. Die gepunktete Linie stellt die SiO-Filmoberfläche auf einer 50-fach lateral gestauchten Skala dar, auf der die Rauigkeit deutlich zu sehen ist. Ausgehend von diesem Höhenverlauf kann vermutet werden, daß es sich dabei um Rauigkeit handelt, die von den Korngrenzen der Cu-Schicht herrührt. Die laterale Korrelationslänge der SiO-Oberfläche kann in diesem Zusammenhang als ein Maß für die Größenordnung der Kristallkörner angesehen werden.

In den LEED-Bildern in Abb. 8.4 sind breite Beugungsreflexe der Cu-Oberfläche zu erkennen, d. h., die Kristallqualität ist mäßig. Der spekuläre Röntgenreflex bei kleinen Winkeln ist hingegen sehr schmal, wie in Abb. 8.9 für  $2\theta = 6^\circ$  bzw.  $q_z = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$  zu sehen ist. Der Reflex hat eine Halbwertsbreite von  $\Delta q_x = 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ , was einer Breite des  $\omega$ -Drehwinkels von  $0.025^\circ$  entspricht. Dieser recht kleine Wert wird nicht durch die Cu-Kristallqualität beeinflusst, sondern ist durch eine geringe Mosaizität des Substratkristalles auf mesoskopischer Längenskala bestimmt. Dabei ist die Winkeldispersion des einfallenden Röntgenstrahls zu beachten, die eine Verbreiterung des Reflexes bewirkt.

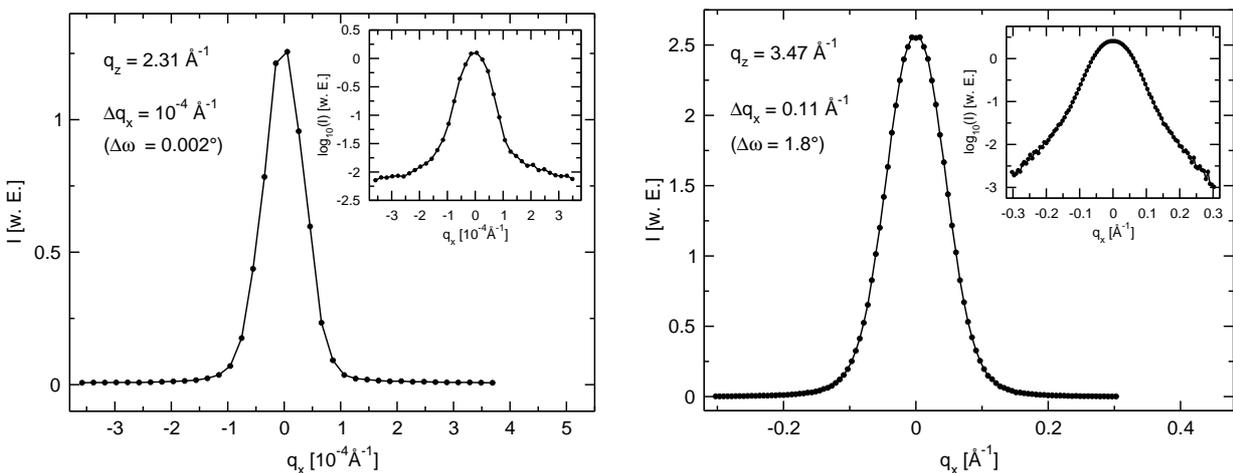


**Abb. 8.9:** Profil des spekulären Reflexes bei  $2\theta = 6^\circ$  bzw.  $q_z = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Einsatz zeigt das Profil in logarithmischer Darstellung, bei der der Übergang in den diffusen Bereich deutlich wird.

### 8.2.1.2 Reflektivität im Bereich von Braggreflexen

Zur Untersuchung der Kristallqualität wurden die Bereiche um die (002)-Braggreflexe von Cu und Si vermessen. Da sowohl das Si-Substrat, als auch die Cu-Pufferschicht in der fcc-Gitterstruktur vorliegen, sind die (001)-Reflexe ausgelöscht, so daß (002) die niedrigste beobachtbare Beugungsordnung ist.

Den Transversalscans durch die (002)-Reflexe in Abb. 8.10 von Si und Cu ist zu entnehmen, daß die Halbwertsbreite des Reflexes von Cu mit  $1.8^\circ$  drei Größenordnungen

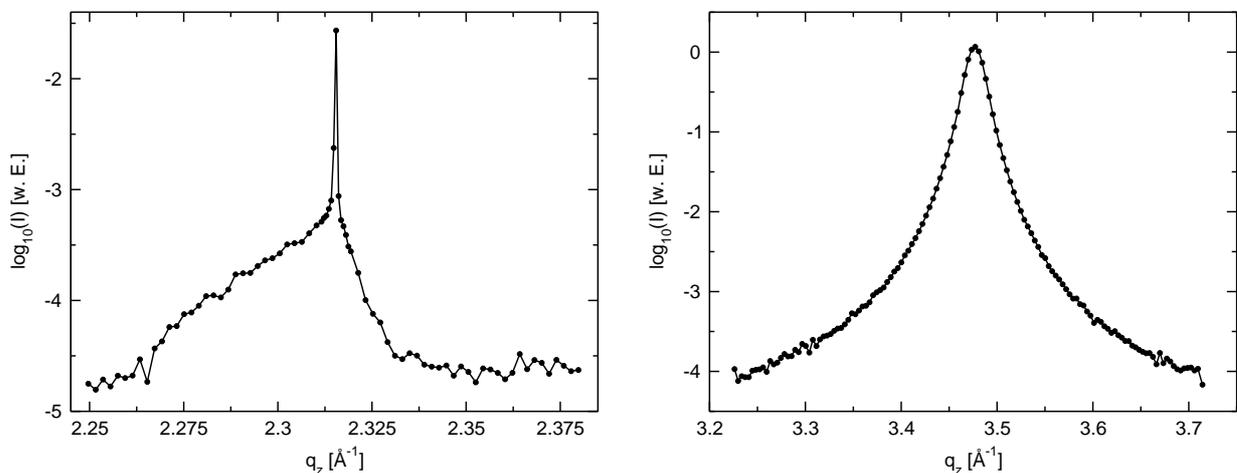


**Abb. 8.10:** Rocking-Scans durch die (002)-Reflexe von Si bei  $2\theta = 34.48^\circ$  bzw.  $q_z = 2.315 \text{ \AA}^{-1}$  (links) und Cu bei  $2\theta = 52.8^\circ$  bzw.  $q_z = 3.47 \text{ \AA}^{-1}$  (rechts). Die Einsätze stellen die Daten logarithmisch dar.

gen über der von Si ( $0.002^\circ$ ) liegt. Die Kristallmosaizität der Cu-Schicht ist daher recht groß. Im Vergleich dazu besitzen Cu-Einkristalle Mosaizitäten, die stark von der Herstellungsqualität abhängen. Eine Mosaikwinkelbreite von  $0.005^\circ$  und eine RMS-Oberflächenrauhigkeit von weniger als  $0.5 \text{ \AA}$  bei einem präparierten Cu(001)-Einkristall

werden z. B. in [90] berichtet und sind damit vergleichbar mit einem Si(001)-Kristall. Die große Mosaizität der Cu-Schicht ist wahrscheinlich auf die Heteroepitaxie bzw. die damit einhergehende Gitterverspannung zurückzuführen. Darüberhinaus kann die Gitterkonstante in grenzflächennahen Bereichen von der im Volumen abweichen, wie z. B. durch Gitterrelaxation an einer Oberfläche. Die Gitterkonstante kann in solchen Bereichen eine Verteilung aufweisen, was in geeigneter Weise durch Messung der Weitwinkelreflektivität durch den Braggreflex hindurch bestimmt werden kann.

Die Reflektivität am (002)-Reflex von Cu ist symmetrisch und breit verteilt, d. h., die Braggbedingung ist „unscharf“ bzw. der Gitterparameter entsprechend breit verteilt. Die spekuläre Intensität am (002)-Reflex von Si zeigt zwei Komponenten, einen sehr schmalen Beugungsreflex und eine breite, asymmetrische Intensitätsverteilung, s. Abb. 8.11. Der schmale Reflex ist durch die Volumenstreuung verursacht, die breite Vertei-



**Abb. 8.11:** Weitwinkelreflektivität von Probe C2000. Die Braggscans verlaufen durch die (002)-Reflexe von Si (links) und von Cu (rechts).

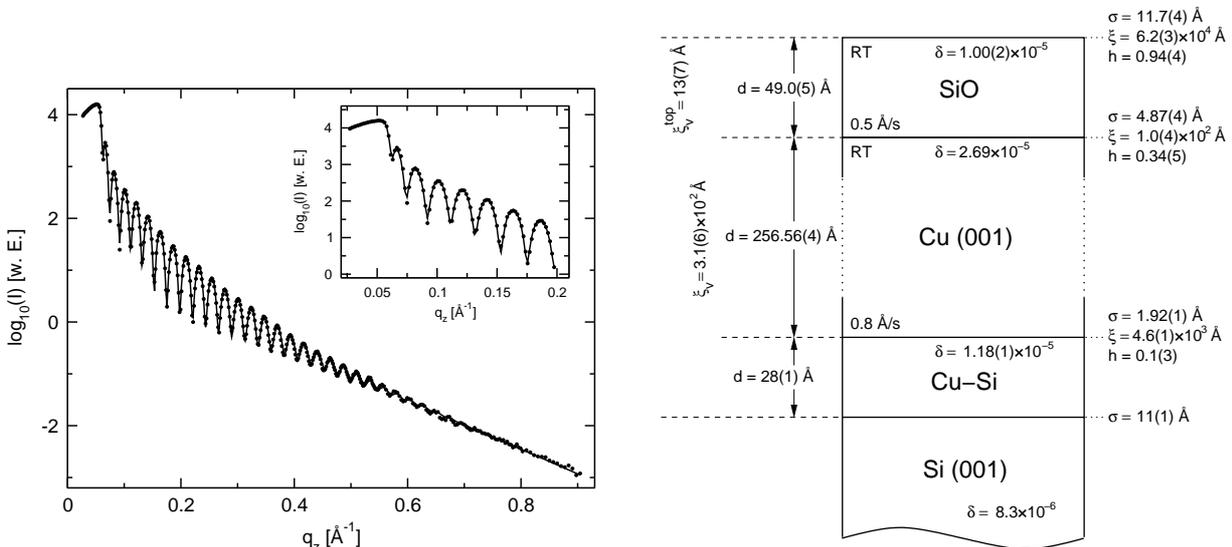
lung, deren Schwerpunkt bei  $q_z \approx 2.3 \text{ \AA}^{-1}$  liegt, wird auf die Diffusion von Cu in Si zurückgeführt. Die Cu-Atome nehmen dabei interstitielle Gitterplätze ein und verzerren dadurch das Si-Gitter, was mit einer Änderung der Gitterkonstanten einhergeht. Dabei ist es zum Einen denkbar, daß ein Bereich existiert, in dem die Gitterkonstante einen näherungsweise einheitlichen Wert besitzt und einen breiten Braggreflex verursacht, zum Anderen könnte es sich dabei um diffuse Fehlordnungsstreuung handeln, die durch statisch verteilte Defekte (Cu-Atome) verursacht wird [145].

### 8.2.2 Proben C250 und C500

Bei den Proben C250 und C500 ist unter der Kontrolle der Quarzwaage eine Cu-Schichtdicke von 250  $\text{\AA}$  bzw. 500  $\text{\AA}$  präpariert worden. Es wurden, wie bei Probe C2000, Messungen zur Reflektivität und diffusen Streuung durchgeführt. Aus der separaten Analyse der Reflektivität wurden dabei Schichtdicken und Rauigkeiten ermittelt, diese als feste Parameter bei der Auswertung der diffusen Streuung verwendet, aus der die lateralen/vertikalen Korrelationslängen und Rauigkeitsexponenten bestimmt

wurden.

In Abb. 8.12 ist die Reflektivität mit der Fitkurve von Probe C250 sowie das Schichtschema mit sämtlichen Parametern zu sehen. Die Parameter der Cu-Si-Schicht sind



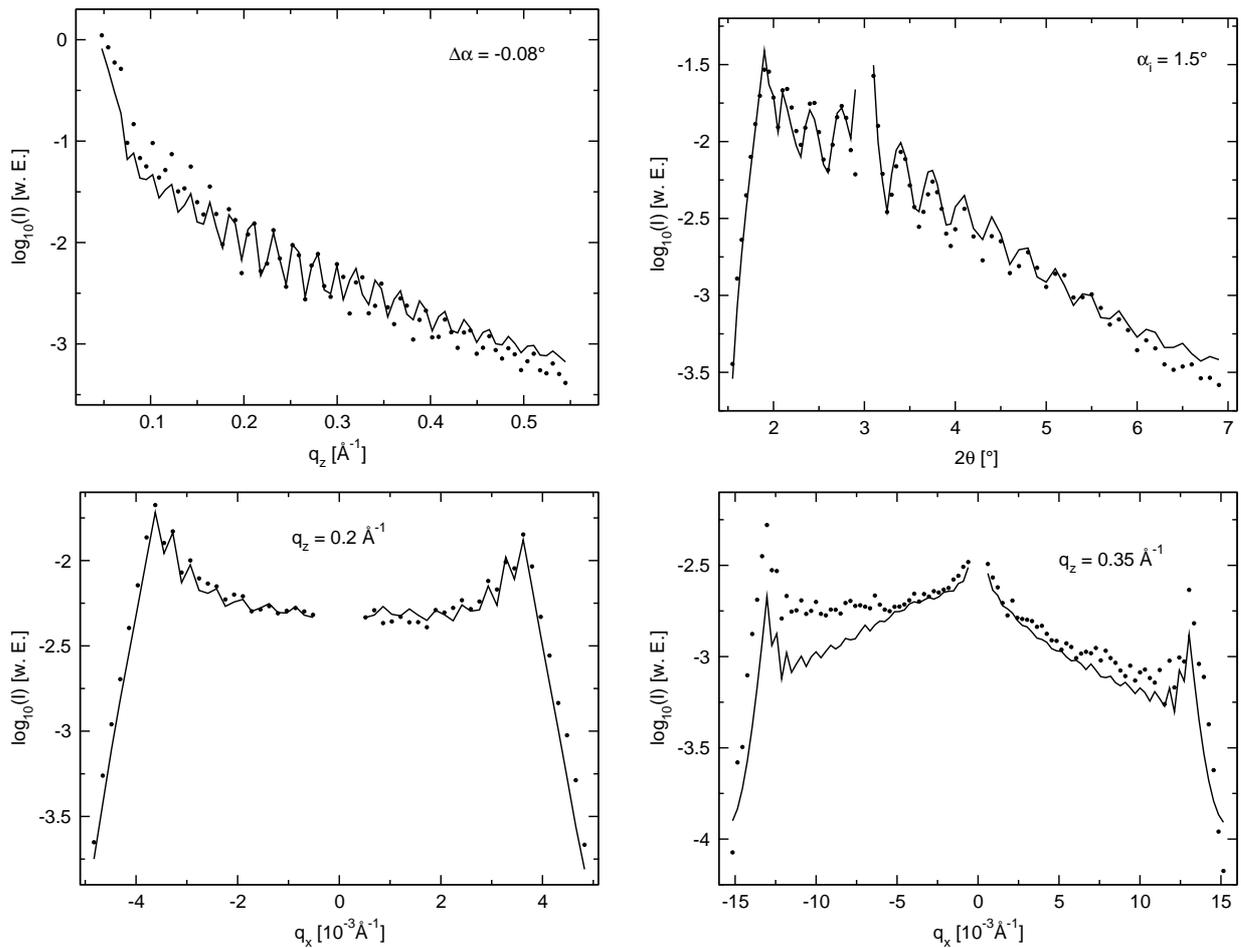
**Abb. 8.12:** Reflektivität von Probe C250 und Schichtschema mit Fitparametern.

vergleichbar mit denen von Probe C2000. Die Rauigkeit der Cu-Oberfläche ist wesentlich geringer als bei dem 2000  $\text{\AA}$  dicken Cu-Puffer, die aus dem Fit der diffusen Streuung folgende, laterale Korrelationslänge ist ebenfalls deutlich kleiner, was darauf hindeutet, daß sich die Wachstumskinetik in einem dynamischen Bereich befindet.

Die diffuse Streuung wurde anhand eines Simultanfits eines longitudinal diffusen Scans mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$ , eines Detektor-Scans bei einem Einfallswinkel  $\alpha_i = 1.5^\circ$  und zweier Rocking-Scans bei  $q_z = 0.2 \text{\AA}^{-1}$  und  $q_z = 0.35 \text{\AA}^{-1}$  ausgewertet. Vom Rocking-Scan bei  $q_z = 0.35 \text{\AA}^{-1}$  wurde nur der Bereich kleiner  $q_x$  gefittet.

Zahlreiche Simulationen haben gezeigt, daß die diffuse Streuung nicht durch *eine einheitliche*, vertikale Korrelationslänge beschrieben werden kann<sup>3</sup>, was an den unterschiedlichen Wachstumseigenschaften von Cu und SiO liegt. Das Konzept der vertikalen Korrelation ist daher erweitert worden, indem die vertikale Korrelation zwischen der SiO-Filmoberfläche und den übrigen Grenzflächen durch eine zweite Korrelationslänge  $\xi_v^{top}$  beschrieben wird, d. h.,  $\xi_v^{top}$  bezieht sich auf die Grenzflächenpaare Luft/SiO-SiO/Cu und Luft/SiO-Cu/Cu-Si, während  $\xi_v$  sich auf SiO/Cu-Cu/Cu-Si bezieht. Abb. 8.13 zeigt die Daten und Fitkurven der erweiterten Modellauswertung. Einige charakteristische Bereiche, wie z. B. im longitudinal diffusen Scan bei kleinen  $q_z$  und die linke Schulter des Rocking-Scans bei  $q_z = 0.35 \text{\AA}^{-1}$  zeigen Abweichungen, insgesamt ist der Fit recht gut. Die Oszillationen im longitudinal diffusen Scan weisen darauf hin, daß die Grenzflächen SiO/Cu und Cu/Cu-Si vertikal korreliert sind.

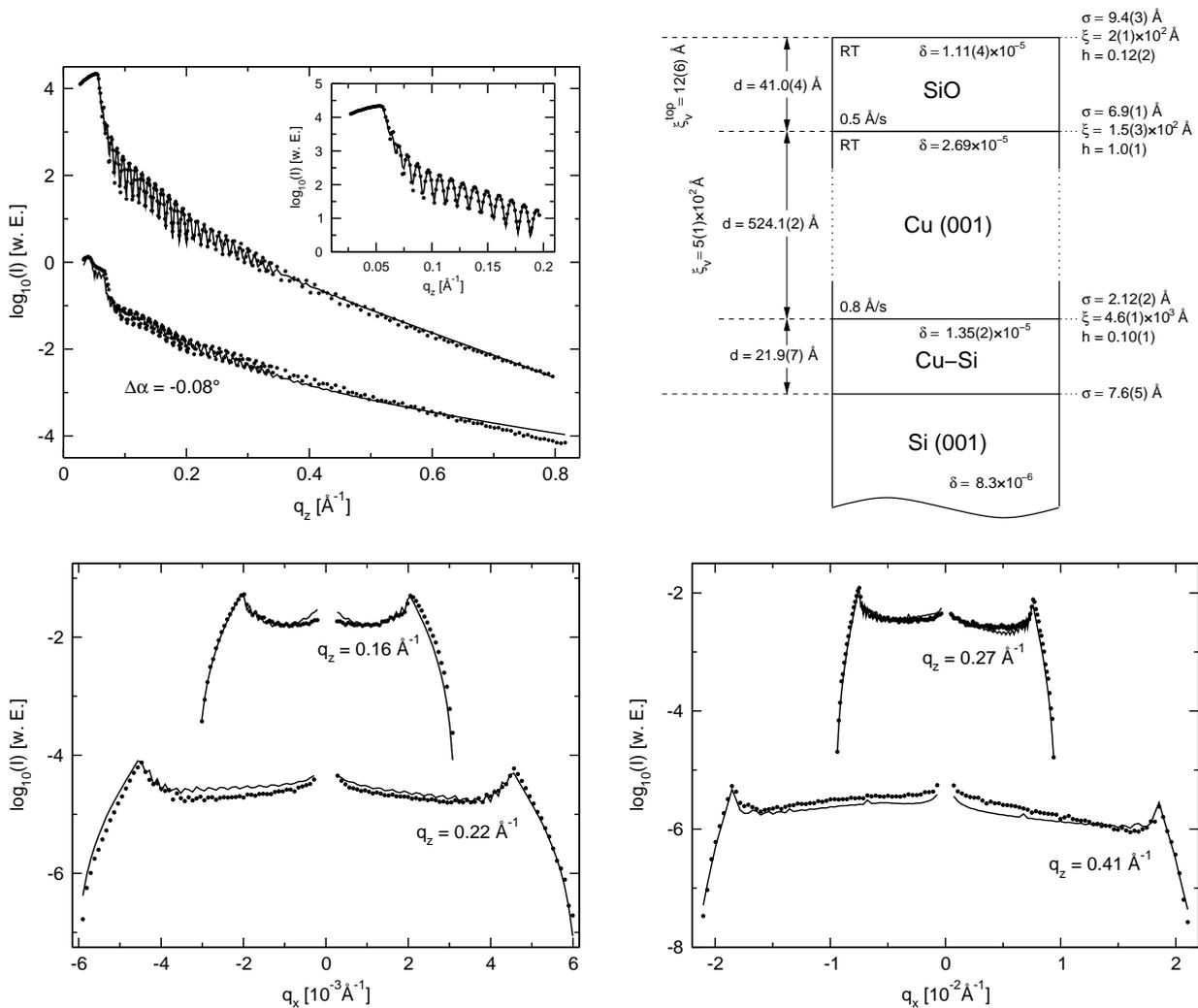
<sup>3</sup>Bei Probe C2000 ist die Annahme einer einheitlichen, vertikalen Korrelationslänge ausreichend, da sich effektiv nur für die Grenzflächen der SiO-Schicht eine partielle Korrelation ergibt.



**Abb. 8.13:** Diffuse Streuung von Probe C250 : Longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$ , Detektor-Scan mit  $\alpha_i = 1.5^\circ$  und Rocking-Scans bei  $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ .

Probe C500 ist mit der gleichen Modellerweiterung für die vertikale Korrelation ausgewertet worden. Die Reflektivitätsdaten werden durch den Fit gut beschrieben, s. Abb. 8.14. Die Cu-Si-Diffusionsschicht hat vergleichbare Parameter wie die Proben C250 und C2000. Die Rauigkeit der Cu-Oberfläche sowie deren Korrelationslänge sind gegenüber der Probe C250 erhöht.

Die diffuse Streuung mit den Fitkurven ist in Abb. 8.14 dargestellt. Die Auswertung weist systematische Probleme auf, die an einer numerischen Parameterkorrelation zwischen den Rauigkeitsexponenten und den lateralen Korrelationslängen liegen. Letztere beeinflussen den Fit mit größerer Empfindlichkeit, s. d. die Rauigkeitsexponenten z. T. gegen die Randwerte 0 und 1 laufen. Aus diesem Grund sind die Werte der Rauigkeitsexponenten beim Fit auf den Bereich zwischen 0.1 und 1 eingeschränkt worden.



**Abb. 8.14:** Röntgenstreuung von Probe C500. Oben : Reflektivität und longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$  (im Einsatz ist die Reflektivität im Bereich kleiner  $q_z$  dargestellt) und Schichtschema mit Fitparametern. Unten : Rocking-Scans bei  $q_z = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.22 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 8.2.3 Aufräumen der Cu(001)-Oberfläche

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die morphologischen Parameter der Cu-Oberfläche mit der Schichtdicke skalieren (s. Tab. 8.1). Die Rauigkeiten und lateralen Korrelationslängen steigen mit der Schichtdicke monoton an.

Im Folgenden wird hypothetisch angenommen, daß die Cu-Oberfläche beim Wachstum im Bereich der untersuchten Schichtdicken selbstaffin ist. Wie der Tab. 8.1 zu entnehmen ist, besitzt der Rauigkeitsexponent für verschiedene Schichtdicken keinen einheitlichen Wert. Der Mittelwert liegt bei  $\bar{h} \approx 0.7(3)$ , ist aber wegen der großen Standardabweichung nicht gut definiert.

Die Skalierungsexponenten  $h$  und  $\beta_s$  können gemäß der dynamischen Skalierung (s. Kap. 3) über einen exponentiellen Ansatz zwischen  $\sigma$ ,  $\xi$  und der Schichtdicke  $d$  nach

Probe	$d$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$\xi$ [Å]	$h$
C250	256.56(4)	4.87(4)	$1.0(4) \cdot 10^2$	0.34(5)
C500	524.1(2)	6.9(1)	$1.5(3) \cdot 10^2$	1.0(1)
C2000	2018(2)	17.3(3)	$6.3(3) \cdot 10^2$	0.77(2)

**Tab. 8.1:** Zusammenfassung der Parameter der Cu-Schicht für die Proben C250, C500, C2000;  $d$  : Cu-Schichtdicke,  $\sigma$ ,  $\xi$ ,  $h$  : Rauigkeit, laterale Korrelationslänge und Rauigkeitsexponent der Cu-Oberfläche.

Gl. 3.49 bestimmt werden :

$$\begin{aligned}\sigma &= A_\sigma d^{\beta_s} \\ \xi &= A_\xi d^{\beta_s/h} \quad ,\end{aligned}$$

mit geeigneten Konstanten  $A_\sigma$  und  $A_\xi$ . Durch Logarithmieren dieser Gleichungen, folgt

$$\begin{aligned}\log_{10}(\sigma) &= \log_{10}(A_\sigma) + \beta_s \log_{10}(d) \\ \log_{10}(\xi) &= \log_{10}(A_\xi) + (\beta_s/h) \log_{10}(d) \quad ,\end{aligned}$$

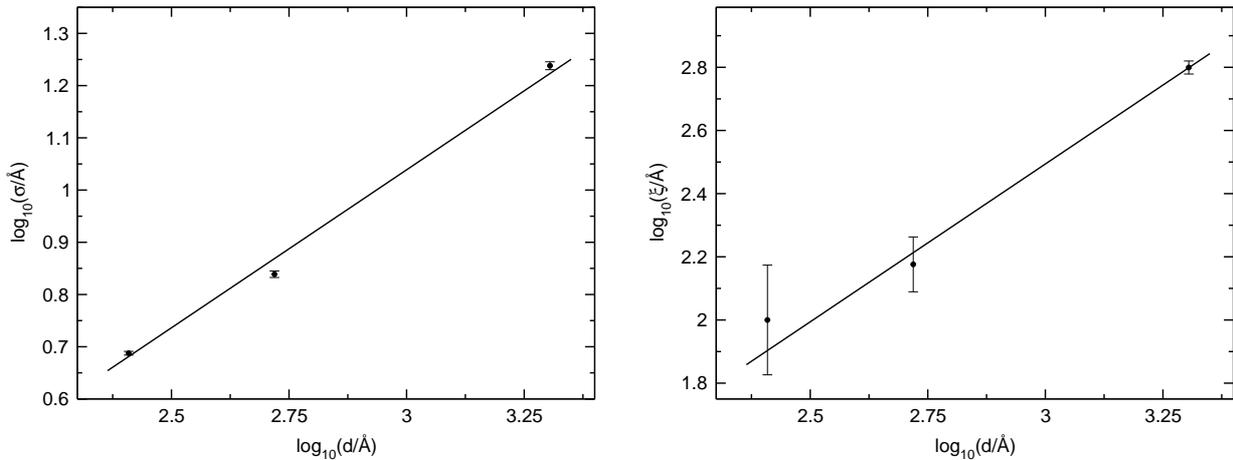
womit durch lineare Regression die Exponenten  $h$  und  $\beta_s$  bestimmt werden können. Die Ergebnisse der Regression sind graphisch in Abb. 8.15 wiedergegeben. Die Zahlenwerte sind

$$\begin{aligned}\log_{10}(A_\sigma) &= -0.8(1) \quad , \quad \log_{10}(A_\xi) = -0.2(4) \\ \beta_s &= 0.62(5) \quad , \quad \beta_s/h = 0.9(1) \quad ,\end{aligned}$$

woraus  $h = 0.69(9)$  folgt.

Die Skalierungsexponenten hängen mit der Wachstumskinetik zusammen. Für die Molekularstrahlepitaxie ist das Modell des oberflächendiffusiven Wachstums ein guter Ansatz (s. S. 37). Aus dem linearen Modell (Gl. 3.52) folgen die Exponenten  $h = 1$ ,  $\beta_s = 1/4$ , aus dem nichtlinearen (Gl. 3.53)  $h = 2/3$  und  $\beta_s = 1/5$ . Die oben erhaltenen Ergebnisse lassen sich diesen beiden Modellen nicht konsistent zuordnen. Geht man allein vom Rauigkeitsexponenten  $h$  aus, könnte man das nichtlineare Diffusionsmodell vermuten, der Exponent  $\beta_s$  weicht jedoch erheblich ab.

Diese Abweichung kann in Zusammenhang mit Experimenten zur Homoepitaxie auf Cu(001) gebracht werden. Dazu sei zunächst auf die Arbeit von Ernst et al. verwiesen, wo Cu mit einer Aufdampftrate von  $\sim 0.01$  Å/s bei Temperaturen von 160 K und 200 K aufgedampft und das Wachstum im Bereich  $\leq 100$  ML mit Heliumatomstreuung in-situ untersucht wurde [146]. Unter der Annahme, daß das Konzept der dynamischen Skalierung zutreffend ist bzw., daß die Oberfläche selbstaffin ist, konnten durch Bestimmung der Oberflächenrauigkeit aus der spekulären Heliumstreuung sowie der lateralen Korrelationslänge, die aus der diffusen Heliumstreuung zugänglich ist, die Exponenten  $h \approx 1$ ,  $\beta_s = 0.26$  bei  $T = 160$  K und  $h \approx 1$ ,  $\beta_s = 0.56$  bei  $T = 200$  K abgeleitet werden. Es wurde desweiteren beobachtet, daß sich pyramidale Inseln ausbilden, deren Facetten bei 160 K (113)- und bei 200 K (115)-Oberflächen entsprechen. Bei 200 K ist ein starker Einfluß der Schwoebelbarriere auf den Wachstumsprozeß vermutet worden.



**Abb. 8.15:** Skalierung der RMS-Rauhigkeit  $\sigma$  und der lateralen Korrelationslänge  $\xi$  der Cu-Oberfläche. Die Geraden sind durch eine lineare Regression bestimmt.

Der deutlich größere Wert  $\beta_s = 0.56$  ist in diesem Zusammenhang auf eine gehemmte Oberflächendiffusion zurückgeführt worden.

Nach den Ausführungen in Kap. 3, S. 37 kann die Rauhigkeit auf Längenskalen weit oberhalb der Inselbreiten mit effektiven Exponenten  $h = 1$ ,  $\beta_s = 1/4$  beschrieben werden [65], die jedoch nicht auf eine kinetische Aufrauhung zu beziehen sind, sondern die (nichtselbstaffine) Rauhigkeit charakterisieren, die von pyramidalen Inseln erzeugt wird.

Vergleichbare Ergebnisse werden von STM-Untersuchungen auf der Cu(001)-Oberfläche bei reversibler Homoepitaxie berichtet [147]. Die Tunnelmikroskopiemessungen zeigten eine Morphologie aus pyramidalen Hügeln, die einen charakteristischen Neigungswinkel von  $\sim 5.6^\circ$  aufweisen und mit zunehmender Bedeckung immer höher werden. Der Inselabstand verhält sich zur Depositionsdauer  $\propto t^{1/4}$ , was einem effektiven Exponenten  $\beta_s = 1/4$  entspricht.

Aus STM-Messungen sind die Skalierungsexponenten  $h \sim 0.92$  und  $\beta_s = 0.45(1)$  ermittelt worden, wobei sich diese Werte auf Längenskalen weit unterhalb der Inselbreite beziehen.

Botez et al. untersuchten die Temperaturabhängigkeit des Aufrauhs der Cu(001)-Oberfläche bei Homoepitaxie mit Röntgenreflektivität am (002)-Reflex über die Relation  $\sigma \propto t^{\beta_s(T)}$  und fanden einen stetigen Abfall von  $\beta_s(T)$  im Bereich 160 K - 370 K von 0.53 auf 0.37 [90]. Sofern keine anderen Mechanismen als Diffusion vorhanden sind, die eine Glättung bewirken, ist ein Anstieg von  $\beta_s$  mit fallender Temperatur auf eine kleinere Diffusionskonstante zurückzuführen. Für hohe Schwoebelbarrieren ist bei tiefen Temperaturen dann ein Exponent  $\beta_s \approx 1/2$  zu erwarten.

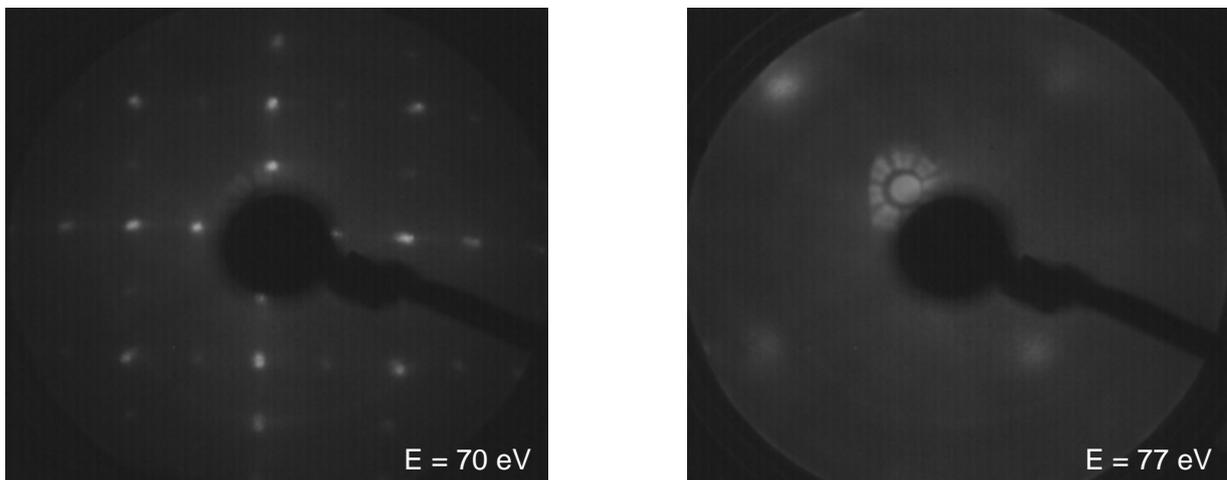
Aufgrund der Ergebnisse aus der dynamischen Skalierung der Cu(001)-Oberfläche bei Heteroepitaxie von Cu auf Si(001) kann eine Stufenbarriere vermutet werden, die die Diffusionskinetik stark hemmt ( $\beta_s = 0.62(5)$ ). Der Rauhigkeitsexponent ( $h = 0.69(9)$ ) weist hingegen nicht auf pyramidenartige Inseln mit einer wohldefinierten Steigung

hin, für die der effektive Exponent  $h = 1$  erwartet wird. Die Ursache könnte in der gegenüber den zitierten Arbeiten zur Homoepitaxie viel höheren Aufdampftrate liegen, die rauhe Inselfacetten induziert, vgl. Abb. 8.8. Die rauhen Inselfacetten stellen dann den Bereich dar, in dem evtl. selbstaffine Rauhhigkeit vorhanden ist. Die für die jeweiligen Proben ermittelten Korrelationslängen können dann als Maß für die Größenordnung der Inselbreite angesehen werden.

Die Diskussion zeigt, daß die Röntgenstreuung an Schichten eine aufschlußreiche Methode zur Untersuchung der Wachstumskinetik ist. Abschließend sei diesbezüglich auf Arbeiten zur Röntgenstreuung und Tunnelmikroskopie beim Wachstum von Ag/Si hingewiesen [148], aus der die Exponenten  $h = 0.7(1)$  und  $\beta_s = 0.26(5)$  folgen, was auf ein nichtlinear oberflächendiffusives Wachstum hindeutet.

### 8.3 Cu-Deposition auf Si(001)2×1

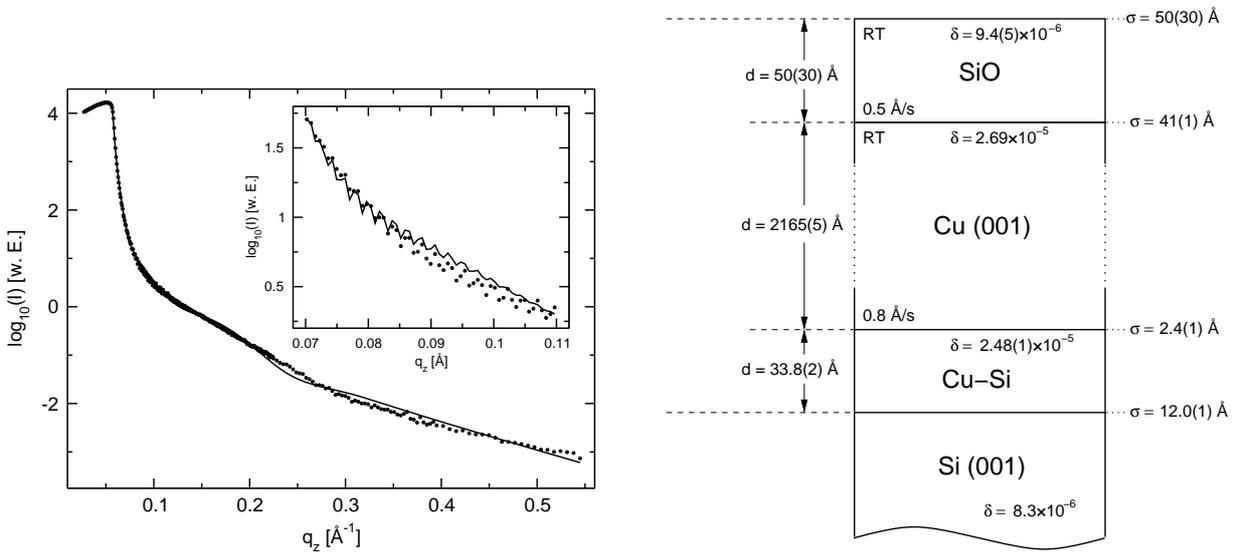
Alternativ zu der Präparationsmethode, die auf HF-Ätzen der Si-Kristalle basiert, ist eine Oberflächenpräparation durch thermisches Desorbieren der SiO<sub>2</sub>-Oxidschicht durchgeführt worden. Die Kristalle wurden im UHV bei einer Temperatur von 1130°C getempert. Bei zu geringer Heizdauer konnten im Auger-Spektrum Spuren von Schwefel an der Oberfläche beobachtet werden, die durch wiederholtes Heizen gänzlich entfernt werden konnten. Die reine Si(001)-Oberfläche zeigt nach dem Heizen eine 2×1-Rekonstruktion in zwei Domänen (Abb. 8.16). Auf diese Oberfläche wurde wie bei



**Abb. 8.16:** LEED-Bild der 2×1-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche nach thermischer Desorption des Oxids bei einer Elektronenenergie von 70 eV sowie der Oberfläche einer 2000 Å dicken Cu-Schicht bei 77 eV.

Probe C2000 eine 2000 Å dicke Cu-Schicht aufgedampft. Wie das LEED-Bild zeigt, wächst Cu einkristallin auf, doch scheint die Kristallqualität an der Oberfläche im Vergleich zur Cu-Deposition auf geätzte, ungetemperte Si-Substrate deutlich geringer zu sein. Die Ursache liegt vermutlich in der Rekonstruktion der Si-Oberfläche, die demnach die Epitaxie von Kupfer verschlechtert. LEED-Bilder bei Schichtdicken unterhalb

250 Å zeigten im Gegensatz zu Probe C2000 ein fast vollkommen diffuses Beugungsbild. Die Reflektivität der Probe hat eine Intensitätsverteilung mit sehr geringer Struktur (Abb. 8.17). Der Fit zeigt eine leichte Abweichung für  $q_z > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Rauhmigkeit



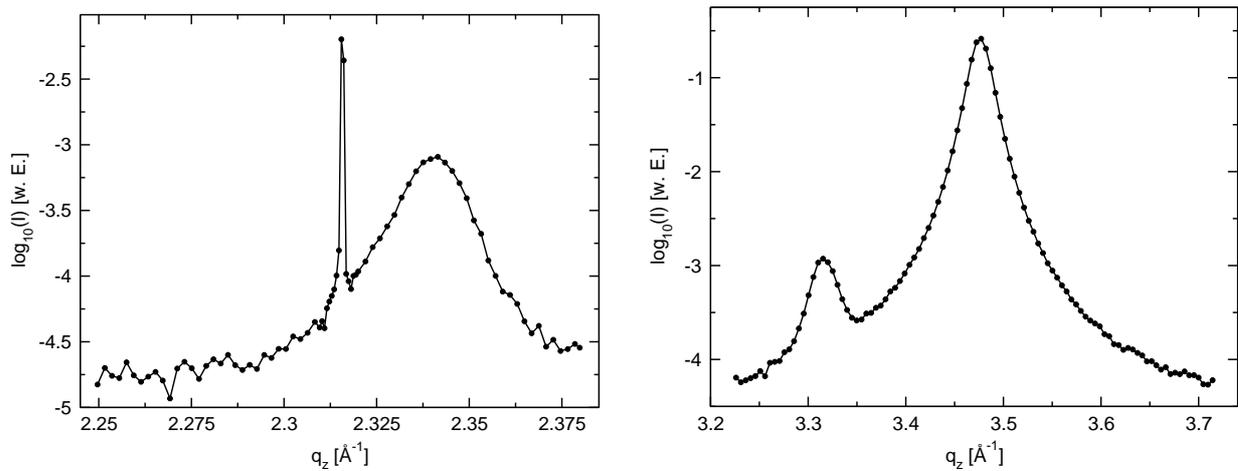
**Abb. 8.17:** Reflektivität und Schichtschema einer Probe mit Cu auf der  $2 \times 1$ -rekonstruierten Si(001)-Oberfläche.

der Cu-Oberfläche ist mit ca. 40 Å mehr als doppelt so groß wie bei Probe C2000. Die Cu-Si-Diffusionsschicht zwischen Si und Cu hat eine ähnliche Ausdehnung wie bei Probe C2000, im Gegensatz dazu jedoch eine viel höhere Röntgendiffusion, d. h., der Cu-Anteil in der Diffusionsschicht ist wesentlich höher. Diesbezüglich liefert die Reflektivität um die (002)-Reflexe von Cu und Si weitere Informationen. Die Reflektivität um den (002)-Si-Reflex in Abb. 8.18 zeigt eine breite, asymmetrische Intensitätsverteilung um den Braggreflex, die aber verglichen mit Probe C2000 (s. Abb. 8.11) verschoben ist.

Nahe am Cu-(002)-Reflex befindet sich ein weiterer Reflex. Die Vermutung liegt nahe, daß dieser Beugungsreflex der (einkristallinen) Cu-Si-Schicht zuzuordnen ist. Es sind diverse Kristallstrukturen von Cu-Si-Verbindungen bekannt, die zumeist bei höheren Temperaturen stabil sind, s. Anhang C. Die stabile Phase bei Zimmertemperatur ist  $\eta''$ , eine  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Legierung mit orthorhombischer Einheitszelle und den Gitterparametern

$$a = 76.76 \text{ \AA} \quad b = 7.00 \text{ \AA} \quad c = 21.94 \text{ \AA},$$

die in Form von Volumenausscheidungen in Si beobachtet wurde. Nach [149] besitzen diese Ausscheidungen ein mittleres, atomares Volumen von ca.  $11.5 \text{ \AA}^3$ . Daraus folgt eine Dichte von  $7.9 \text{ g/cm}^3$ , was eine Röntgendiffusion von  $\delta_{\text{Cu}_3\text{Si}} = 2.43 \cdot 10^{-5}$  ergibt. Der Wert liegt nahe an dem Wert von  $\delta_{\text{Cu-Si}}$ , vgl. Abb. 8.17. Eine Zuordnung der Struktur ist hier dennoch nicht eindeutig möglich: anhand einer Vielzahl berechneter Beugungswinkel konnte der Reflex bei  $q_z = 3.31 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $2\theta = 50.255^\circ$  den obigen Kristalldaten nicht exakt zugeordnet werden. Evtl. führen Verspannungen dazu, daß die Gitterkonstanten nicht denen von Volumenausscheidungen entsprechen.



**Abb. 8.18:** Weitwinkelreflektivität : die Bragg-Scans verlaufen durch die (002)-Reflexe von Si (links) und von Cu (rechts).

Ein weiteres Indiz für die Existenz einer  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Diffusionsschicht wird in [150] berichtet, wo dieselbe Substratpräparationsmethode angewendet wurde, jedoch mit einer um ein bis zwei Größenordnungen geringeren Rate von ca.  $1 \text{ \AA}/\text{min}$  aufgedampft wurde. Dabei wurde nach MBE bei Zimmertemperatur ein Auger-Intensitätsverhältnis zwischen Cu und Si gemessen, das einem Stöchiometrieverhältnis von 3:1 entspricht.

Der Vergleich zwischen den beiden Präparationsmethoden, HF-Ätzen und Desorption, zeigt eine unterschiedliche Qualität der Cu-Si-Diffusionszone. Bei dem geätzten Substrat findet nach Aufdampfen von Cu eine Diffusion statt, die eine Schicht geringerer Cu-Konzentration bildet.

An Probe C2000 wurden im zeitlichen Abstand von etwa 6 Monaten Röntgenstreuemessungen durchgeführt. Beide Messungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch, d. h., die Cu-Si-Diffusionszone ist unverändert geblieben. Aus der Stabilität der Diffusionsschicht ist abzuleiten, daß die Diffusion in das Si-Substrat und eine entgegengerichtete Segregation von Cu-Atomen zur Grenzfläche in einem Gleichgewicht stehen. Bei der Epitaxie auf der reinen Si(001)2×1-Oberfläche kann von der Bildung einer  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Schicht ausgegangen werden. Die Rauigkeit der Cu-Oberfläche ist bei MBE auf dem reinen Si(001)2×1-Substrat wesentlich größer als auf dem geätzten.



# Kapitel 9

## Co/Cu/Co(001) auf Si(001)

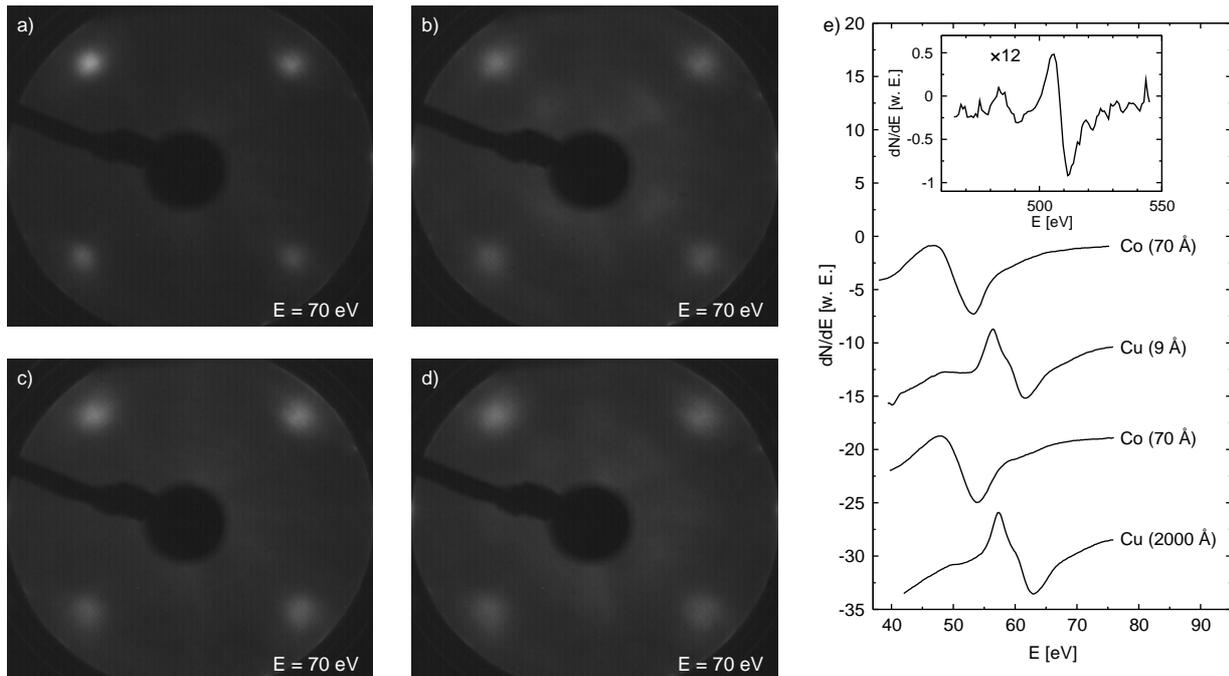
In diesem Kapitel wird die Präparation von einkristallinen, auf einen 2000 Å dicken Cu(001)-Puffer gewachsenen Co/Cu/Co(001)-Schichtsystemen und die Röntgenstreuuntersuchung an diesen Proben beschrieben.

Neben den in-situ Methoden AES/LEED wurde Röntgenreflektivität und diffuse Streuung (ex-situ) zur Charakterisierung der Schichtmorphologie gemessen. Co/Cu/Co ist eines der ersten Systeme, bei dem eine mit der Kupferschichtdicke oszillierende Zwischenschichtaustauschkopplung und ein starker GMR-Effekt gefunden wurde [151, 6, 128]. In Kap. 8 sind Untersuchungen zur Epitaxie, Kristallqualität, Grenzflächenmorphologie und Wachstumskinetik von Cu-Schichten auf Si(001) beschrieben. Die Kristallqualität an der Oberfläche des Cu-Puffers nimmt LEED-Bildern zufolge bis zu Schichtdicken von 2000 Å zu. Die Ursache dafür ist die Gitterfehlanpassung zwischen Cu und Si, die bei kleinen Cu-Schichtdicken eine Gitterverspannung induziert, die sich mit zunehmender Bedeckung abbaut. Für die Co/Cu/Co-Schichten wurde eine Cu-Pufferschichtdicke von 2000 Å gewählt. Aus den Ergebnissen von Kap. 6 sind an der Cu-Oberfläche RMS-Rauigkeiten von etwa 15 Å zu erwarten. Dabei handelt es sich um dreidimensionale Inseln. Nach den Ergebnissen der diffusen Streuung an Cu/Si(001) beträgt die laterale Korrelationslänge der Cu-Pufferoberfläche einige Hundert Å. Die Morphologie einer derartigen Grenzfläche ( $\sigma \approx 17$  Å,  $\xi \approx 600$  Å) ist in Abb. 8.8 zu sehen. Dabei beträgt die Spitze-Spitze-Rauigkeit etwa  $4 \cdot \sigma \approx 60$  Å bzw. 30 ML, und die Inselbreite etwa  $\sim 2000$  Å. Unter der plausiblen Annahme, daß die Inseln aus Terrassen aufgebaut sind, folgt ein Stufenabstand von etwa 30 Å.

Bezüglich des Wachstums von Co/Cu/Co-Schichtungen auf der (rauen) Cu(001)-Oberfläche können mittels Röntgenstreuung verschiedene Aspekte untersucht werden. Co wächst auf Cu(001) lagen- oder, bei höheren Depositionsraten, doppelagenweise auf [122], wobei diese Ergebnisse an glatten Einkristalloberflächen gewonnen wurden. Mithilfe der Röntgenstreuung kann herausgefunden werden, ob und inwieweit eine Aufrauhung stattfindet und wie stark die Grenzflächenstruktur von Schicht zu Schicht repliziert wird.

## 9.1 Präparation von Co/Cu/Co(001)

Es wurden vier Proben mit der Schichtfolge SiO/Co/Cu/Co/Cu/Si(001) hergestellt. Dabei sind u. a. Cu-Zwischenschichtdicken präpariert worden, bei denen eine antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung vorhanden sein kann : 9 Å, 22 Å, 35 Å und 60 Å. Die Co-Schichten sind 70 Å dick aufgedampft worden. Beim Cu-Puffer ist ei-



**Abb. 9.1:** LEED-Bilder von Cu- und Co-Schichtoberflächen. a) 2000 Å dicker Cu-Puffer, b) 70 Å Co, c) 22 Å dicke Cu-Zwischenschicht und d) 70 Å Co bei  $E = 70$  eV. e) Auger-Spektren von sukzessive aufgedampften Cu- und Co-Schichten mit einer Primärenergie von 3 keV. Die Kurven sind der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

ne Aufdampftrate von 0.8 Å/s verwendet worden, die Co/Cu/Co-Schichtungen wurden mit 0.3 Å/s deponiert. Aus den LEED-Bildern der Co/Cu(22 Å)/Co-Probe in Abb. 9.1 ist eine gute Epitaxie zwischen Co und Cu zu folgern, was an der geringen Gitterfehl-anpassung zwischen fcc-Co und fcc-Cu von ca. 2% liegt. Eine genauere Betrachtung läßt eine von Schicht zu Schicht leicht ansteigende Verbreiterung der Beugungsrefle-xe erkennen, insbesondere bei der ersten Co-Schicht. Die Auger-Spektren in Abb. 9.1 e), die an aufeinanderfolgenden Cu- und Co-Schichtoberflächen aufgenommen wurden, belegen, daß eine 9 Å dünne Cu-Zwischenschicht die untere Co-Schicht gut benetzt; das Signal des 60 eV-Übergangs der Cu-Zwischenschichtoberfläche hat gegenüber dem der Oberfläche des Cu-Puffers eine leicht herabgesetzte linke Schulter, was auf ein geringes Signal des 53 eV-Übergangs von Co zurückzuführen ist. Auf den Oberflächen sind geringfügige Verunreinigungen von Kohlenstoff und Sauerstoff nachweisbar, deren Bedeckung im unteren Prozent- oder gar Promillebereich liegt. Die Spuren von C und O sind auf allen Cu- und Co-Oberflächen beobachtet worden. Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die Verunreinigungen, die auch auf dem geätzten

Si(001)-Substrat gefunden wurden (vgl. Abb. 8.1) und bei der Epitaxie immer auf der Oberfläche schwimmen.

## 9.2 Röntgenstreuemessungen

Um einen guten Röntgenkontrast zwischen Co und Cu zu erhalten, wurde im Energiebereich der anomalen Dispersion von Co gearbeitet, vgl. Abb. 7.4. Dazu wurde die Röntgenenergie auf 7705 eV eingestellt. Für jede der Proben mit den Cu-Zwischenschichtdicken 9 Å, 22 Å, 35 Å und 60 Å wurde sowohl Röntgenreflektivität als auch diffuse Streuung gemessen.

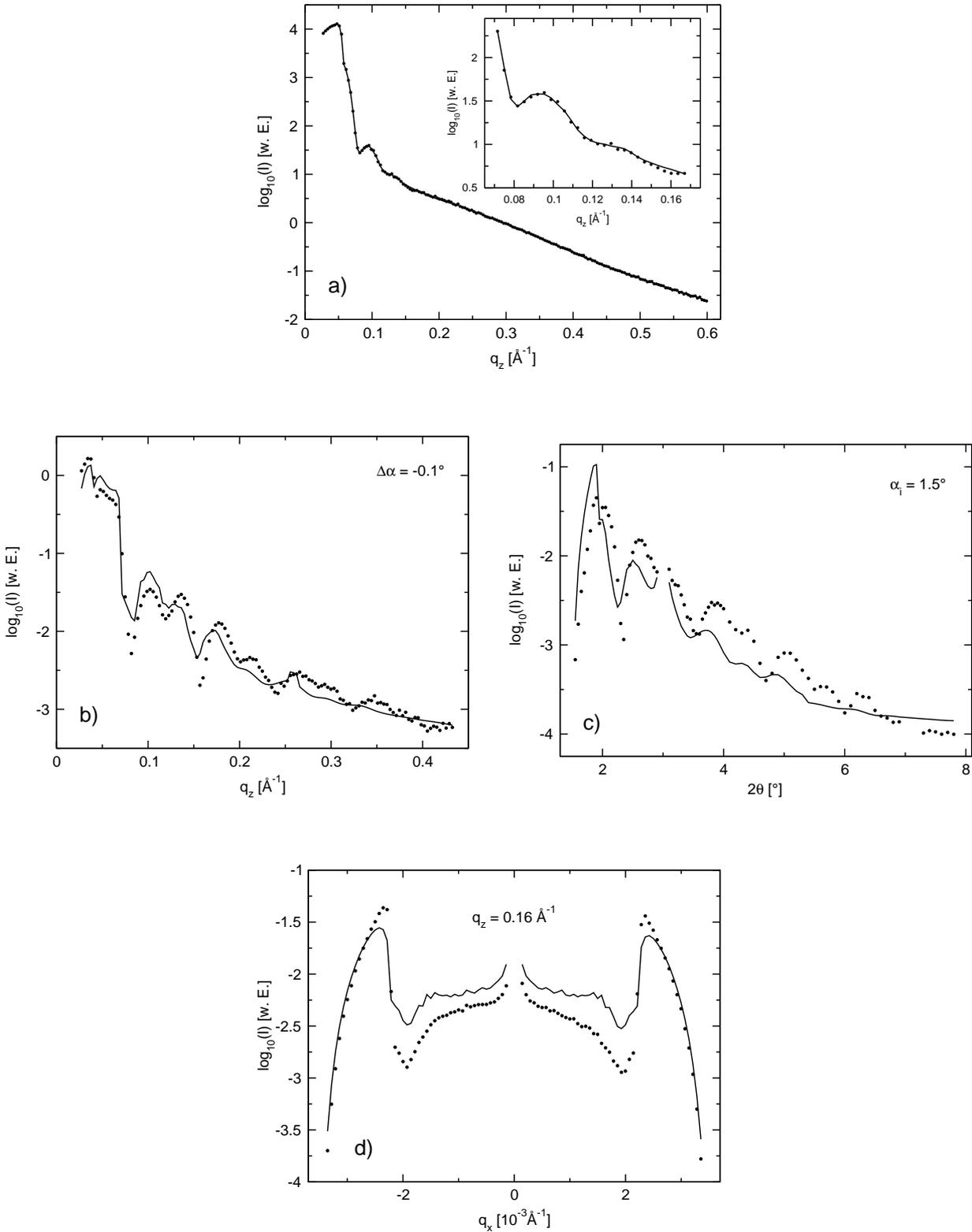
Die Röntgenreflektivität ist in den Abb. 9.2 a), 9.3 a), 9.4 a) und 9.5 a) zu sehen. Bei den Reflektivitäten aller Proben ist die Strukturinformation der Co/Cu/Co-Schichtung im Bereich  $q_z \leq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  enthalten. Das liegt daran, daß Intensitätsoszillationen bei großen  $q_z$  aufgrund größerer Rauigkeiten ausgeschmiert sind. Die Proben mit 9 Å und 35 Å dicken Cu-Zwischenschichten und die Proben mit 22 Å und 60 Å Zwischenschichtdicke sind bei verschiedenen Meßzeiten untersucht worden. Es stellte sich heraus, daß die experimentelle  $q$ -Auflösung bei den ersten beiden Proben geringer war. Daher sind in der Reflektivität dieser Proben keine schnellen Oszillationen, die durch den 2000 Å dicken Cu-Puffer verursacht werden, zu erkennen.

Für alle Proben sind longitudinal diffuse Scans gemessen worden. Diese sind in den Abb. 9.2 b), 9.3 b), 9.4 b) und 9.5 b) dargestellt. Dabei ist der Winkelversatz  $\Delta\alpha$  genügend groß gewählt worden, damit der diffusen Intensität keine spekuläre Intensität überlagert ist. Desweiteren wurden mehrere Rocking-Scans für verschiedene  $q_z$ -Werte und Detektor-Scans mit  $\alpha_i = 1.5^\circ$  gemessen, s. d. die Intensitätsverteilung in der  $q_x$ - $q_z$ -Ebene (s. Abb. 3.16) ausreichend bestimmt ist.

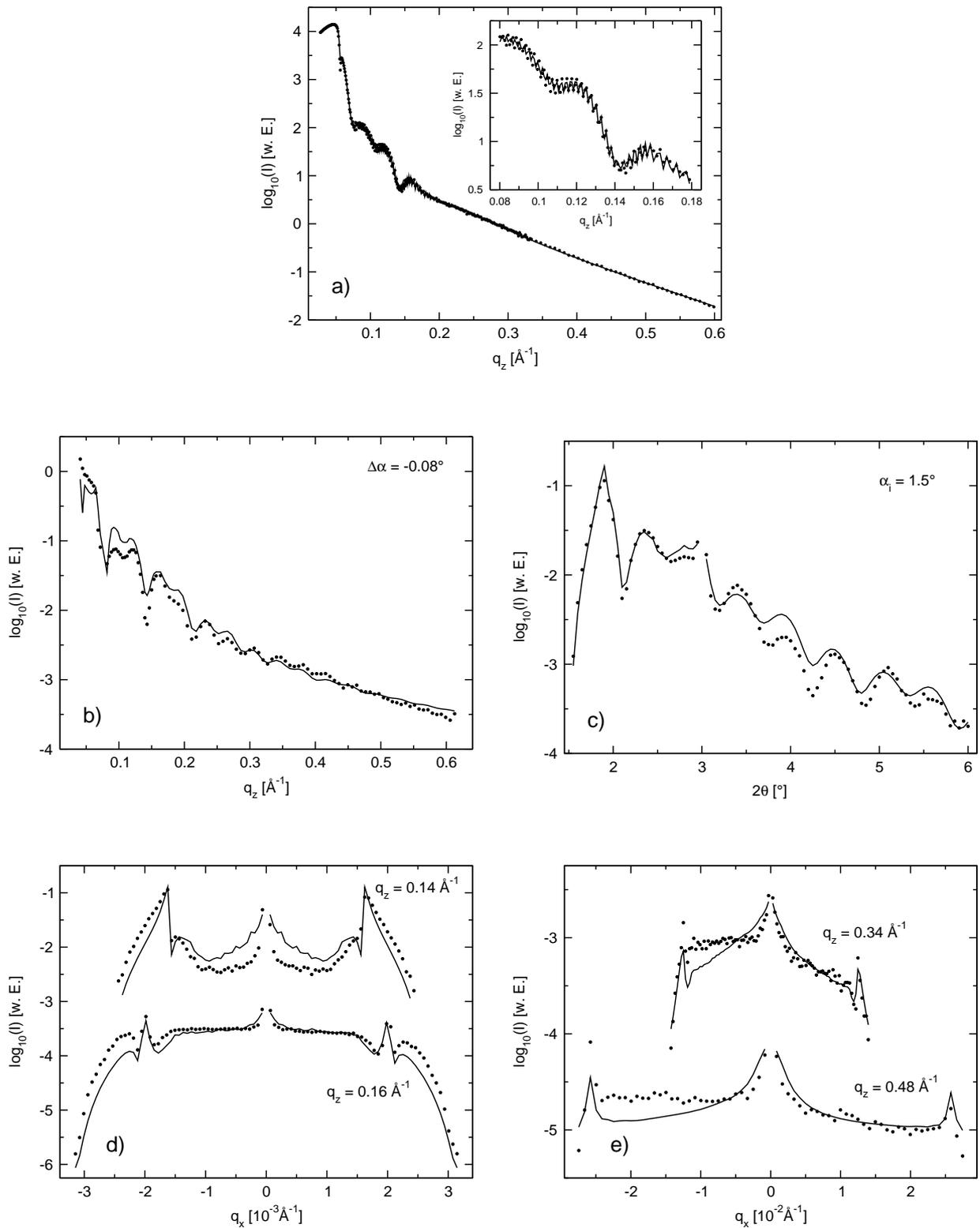
Die Röntgenstreuendaten der Reflektivität sind unabhängig von den Daten der diffusen Streuung separat ausgewertet worden. Dabei sind die Ergebnisse der Röntgenstreuung an der Cu(2000 Å)/Si(001)-Probe aus Kap. 8 berücksichtigt worden, insbesondere wurde im Schichtmodell eine Cu-Si-Diffusionsschicht zwischen dem Cu-Puffer und dem Si-Substrat angenommen. Eine auf Co(001) gewachsene Cu-Schicht hat nach [152] die gleiche Beschaffenheit wie ein Cu-Substrat, daher ist die Röntgendiffusion der Zwischenschichten nach der Dichte des Festkörpers berechnet und als konstanter Parameter behandelt worden. Demgegenüber ist die Röntgendiffusion von Co ein freier Fitparameter.

Aus Anhang B kann zwar anhand von Messungen des Formfaktors von Co an der K-Kante der etwaige Wert abgeschätzt werden, jedoch sollte aufgrund einer evtl. Energiedrift von typischerweise 1 eV und einer Energieauflösung von 1 bis 5 eV eine Abweichung von diesem Schätzwert berücksichtigt werden.

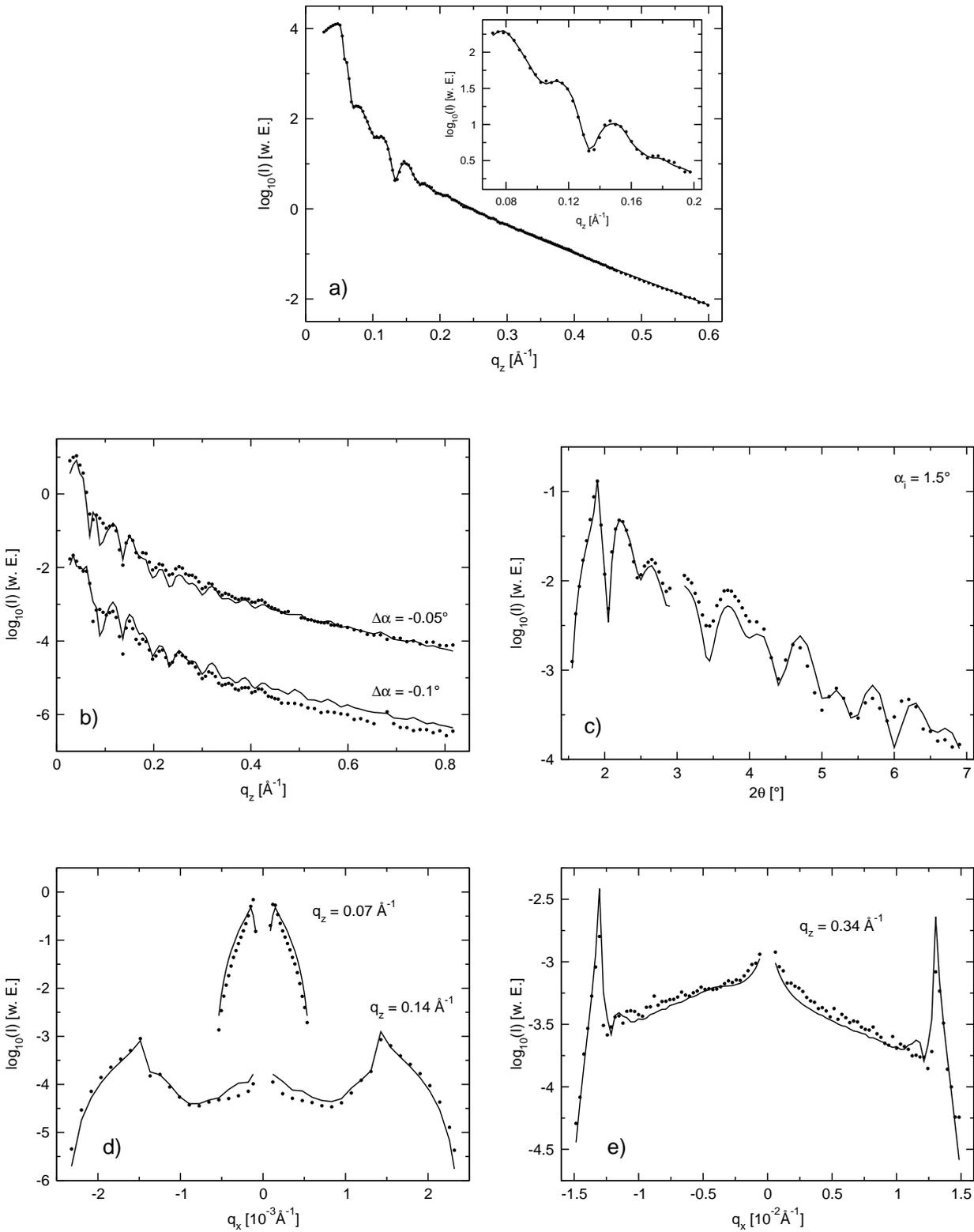
Wie in den Abb. 9.2 - 9.5 zu sehen ist, konnte die theoretische Reflektivität bei allen Proben sehr genau an die Daten gefittet werden. Für Co/Cu(22 Å)/Co und Co/Cu(60 Å)/Co werden auch die schnellen Oszillationen der dicken Cu-Pufferschicht in der Fitkurve wiedergegeben. Bei der Auswertung ist die Faltung aufgrund der ex-



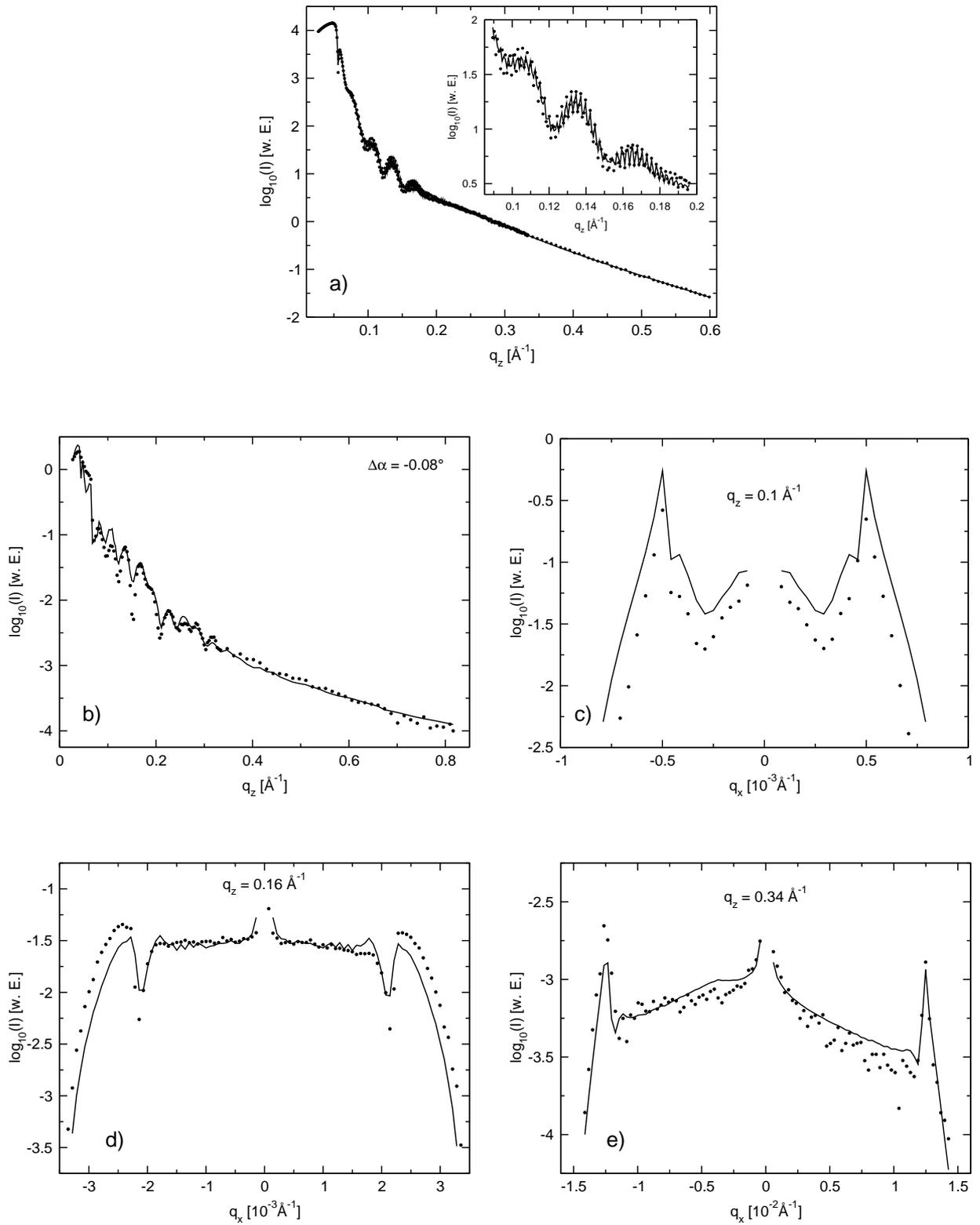
**Abb. 9.2:** Röntgenstreudaten und Fitkurven von Co/Cu(9 Å)/Co/Cu/Si(001) :  
a) Reflektivität, b) longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.1^\circ$ , c) Detektor-Scan mit  $\alpha_i = 1.5^\circ$ , d) Rocking-Scan bei  $q_z = 0.16 \text{\AA}^{-1}$ .



**Abb. 9.3:** Röntgenstreuungen und Fitkurven von Co/Cu(22 Å)/Co/Cu/Si(001) :  
 a) Reflektivität, b) longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$ , c) Detektor-Scan mit  $\alpha_i = 1.5^\circ$ , d) - e) Rocking-Scans bei  $q_z = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.16 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.48 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei den Rocking-Scans mit  $q_z = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.48 \text{ \AA}^{-1}$  wurde nur der Bereich  $q_x > 0$  gefittet.



**Abb. 9.4:** Röntgenstreudaten und Fitkurven von Co/Cu(35 Å)/Co/Cu/Si(001) : a) Reflektivität, b) longitudinal diffuse Scans mit  $\Delta\alpha = -0.05^\circ$  und  $-0.1^\circ$ , c) Detektor-Scan mit  $\alpha_i = 1.5^\circ$ , d) - e) Rocking-Scans bei  $q_z = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.14 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Abb. 9.5:** Röntgenstreuungen und Fitkurven von Co/Cu(60 Å)/Co/Cu/Si(001) :  
 a) Reflektivität, b) longitudinal diffuser Scan mit  $\Delta\alpha = -0.08^\circ$ , c) - e) Rocking-Scans bei  $q_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.16 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$ .

perimentellen  $q_z$ -Auflösung zu beachten. Diese wurde nach Gl. 3.77 berechnet, wobei der Faltungsparameter  $\sigma_{q_z}$  bei den Proben Co/Cu(22 Å)/Co und Co/Cu(60 Å)/Co empfindlich und konsistent zu ca.  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt werden konnte.

Aus dem Fit gehen alle Schichtdicken und RMS-Parameter der Grenzflächen als Fitparameter hervor, s. Abb. 9.6. Die Reflektivität der Probe mit 9 Å Zwischenschichtdicke besitzt nur wenig Struktur, s. d. die Parameter mit z. T. großer Unsicherheit aus dem Fit hervorgehen. Diese Parameter sind in Abb. 9.6 eingeklammert und ohne Fehlerangabe. Um die Auswertung zu vereinfachen, sind die RMS-Parameter der 9 Å dicken Cu-Zwischenschicht als gleich angenommen worden. Dabei ergibt sich ein Wert von  $\sigma = 23 \text{ \AA}$ . Daraus geht eine starke Überlappung der Grenzflächen hervor. Die Reflektivität ist daher nach dem in dünne Scheiben unterteilten, modellabhängigen Brechungsindexverlauf berechnet und gefittet worden.

Bei den Proben mit größeren Zwischenschichtdicken führte die vereinfachende Annahme gleicher RMS-Parameter zu keinem guten Fit. Daher sind diese Parameter unabhängig gefittet worden, wobei für die Proben mit 22 Å, 35 Å und 60 Å Zwischenschichtdicke konsistente Fitergebnisse folgen. Die Schichtdicken stimmen im Rahmen der Fehlerangabe mit denen überein, die mit der Quarzwaage bestimmt wurden. Obwohl bei den Proben Co/Cu(9 Å)/Co und Co/Cu(35 Å)/Co keine schnellen Oszillationen der Cu-Pufferschicht zu sehen sind, konnten die Schichtdicken bestimmt werden. Führt man einer Variation der Schichtdicke um den Wert 2000 Å durch, kann eine Schwebung in der Intensität beobachtet werden, woraus die Schichtdicke abgeschätzt werden kann.

Die gefitteten Röntgendispersionen von Co sind bei den Proben, die bei gleichen Meßzeiten untersucht wurden, innerhalb der Fehlerangaben gleich und liegen im Bereich des in Anhang B berechneten Schätzwertes für Kobalt bei 7705 eV.

Bei der Auswertung der diffusen Streuung sind die aus der Reflektivität bestimmten Parameter konstant gehalten worden. Um die Anzahl der Parameter zu reduzieren, sind die lateralen Korrelationslängen und Rauigkeitsexponenten aller Co-Grenzflächen ein und derselben Probe als gleich angenommen worden. Damit geht zwar eine stärkere Modellannahme einher, ohne diese Vereinfachung wäre die Anzahl zu bestimmender Parameter jedoch so groß, daß nicht alle freien Parameter empfindlich bestimmt werden könnten. Die stärkere Modellannahme scheint unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Co/Cu(001) auf Saphir in Kap. 7 durchaus gerechtfertigt : die Co-Grenzflächen sind vertikal korreliert und besitzen in etwa gleiche Rauigkeiten. Es ist desweiteren nicht anzunehmen, daß bei der Deposition von 100 bis 200 Å Co- bzw. Cu-Schichtmaterial eine starke Änderung der lateralen Korrelationslänge und des Rauigkeitsexponenten stattfindet.

Ausgedehnte Simulationsrechnungen haben gezeigt, daß die vertikale Grenzflächenkorrelation, die anhand der Intensitätsstruktur der longitudinal diffusen Scans offensichtlich ist, nicht durch eine einheitliche, vertikale Korrelationslänge beschrieben werden kann. Der Grund dafür sind die für verschiedene Schichten unterschiedlichen Wachstumseigenschaften und damit verbundenen Replikationen der Grenzflächenstrukturen. Daher ist das Modell der vertikalen Korrelation, wie im Folgenden beschrieben, erweitert worden.

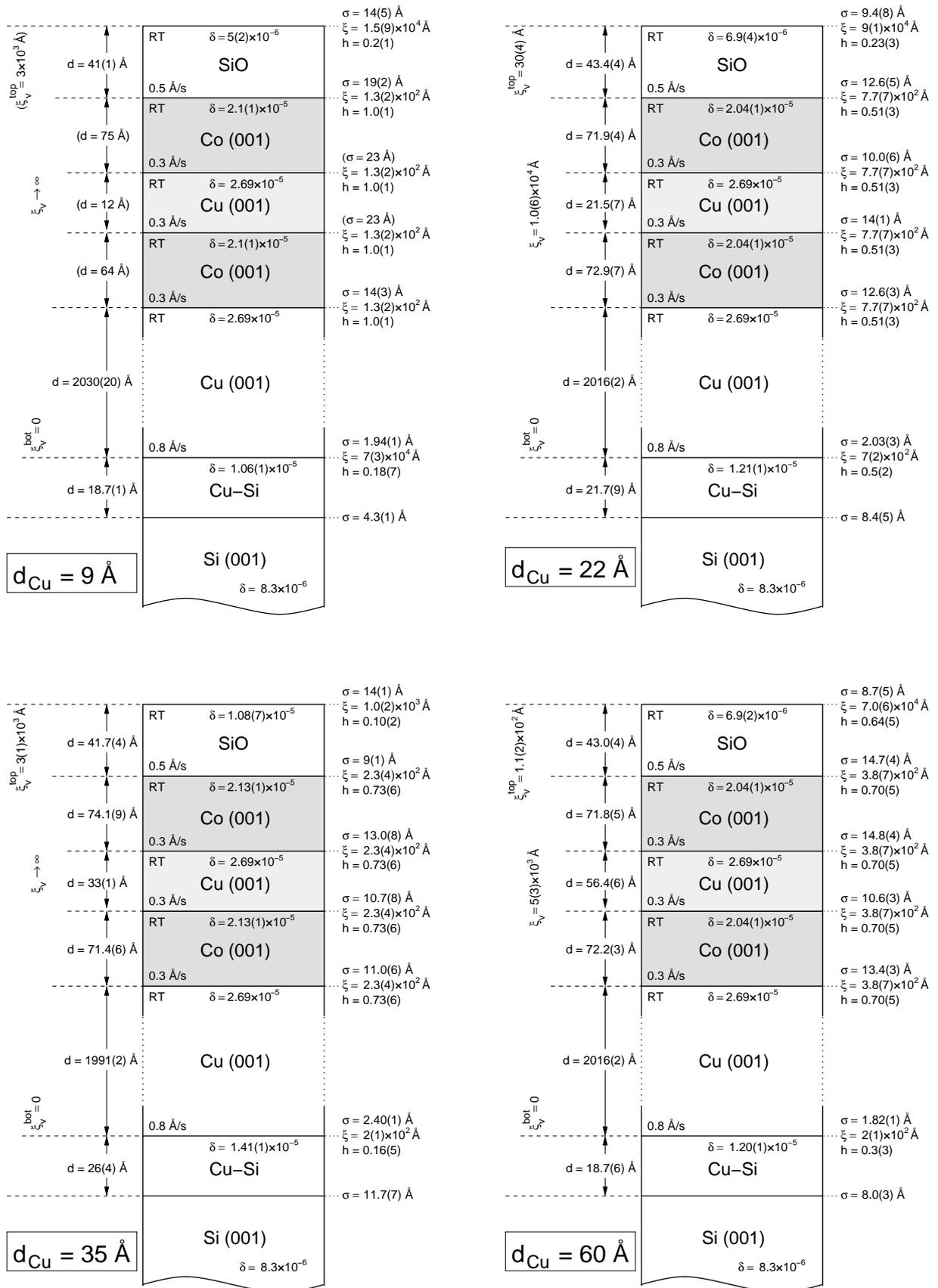


Abb. 9.6: Schichtenschemata mit Fitergebnissen von Co/Cu/Co(001)-Proben. Die Cu-Zwischenschichtdicken  $d_{Cu}$  von 9 Å, 22 Å, 35 Å und 60 Å wurden mit der Quarzwaage bestimmt.

Nach den Ergebnissen aus Kap. 6 scheint das Wachstum der SiO-Schicht durch stochastische Deposition geprägt zu sein. Beim Wachstum der Cu-Schicht scheint hingegen die Schwoebelbarriere eine wichtige Rolle zu spielen, was zu dreidimensionalem Inselwachstum führt. Wegen der epitaktischen Eigenschaften von Co/Cu(001) kann eine vertikale Korrelation der Co/Cu-Grenzflächen angenommen werden, vgl. Kap. 7. Daher ist es sinnvoll, für alle Co-Grenzflächen eine einheitliche vertikale Korrelationslänge  $\xi_v$  zu verwenden und die Korrelation der SiO-Oberfläche durch eine separate Korrelationslänge  $\xi_v^{top}$  zu beschreiben. Aufgrund der großen Schichtdicke des Cu-Puffers kann die obere Grenzfläche der Cu-Si-Schicht als vollkommen unkorreliert betrachtet werden, was durch eine Korrelationslänge  $\xi_v^{bot} = 0$  berücksichtigt wird. Da die untere Grenzfläche der Cu-Si-Schicht wie in Kap. 8 als vollständig diffundiert angenommen wird, kann sie hinsichtlich der diffusen Streuung vernachlässigt werden.

Die Fitkurven der diffusen Streuung sind in den Abb. 9.2 - 9.5 zu sehen. Bei der Co/Cu(9 Å)/Co-Probe, die eine starke Überlappung der Cu-Zwischenschichtgrenzflächen aufweist, ist der Gültigkeitsbereich des DWBA-Formalismus für diffuse Röntgenstreuung evtl. überschritten, was die größere Diskrepanz zwischen der Theoriekurve und den Daten erklärt.

Die vertikalen Korrelationslängen der Co-Grenzflächen sind dem Fit zufolge so groß, daß für alle Proben eine fast vollständige vertikale Korrelation vorhanden zu sein scheint. Bei Co/Cu(9 Å)/Co und Co/Cu(35 Å)/Co bewegte sich der Parameterwert im Fit zu immer größeren Werten hin ( $\xi_v \rightarrow \infty$ ).

Die lateralen Korrelationslängen der Co-Grenzflächen liegen im Bereich einiger Hundert Å. Die Rauigkeitsexponenten der Co-Grenzflächen haben Werte um 0.7. Beide Parameter sind mit denen des 2000 Å dicken Cu-Puffers vergleichbar, s. Kap. 8. Die Morphologie der Co/Cu/Co-Schichtung scheint demnach durch die Oberfläche des Cu-Puffers definiert zu sein. Nimm man wie eingangs erläutert an, daß die dreidimensionalen Inseln der Oberfläche des Cu-Puffers aus Terrassen aufgebaut sind, dann kann daraus geschlußfolgert werden, daß Co auf diesen Terrassen lagenweise aufwächst und dabei die Terrassenstruktur zu einem hohen Grad repliziert. Die Replikation zieht dann unmittelbar eine hohe vertikale Grenzflächenkorrelation nach sich.

# Kapitel 10

## TMR-Schichtsysteme

Wie die Ausführungen in Kap. 1 zeigen, hängt die Qualität und Funktionalität eines TMR-Bauelementes von der Schichtdicke, der Grenzflächenbeschaffenheit und der Materialhomogenität des Isolators ab. Über diese Eigenschaften können mittels Röntgenstreuung Aussagen gemacht werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten TMR-Proben wurden durch Sputterdeposition hergestellt. Beim Sputtern werden mittels  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß Teilchen aus dem zu deponierenden Material herausgeschleudert und auf dem Substrat deponiert. Je nach Abstand zwischen Substrat und Sputtermaterial, das in Scheibenform mit einem Durchmesser von einigen Zoll vorliegt, kann die Wachstumskinetik durch Abschattungseffekte beeinflusst sein, die zu einem spaltenartigen Wachstum führen [153, 154]. Bei höheren Depositionsraten und vergleichsweise geringer Oberflächendiffusion können Leerstellen entstehen, s. d. die Materialdichte, und damit auch die Elektronendichte, geringer ist als im Festkörper.

Die Zwischenschichten, die durch in-situ Oxidation von Aluminium hergestellt wurden, haben Dicken im Bereich von 10 bis 20 Å. Zur empfindlichen Bestimmung einer Oxidschichtdicke von z. B. 15 Å ist es erforderlich, die spekuläre Reflektivität bis zu  $q_z$ -Werten von  $\gtrsim 0.4 \text{ Å}^{-1}$  zu messen. Bei dünneren Schichten ist der Meßbereich entsprechend zu vergrößern. Bei großen  $q_z$  ist zu beachten, daß bei der modellabhängigen Auswertung eventuelle Abweichungen von der allgemeinen Annahme Gaußscher Grenzflächen systematische Fehler nach sich ziehen können, und eine Auswertung sehr kompliziert machen. In diesem Zusammenhang stellen die in Kap. 1 angesprochenen, komplizierten Brechungsindexverteilungen, die durch einen Oxidationsvorgang entstehen können, ein Problem dar.

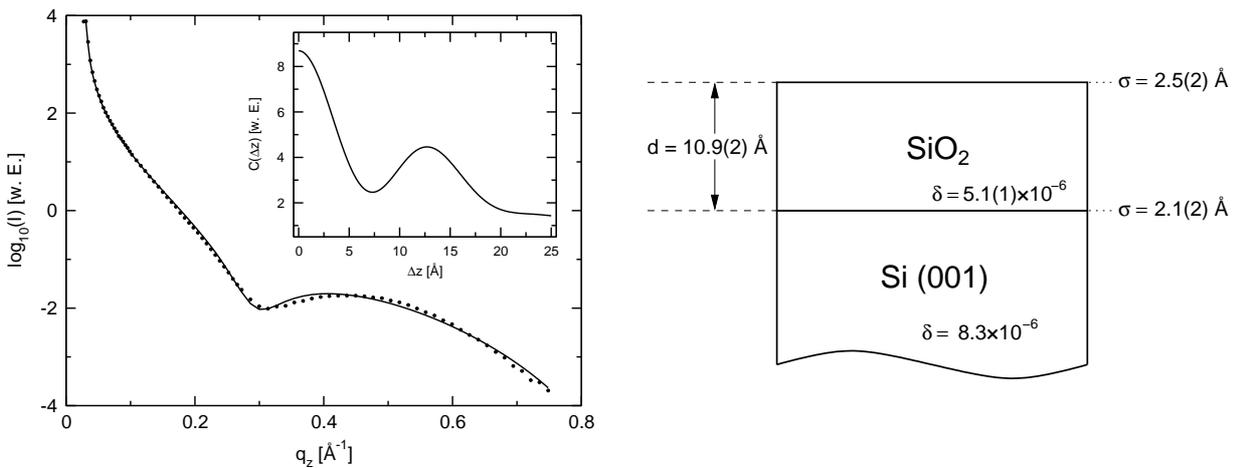
In dieser Arbeit wurden zwei TMR-Systeme untersucht, deren Tunnelbarriere aus UV-oxidiertem Aluminium besteht, vgl. Abb. 1.5. Dazu gehört zum Einen das System  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , zu dem verschiedene Proben mit unterschiedlicher Oxidationsdauer untersucht wurden.

Als Zweites ist das System  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$  zu nennen. Dazu wurden Proben unterschiedlicher Schichtarchitektur untersucht, die verschiedene Präparationsstufen repräsentieren.

Bei beiden Typen von TMR-Systemen dienten handelsübliche Siliziumeinkristalle mit

einer Oxidüberschicht als Substrat. Die Oberflächenbeschaffenheit eines derartigen Si(001)-Kristalles, dessen Oberfläche mit dem RCA-Verfahren präpariert ist, wurde separat mittels Röntgenreflektivität untersucht. Das RCA-Verfahren ist ein zweistufiger Prozeß [129]. Dabei wird der Kristall in eine Lösung aus  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und deionisiertem Wasser getaucht, wobei kontinuierlich das Oxid durch Ammoniak abgelöst wird und freie Oberflächenbereiche durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert werden. Im zweiten Prozeßschritt werden in einer Lösung aus  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Wasser metallische Partikel gelöst, die als Verunreinigungen aus dem ersten Prozeßschritt übriggeblieben sind.

Die Reflektivität, das Fourierspektrum und das Schichtschema mit Fitparametern sind in Abb. 10.1 zu sehen. Für die Stöchiometrie der Oxidschicht ist  $\text{SiO}_2$  angenommen worden. Das Fourierspektrum zeigt ein Maximum bei ca.  $13 \text{ \AA}$ , was in etwa der Dicke der Oxidschicht entspricht. Die RMS-Parameter von etwa  $2 \text{ \AA}$  können sowohl von Rauigkeit, als auch von der Diffusion des Oxidationsprozesses bestimmt sein, s. d. die strukturelle RMS-Rauigkeit der Oberfläche evtl. geringer als  $2 \text{ \AA}$  ist. Die Oxidschicht hat der Röntgendiffraktion zufolge eine Dichte von  $1.44 \text{ g/cm}^3$  und ist weder mit der amorphen Modifikation noch mit kristallinen  $\alpha$ -Quarz-Modifikation von  $\text{SiO}_2$  ( $2.2 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $2.65 \text{ g/cm}^3$ ) vergleichbar.



**Abb. 10.1:** Reflektivität eines handelsüblichen, nach dem RCA-Verfahren präparierten Si(001)-Substrates (links) und Schichtschema mit Ergebnissen einer Modellauswertung (rechts). Der Einsatz (links) zeigt das Fourierspektrum, aus dem die Oxidschichtdicke näherungsweise hervorgeht. Die Messung wurde bei einer Energie von  $7705 \text{ eV}$  durchgeführt.

## 10.1 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

Zu diesem TMR-Schichtsystem wurden fünf Proben mit der Schichtkonfiguration

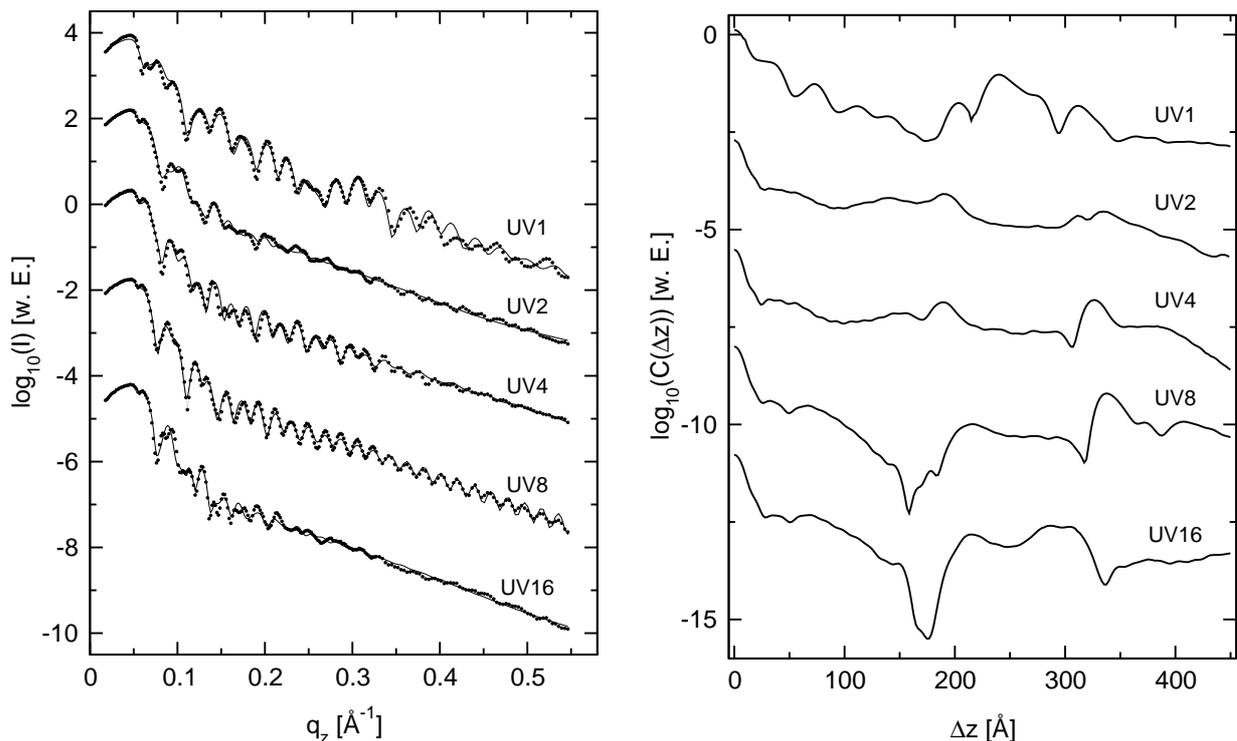
$$\text{Co}(150 \text{ \AA})/\text{UV-ox. Al}(40 \text{ \AA})/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(200 \text{ \AA})/\text{SiO}_2/\text{Si}$$

untersucht. Die Präparation der Proben ist in [155] beschrieben. Die Metallschichten sind mit Sputterdeposition hergestellt worden. Die Tunnelbarriere wurde durch in-situ

UV-Oxidation einer 40 Å dicken Aluminiumschicht erzeugt, wonach die Co-Schicht deponiert wurde. Die Oxidationsdauer betrug für die fünf Proben 1, 2, 4, 8 und 16 Minuten. Mit Hilfe von Reflektivitätsmessungen sollen Aussagen über die Dicke und Dichte der Aluminiumoxidschicht<sup>1</sup> in Abhängigkeit der Oxidationsdauer gemacht werden. Dabei ist davon auszugehen, daß die Al-Schicht nicht gänzlich oxidiert ist, s. d. stattdessen mit zwei Schichten, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al, zu rechnen ist. Die Proben werden im Folgenden der jeweiligen Oxidationsdauer entsprechend mit UV1, UV2, UV4, UV8 und UV16 bezeichnet. Die Messungen wurden bei einer Röntgenenergie von 10 keV durchgeführt.

Die Auswertung der Reflektivität stellte sich als sehr kompliziert und z. T. mit systematischen Schwierigkeiten behaftet heraus. Eine Ursache ist evtl. in der Abweichung vom symmetrischen Brechungsindexprofil der Grenzflächen zu suchen. Dafür kommt z. B. die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht in Frage, da bei der Oxidation ein Tunnelprozeß stattfindet, der unter Umständen ein kompliziertes Dichteprofil erzeugt. Daher sind die Ergebnisse der analytischen Auswertung als Schätzwerte aufzufassen, die neben statistischen auch mit systematischen Fehlern behaftet sein können.

In Abb. 10.2 sind die Reflektivitätsdaten mit Modellfitkurven und die Fourierspektren



**Abb. 10.2:** Reflektivität (links) und Fourierspektrum (rechts) von Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-TMR-Systemen.

zu sehen. Die Fourierspektren fallen z. T. recht unterschiedlich aus. Man kann aus ihnen die Gesamtschichtdicke von etwa 300 bis 350 Å ablesen, sowie die Schichtdicke von Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (Permalloy) bei ca. 200 Å. Bei den Reflektivitätsdaten ist die Intensitätsstruktur von Probe zu Probe unterschiedlich stark ausgeprägt, was eine konsistente Analyse

<sup>1</sup>Es wird hierbei von einer amorphen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ausgegangen.

erschwert. Da keine Schutzschicht aufgebracht worden ist, ist auf der Kobaltschicht ein dünnes CoO-Oxid angenommen worden. Der RMS-Parameter der SiO<sub>2</sub>/Si-Grenzfläche ist wegen geringer Empfindlichkeit bei 2 Å konstant gehalten worden, vgl. Abb. 10.1. Für die Röntgendiffraktionen von Co, Al und Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> ist von den jeweiligen Festkörperdichten ausgegangen worden.

Die Fitkurven zeigen eine im Allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Daten. Jedoch gehen aus den Modellanpassungen vereinzelte Parameter mit unphysikalisch großem Fehler hervor. Das kommt dadurch zustande, daß die Parameter in einem Bereich liegen, in dem die theoretische Reflektivität bei einer Parametervariation nahezu unverändert bleibt, s. d. die Kovarianzmatrixelemente sehr große Zahlenwerte annehmen. Diese Parameter sind im Schichtschema in Abb. 10.3 und Tab. 10.1 eingeklammert. Für die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke ergeben sich Werte von 3.7 bis 23 Å, wobei die ausserordentlich geringe Schichtdicke von 3.7 Å, die bei Probe UV1 ermittelt wurde, sehr unsicher ist. Von den 40 Å Al ist i. Allg. nur ein Teil oxidiert. Dabei ist keine Korrelation mit der Oxidationsdauer festzustellen. Die Summe der Schichtdicken  $d_{Al_2O_3}$  und  $d_{Al}$  entspricht grob etwa der gesputterten Al-Schichtdicke (40 Å). Die RMS-Parameter der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grenzflächen liegen zwischen 2 und 10 Å und sind gegenüber der Schichtdicke verhältnismäßig groß. Wegen der damit einhergehenden Grenzflächenüberlappung ist die Reflektivität nicht mit rauhigkeitsmodifizierten Fresnel-Koeffizienten, sondern mit einem in Scheiben der Dicke 0.2 Å unterteilten Brechungsindexverlauf gerechnet worden. Letztere Methode ist wesentlich zeitaufwendiger und liefert exakte Ergebnisse, die sich von der Rechnung mit modifizierten Fresnel-Koeffizienten unterscheiden.

Die ermittelten Röntgendiffraktionen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht streuen um einen Wert von  $8 \cdot 10^{-6}$  und liegen oberhalb der erwarteten Dispersion der amorphen Modifikation. In Tab. 10.2 sind zum Vergleich die Dichten und Röntgendiffraktionen kristalliner Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen und von amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgeführt.

	UV1	UV2	UV4	UV8	UV16
$\sigma_{Co/Al_2O_3}$ [Å]	(2.6)	9(6)	10.0(5)	3.0(1)	10(4)
$d_{Al_2O_3}$ [Å]	(3.7)	10(5)	23(1)	18.9(6)	(8)
$\sigma_{Al_2O_3/Al}$ [Å]	(0.4)	7(5)	4(1)	4.8(4)	(7.0)
$\delta_{Al_2O_3}$ [ $10^{-6}$ ]	(10.0)	(8.0)	6.9(4)	7.3(2)	(7.2)

**Tab. 10.1:** Zusammenfassung der Röntgenreflektometrieparameter der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht für die Proben UV1, UV2, UV4, UV8, UV16. Die Röntgendiffraktion bezieht sich auf eine Energie von 10 keV.

	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\kappa'$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3.62	3.42	3.25	3.68	3.65	3.98	3.20
$\delta$ [ $10^{-6}$ ]	7.43	7.02	6.67	7.56	7.49	8.17	6.57

**Tab. 10.2:** Dichten verschiedener Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen nach [156, 157] und Röntgendiffraktion bei 10 keV.

CoO	$\sigma = 5.8(2) \text{ \AA}$	$\sigma = 17(8) \text{ \AA}$	$\sigma = 7.4(4) \text{ \AA}$	$\sigma = 8.3(9) \text{ \AA}$	$\sigma = 10(2) \text{ \AA}$
	$d = 20.1(4) \text{ \AA}$	$d = 43(7) \text{ \AA}$	$d = 22(2) \text{ \AA}$	$d = 57(2) \text{ \AA}$	$d = 18(3) \text{ \AA}$
Co	$\delta = 1.01(5) \times 10^{-5}$	$\delta = 4(2) \times 10^{-6}$	$\delta = 1.34(8) \times 10^{-5}$	$\delta = 3.4(7) \times 10^{-6}$	$\delta = 1.0(6) \times 10^{-6}$
	$\sigma = 5.8(4) \text{ \AA}$	$\sigma = 11(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 7(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 15.3(7) \text{ \AA}$	$\sigma = 10(3) \text{ \AA}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$d = 51(5) \text{ \AA}$	$d = 113(12) \text{ \AA}$	$d = 101(2) \text{ \AA}$	$d = 135(1) \text{ \AA}$	$d = 125(13) \text{ \AA}$
	$\delta = 1.68 \times 10^{-5}$				
Al	$(\sigma = 2.6 \text{ \AA})$	$\sigma = 9(6) \text{ \AA}$	$\sigma = 10.0(5) \text{ \AA}$	$\sigma = 3.0(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 10(4) \text{ \AA}$
	$(d = 3.7 \text{ \AA})$	$d = 10(5) \text{ \AA}$	$d = 23(1) \text{ \AA}$	$d = 18.9(6) \text{ \AA}$	$(d = 8 \text{ \AA})$
Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub>	$(\delta = 1.0 \times 10^{-5})$	$(\delta = 8.0 \times 10^{-6})$	$\delta = 6.9(4) \times 10^{-6}$	$\delta = 7.3(2) \times 10^{-6}$	$(\delta = 7.2 \times 10^{-6})$
	$(\sigma = 0.4 \text{ \AA})$	$\sigma = 7(5) \text{ \AA}$	$\sigma = 4(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 4.8(4) \text{ \AA}$	$(\sigma = 7 \text{ \AA})$
SiO <sub>2</sub>	$d = 23.2(6) \text{ \AA}$	$d = 25(16) \text{ \AA}$	$d = 10(1) \text{ \AA}$	$d = 24(1) \text{ \AA}$	$d = 30(4) \text{ \AA}$
	$\delta = 5.47 \times 10^{-6}$				
Si	$\sigma = 6.7(2) \text{ \AA}$	$\sigma = 12.9(8) \text{ \AA}$	$\sigma = 14(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 14.3(6) \text{ \AA}$	$\sigma = 13.2(7) \text{ \AA}$
	$d = 204.1(4) \text{ \AA}$	$d = 262(2) \text{ \AA}$	$d = 158(1) \text{ \AA}$	$d = 264(1) \text{ \AA}$	$d = 237(1) \text{ \AA}$
Si	$\delta = 1.73 \times 10^{-5}$				
	$\sigma = 4.4(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 2.8(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 2.7(1) \text{ \AA}$	$\sigma = 8.8(3) \text{ \AA}$	$\sigma = 3.0(1) \text{ \AA}$
Si	$d = 12.6(5) \text{ \AA}$	$d = 14.2(2) \text{ \AA}$	$d = 13(3) \text{ \AA}$	$d = 17.5(6) \text{ \AA}$	$d = 12.8(4) \text{ \AA}$
	$\delta = 3.3(2) \times 10^{-6}$	$\delta = 3.7(1) \times 10^{-6}$	$\delta = 4.8(1) \times 10^{-6}$	$\delta = 2.7(2) \times 10^{-6}$	$\delta = 4.0(2) \times 10^{-6}$
Si	$\sigma = 2 \text{ \AA}$	$\sigma = 2 \text{ \AA}$	$\sigma = 2 \text{ \AA}$	$\sigma = 2 \text{ \AA}$	$\sigma = 2 \text{ \AA}$
	UV1	UV2	UV4	UV8	UV16

**Abb. 10.3:** Schichtschemas von Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>-TMR-Systemen. Die Röntgendispersionen beziehen sich auf  $E = 10 \text{ keV}$ . Parameter, die mit unphysikalisch großer Unbestimmtheit aus dem Fit hervorgehen, sind eingeklammert und ohne Fehlerangabe.

## 10.2 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co

Zur Untersuchung des Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co-Schichtsystems wurden vier Proben mit sukzessive ansteigender Anzahl von Schichten bzw. größer werdender Komplexität mit Röntgenreflektivität untersucht. Die vier Proben T1, T2, T3, T4 haben die nominalen Schichtkonfigurationen

$$T1 : \text{SiO}_2(53 \text{ \AA})/\text{Co}(96 \text{ \AA})/\text{SiO}_2/\text{Si}$$

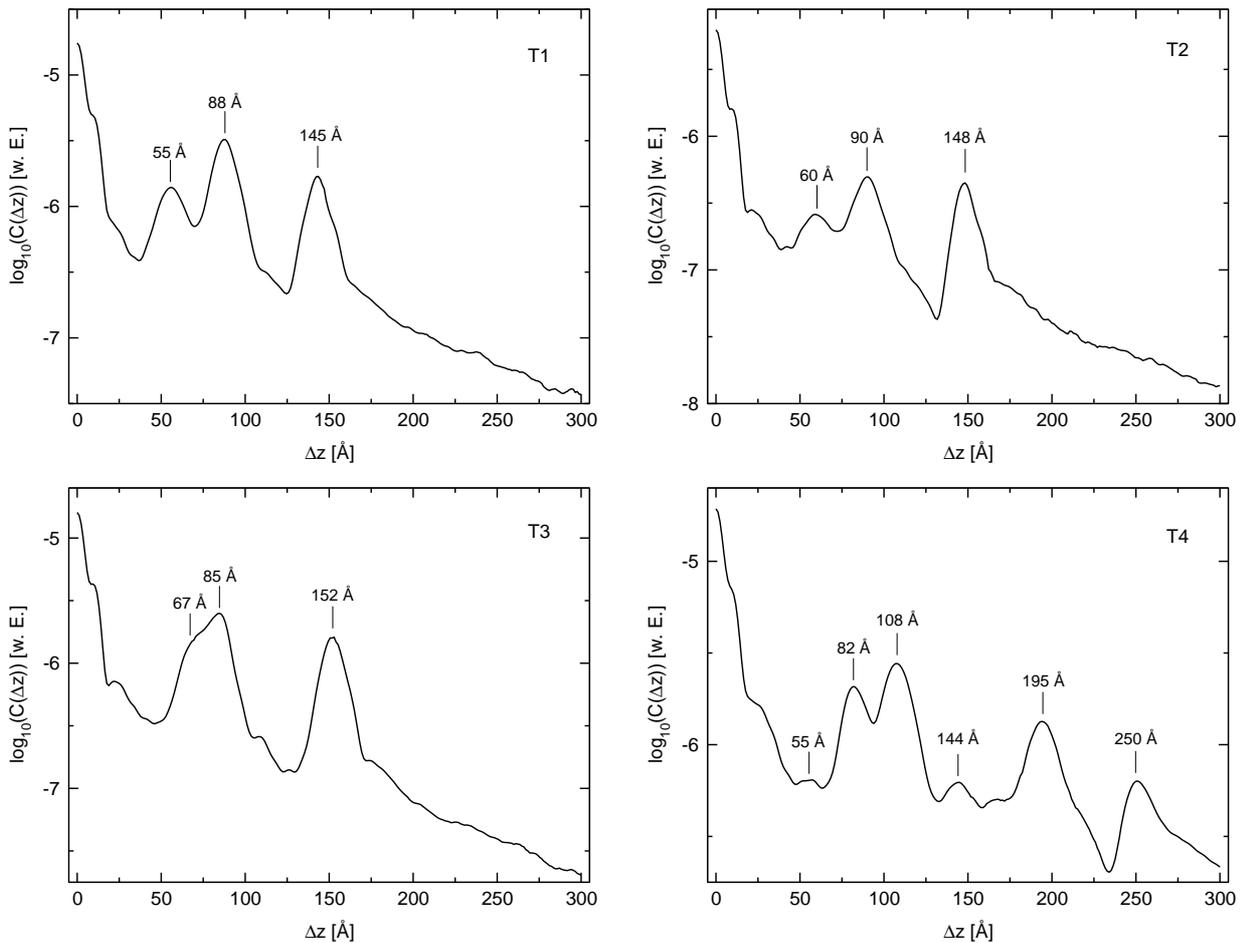
$$T2 : \text{SiO}_2(53 \text{ \AA})/\text{Al}(12 \text{ \AA})/\text{Co}(96 \text{ \AA})/\text{SiO}_2/\text{Si}$$

$$T3 : \text{SiO}_2(53 \text{ \AA})/\text{UV-ox. Al}(12 \text{ \AA})/\text{Co}(96 \text{ \AA})/\text{SiO}_2/\text{Si}$$

$$T4 : \text{SiO}_2(53 \text{ \AA})/\text{Co}(96 \text{ \AA})/\text{UV-ox. Al}(12 \text{ \AA})/\text{Co}(96 \text{ \AA})/\text{SiO}_2/\text{Si},$$

wobei die Al-Schichten bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 mbar eine Stunde lang UV-oxidiert wurden. Alle Proben sind mit einer Schicht aus SiO<sub>2</sub> abgedeckt. In Kap. 8 ist eine gesputterte SiO<sub>2</sub>-Schicht analysiert worden, mit dem Ergebnis, daß die obere Grenzfläche einen asymmetrischen Brechungsindexverlauf besitzt, der quantitativ bestimmt werden konnte. Bei den TMR-Proben ist hingegen ein symmetrischer Verlauf angenommen worden.

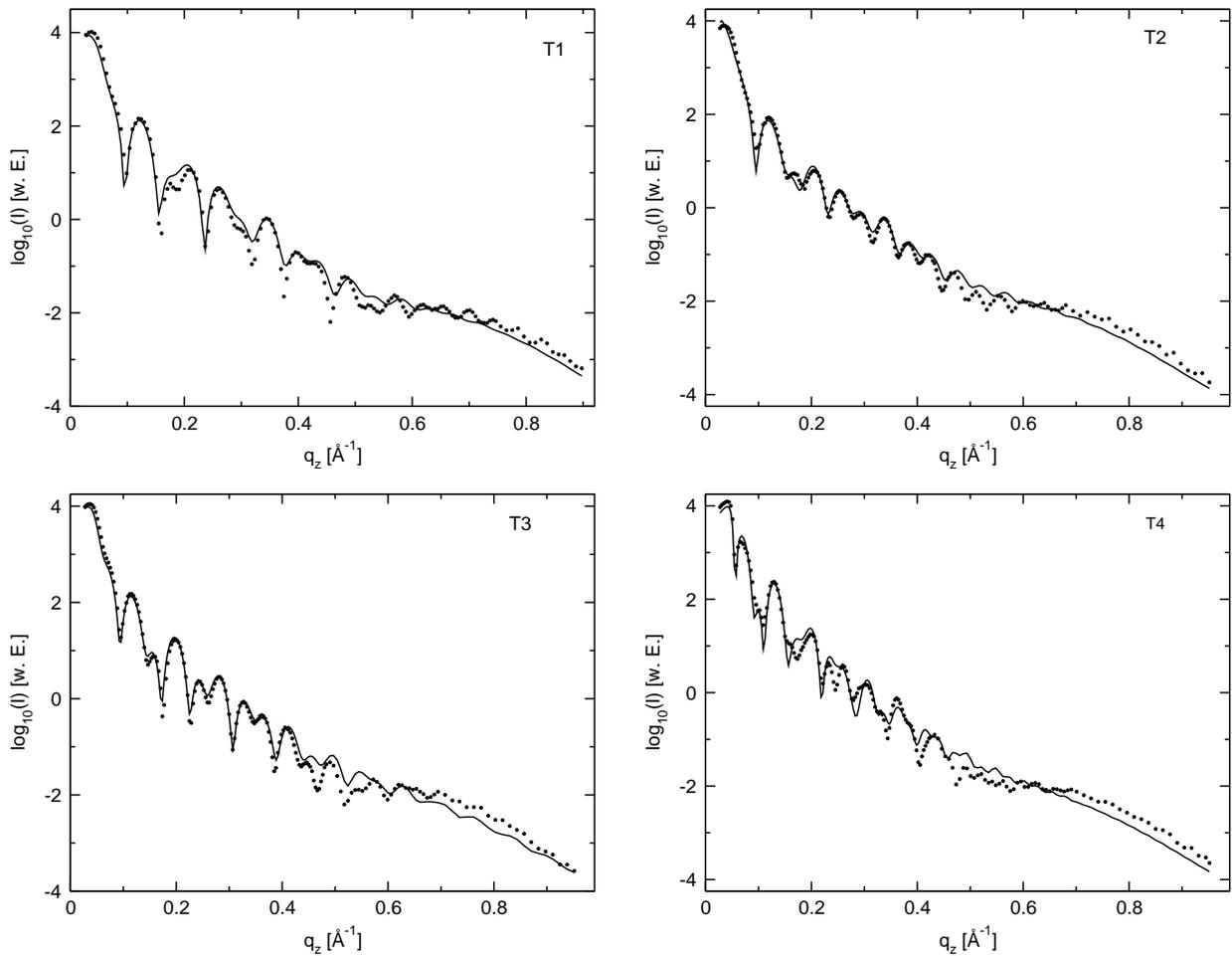
Die Reflektivitätsmessungen wurden bei einer Energie von 7705 eV, nahe der K-Kante von Kobalt durchgeführt. Die Röntgendispersion von Kobalt ist daher als freier Parameter zu behandeln.



**Abb. 10.4:** Fourierspektren der Reflektivität für die Proben T1, T2, T3 und T4 mit einem spektralen Integrationsbereich von  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Positionen einiger Maxima sind in den Spektren notiert.

Zunächst soll auf die Fourierspektren der Reflektivität in Abb. 10.4 eingegangen werden. Alle Spektren zeigen dabei einen verhältnismäßig hohen Grad an Schärfe, was eine direkte Einschätzung der Schichtdicken ermöglicht. Z. B. sind für die Probe mit dem einfachsten Schichtaufbau (T1) aus dem Fourierspektrum Maxima bei  $55 \text{ \AA}$ ,  $88 \text{ \AA}$  und  $145 \text{ \AA}$  zu erkennen, s. d. eine einfache Zuordnung gefunden werden kann. Man identifiziert  $55 \text{ \AA}$  als Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht,  $88 \text{ \AA}$  als Dicke der Co-Schicht und  $145 \text{ \AA}$  als ungefähre Summe der beiden Schichtdicken. Es ist zu beachten, daß die Fouriermethode auf der kinematischen Näherung beruht und dabei nur über einen eingeschränkten Spektralbereich integriert wird. Daher stimmen die Maxima i. Allg. nicht genau mit den tatsächlichen Schichtdicken bzw. Grenzflächenabständen überein, sondern sind erfahrungsgemäß geringfügig größer.

Die Modellfits der Reflektivitätsdaten in Abb. 10.5 zeigen nur im Bereich kleiner  $q_z$  eine gute Beschreibung. Für  $q_z > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  sind bei allen Proben deutliche Abweichungen zu sehen. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Höhenverteilung an den Grenzflächen von der symmetrischen Gaußverteilung abweicht bzw. asymmetrische Dichteprofile vorhanden sind. Da die Al-Schicht nur ca.  $10 \text{ \AA}$  dick ist, wurde bei den Rechnungen an-



**Abb. 10.5:** Reflektivität der Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co-Probenserie T1, T2, T3, T4.

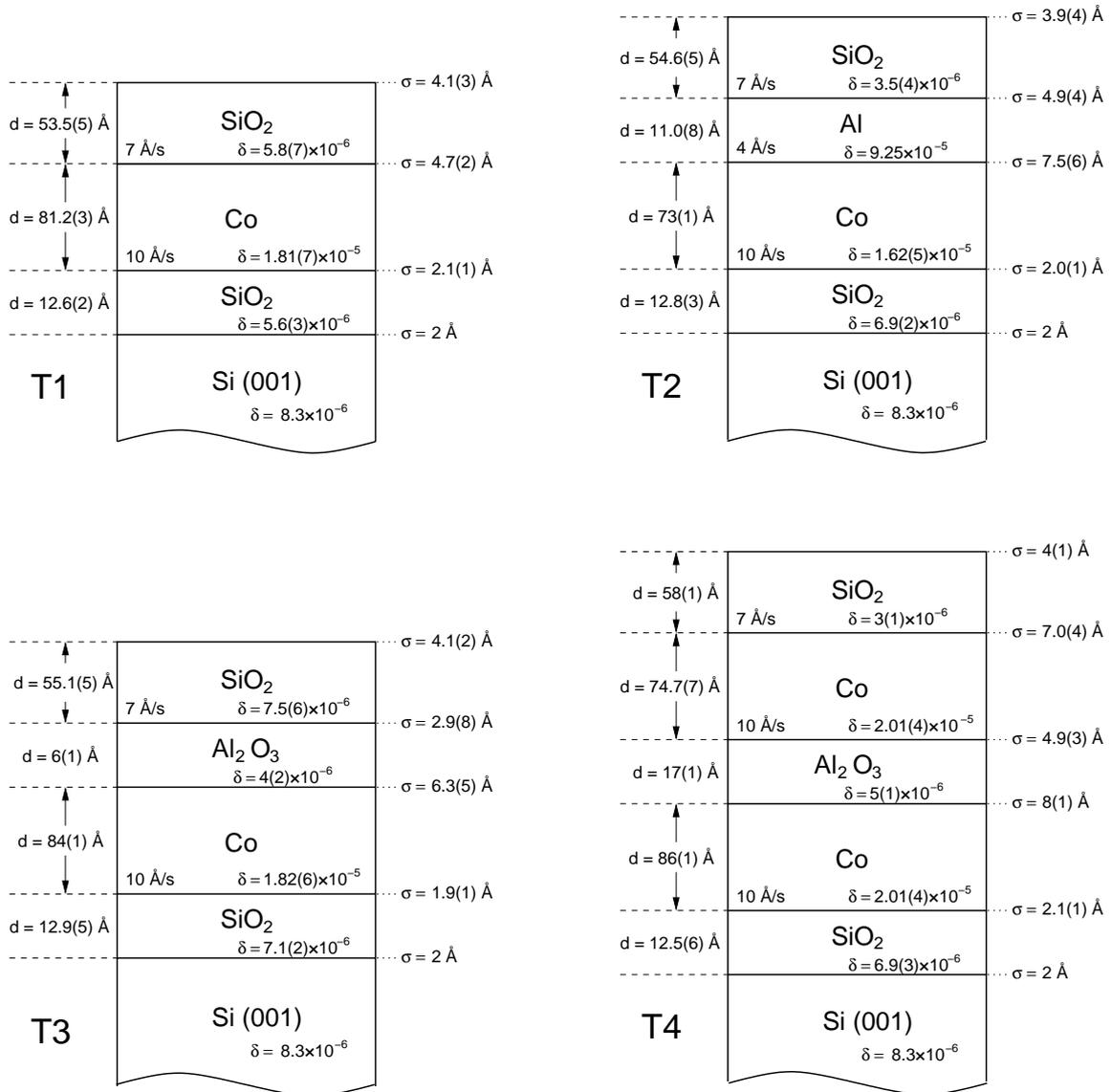
genommen, daß die Schicht vollständig oxidiert ist und die untere Co-Schicht davon unbeeinflusst ist<sup>2</sup>. Desweiteren ist der RMS-Parameter der SiO<sub>2</sub>/Si-Grenzfläche bei 2 Å konstant gehalten worden, vgl. Abb. 10.1. Für die Röntgendiffraktion der Al-Schicht ist von der Festkörperdichte ausgegangen worden.

Aus den Schichtschemas in Abb. 10.6 geht hervor, daß die Schichtdicken und Rauigkeiten bei allen Proben in etwa konsistente Werte besitzen. Der Brechungsindex von Co ist jedoch nicht für alle Proben gleich und liegt unterhalb von dem, der in Kap. 9 gefunden wurde. Das kann an einer entsprechend großen Leerstellenkonzentration liegen. Aufgrund systematischer Abweichungen können darüber keine sicheren Aussagen gemacht werden.

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten hätten den Fitsergebnissen der Röntgendiffraktion zufolge eine Dichte von etwa 1.4 g/cm<sup>3</sup>. Der Wert liegt weit unter dem, der bei dem Probensystem Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> ermittelt wurde. Es ist zu berücksichtigen, daß die Information über Schichten geringer Dicke in der Reflektivität bei höheren  $q_z$ -Werten enthalten ist. Diese Bereiche zeigen aber gerade signifikante Abweichungen, s. d. die betreffenden

<sup>2</sup>Es wurden Modellrechnungen unternommen, die eine partielle Oxidation bzw. eine dünne Al-Schicht berücksichtigen. Die Rechnungen führten jedoch auf unphysikalische Ergebnisse, da das kompliziertere Modellschema auf systematische Abweichungen sehr empfindlich ist.

Strukturparameter als grobe Schätzwerte aufgefaßt werden sollten.



**Abb. 10.6:** Schichtschemas der Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co-Probenserie T1, T2, T3, T4. Die Röntgendispersionen beziehen sich auf eine Energie von 7705 eV.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit handelt von der Untersuchung der Grenzflächenmorphologie von Magnetoelektronik-Schichtsystemen. Dazu wurden verschiedene Systeme von Co/Cu-Schichtungen präpariert und neben TMR-Systemen mit Röntgenreflektivität und diffuser Streuung untersucht.

Die Konzepte der Röntgenstreuung an Schichtsystemen wurden dabei an die spezifische Morphologie der Proben angepaßt. Hervorzuheben ist dabei die Überlappung der Höhenverteilungen dünner Zwischenschichtgrenzflächen, die aufgrund erhöhter Rauigkeit oder Interdiffusion zustande kommt. Anhand von zutreffenden, experimentellen Arbeiten ist gezeigt worden, daß eine mäßige Überlappung durch modifizierte Fresnel-Koeffizienten richtig beschrieben wird. Um stark überlappende Höhenverteilungen exakt zu behandeln, wurde ein Analyseprogramm entwickelt, bei dem der modellabhängige Brechungsindexverlauf in dünne Scheiben mit ideal glatten Grenzflächen unterteilt und daraus die Fresnel-Reflektivität berechnet wird.

Ein wichtiges Konzept bei der Behandlung der diffusen Streuung von Vielschichtsystemen ist die vertikale Korrelation rauher Grenzflächen. Die Analyse der experimentellen Daten hat gezeigt, daß die vertikale Korrelation oft nicht durch eine einheitliche, vertikale Korrelationslänge beschrieben werden kann. Dementsprechend sind Auswertemethoden (weiter-) entwickelt worden, die eine detailliertere Beschreibung der vertikalen Korrelation mittels mehrerer, der jeweiligen Schichtarchitektur angepaßten Korrelationslängen ermöglichen.

Die Entwicklung der experimentellen Meßmethode zweidimensional diffuser Streuung mittels Bildplatte sowie die Erarbeitung der Rechenmethode zu deren Auswertung sind ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit. Dazu wurde ein leistungsfähiges Rohdatenauswerteprogramm zur Bearbeitung von zweidimensionalen Streubildern erstellt, mit dem die für die spezielle Geometrie zweidimensional diffuser Streuung notwendigen Koordinatentransformationen und Korrekturen effizient durchgeführt werden können.

Es ist desweiteren ein Auswerteprogramm zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts zweidimensional diffuser Streuung erstellt worden, wodurch die gemessenen Streudaten mit theoretischen Intensitäten verglichen werden können. Die charakteristischen Merkmale zweidimensional diffuser Streuung sind anhand von Simulationen untersucht worden. Dabei zeigte sich, daß anhand der Intensitätsverteilung entlang  $q_y$ , d. h. senkrecht zur Einfallsebene insbesondere kurze Korrelationslängen empfindlich bestimmt werden können. Diese Eigenschaft ist anhand experimenteller Daten des Systems Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestätigt worden.

Auf der Grundlage der Modellierung von Brechungsindexverläufen und der Berechnung deren Reflektivität wurde eine numerische Methode zur Berechnung der Fresnel-Reflektivität eines einkristallinen Festkörpers erarbeitet. Im Gegensatz zur Kontinuumsnäherung, die nur bei kleinen Wellenvektorüberträgen eine korrekte Berechnung der Reflektivität liefert, kann durch die Modellierung der Elektronendichte auf atomarer Längenskala die Reflektivität für beliebige Einfallswinkel berechnet werden. Der Vergleich zwischen der Fresnel- und der Darwin-Reflektivität eines Einkristalles zeigte eine gute quantitative Übereinstimmung.

Mit der entwickelten Methode ist die Untersuchung verschiedener Oberflächenphänomene demonstriert worden, wie z. B. rauigkeitsabhängige Lagenbesetzungen, Gitterrelaxation innerhalb eines oberflächennahen Bereiches und oberflächeninduzierte Ordnung am Beispiel eines AuCu(001)-Einkristalles. Letzteres stellte die Motivation zur Entwicklung dieser numerischen Rechenmethode dar.

In dieser Arbeit ist Siliziummonoxid als Schutzschichtmaterial verwendet worden. Eine Röntgenstreuuntersuchung von Siliziummonoxidfilmen, die bei einer Substrattemperatur von 120°C mit einer Rate von 0.5 bis 1 Å/s auf flußsäuregeätzte Saphir-Substrate gedampft wurden, ergab für die Oberfläche sowohl einer 40 Å als auch einer 480 Å dicken SiO-Schicht eine RMS-Rauigkeit von etwa 7 Å, eine laterale Korrelationslänge in der Größenordnung von 100 Å sowie einen Rauigkeitsexponenten im Bereich 0.1. Ausgehend vom Wertebereich des Rauigkeitsexponenten kann angenommen werden, daß die Wachstumskinetik mit der stochastischen Deposition mit Oberflächenrelaxation zusammenhängt.

Eine SiO-Schicht, die auf einem bei 980°C getemperten Saphir-Substrat bei Zimmertemperatur aufgedampft wurde, hatte demgegenüber eine RMS-Rauigkeit von ca. 2 Å. Die aus der Röntgenreflektivität bestimmte Dichte der aufgedampften SiO-Filme besitzt bei den verschiedenen Proben Schwankungen von ca. 5%.

Die Morphologie und die thermische Stabilität einer Co(001)-Schicht, die auf einem Cu/Cr/Nb(001)-Puffer auf Saphir-Substrat präpariert wurde, ist mittels Röntgenstreuung untersucht worden. Die Co-Schichtoberfläche besitzt in etwa die gleiche RMS-Rauigkeit ( $\sim 5$  Å) wie die Cu(001)-Oberfläche. Aus der diffusen Röntgenstreuung geht deutlich eine vertikale Korrelation der Grenzflächen der Co-Schicht hervor, sowie kurze, laterale Korrelationslängen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Morphologie der Cu(001)- und Co(001)-Oberfläche aus dreidimensionalen Inseln besteht. Wie durch sukzessives Tempern und anschließende Röntgenstreuung nachgewiesen wurde, ist die Morphologie der Co/Cu-Grenzfläche bis zu Temperaturen von 375°C stabil. Sowohl die vertikalen als auch die lateralen Grenzflächenstrukturen bleiben durch das Tempern unbeeinträchtigt.

Die Präparation von Cu-Pufferschichten auf Si(001) bei RT und die Untersuchung der Aufräuhung der Cu-Oberfläche mittels spekulärer und diffuser Röntgenstreuung läßt auf einen Wachstumsmechanismus schließen, der von einer Diffusionsbarriere an Stufenkanten geprägt ist und zur Ausbildung dreidimensionaler Inseln führt. LEED-Untersuchungen zufolge nimmt die Kristallqualität bis zu Schichtdicken von 2000 Å

zu, wobei die Oberfläche eine RMS-Rauhigkeit von etwa 15 Å und eine laterale Korrelationslänge von  $\sim 600$  Å aufweist.

Die Eigenschaft von Cu-Atomen in Si einzudiffundieren, ist in der Literatur des öfteren beschrieben. In dieser Arbeit konnte die dadurch entstehende Diffusionsschicht quantitativ bestimmt werden.

Co/Cu/Co(001)-Schichtungen, die auf 2000 Å dicken Cu-Puffern bei RT präpariert wurden, sind mittels spekulärer und diffuser Röntgenstreuung analysiert worden. Die Morphologie der Grenzflächen ist wesentlich durch die Oberfläche des Cu-Puffers bestimmt und besitzt vergleichbare laterale wie vertikale Struktureigenschaften. Die Grenzflächen der Co/Cu-Schichten weisen eine sehr hohe, vertikale Korrelation auf, die mit einem lagenweisen Wachstum von Co auf Cu(001) mit einer hohen Grenzflächenreplikation begründet werden kann.

Es wurden zwei TMR-Systeme untersucht, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe und Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co. Bei beiden Systemen wurde die Oxidschicht durch UV-Oxidation von aufgesputtertem Aluminium präpariert.

Die vertikale Schichtstruktur wurde durch Röntgenreflektivität bestimmt. Dabei ist eine größere Überlappung der Zwischenschichtgrenzflächen festgestellt worden. Wegen einer allgemein hohen Komplexität und teilweise geringen Empfindlichkeit konnte die Morphologie der Oxidzwischenschicht z. T. nur mit großer Ungenauigkeit bestimmt werden.

Die Untersuchung von Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiFe-Proben mit unterschiedlicher Oxidationsdauer der Zwischenschicht ergab keine Korrelation zwischen der Oxidationsdauer und der Beschaffenheit der Oxidschicht. Die Dicke der Oxidschichten liegt im Bereich zwischen 10 und 20 Å, für die Röntgendiffraktion ergeben sich Werte, die geringfügig größer sind als bei amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die Ergebnisse der Röntgenreflektivität der Schichtarchitektur des Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co-Systems sind mit den Präparationsparametern in grober Übereinstimmung. Wegen signifikanten Abweichungen zwischen Daten und Modellrechnung können diese Ergebnisse systematische Fehler aufweisen und stellen daher grobe Schätzwerte dar.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind hinsichtlich des GMR- und TMR-Effektes insofern bedeutend, daß sie eine Einschätzung der Anwendbarkeit und Aussagekraft der Grenzflächencharakterisierung von GMR- und TMR-Schichtsystemen mittels spekulärer und diffuser Röntgenstreuung liefern. Dabei hat sich herausgestellt, daß die spekuläre Röntgenstreuung gut geeignet ist, die vertikale Schichtstruktur von MBE-präparierten Schichtsystemen wie z. B. Co/Cu/Co recht zuverlässig zu bestimmen. Bei der Beschreibung der diffusen Röntgenstreuung derartiger Schichtsysteme sind oft vereinfachende und angepaßte Modellannahmen notwendig, so daß die statistische Beschreibung der lateralen Grenzflächenmorphologie gegebenenfalls nur näherungsweise durchführbar ist.

Detaillierte und vergleichende Untersuchungen, die die Grenzflächenmorphologie zu den magnetischen Kopplungseigenschaften sowie den Magnetowiderstandseffekten in Bezug stellen, sind daher insbesondere für strukturell möglichst einfache Schichtsysteme interessant.



# Anhang A

## Abkürzungen

AES	: Augerelektronen-Spektroskopie
BA	: Born Approximation
CIP	: Current In Plane
CPP	: Current Perpendicular to Plane
DWBA	: Distorted Wave Born Approximation
EXAFS	: Extended X-Ray Absorption Fine Structure
GMR	: Giant Magneto-Resistance (Riesenmagnetowiderstand)
HREM	: High-Resolution Electron Microscopy (Hochauflösende Elektronenmikroskopie)
MBE	: Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
LEED	: Low Energy Electron Diffraction (Niederenergetische Elektronenbeugung)
MIM	: Metall-Isolator-Metall
ML	: Monolayer (Monolage)
MOKE	: Magneto-Optical Kerr Effekt (Magnetooptischer Kerr-Effekt)
STM	: Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
TMR	: Tunnel Magnetoresistance (Tunnelmagnetowiderstand)
RBS	: Rutherford Backscattering
RMS	: Root Mean Square (Wurzel der mittleren, quadratischen Abweichung)
RKKY	: Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
RT	: Room Temperature (Zimmertemperatur)
SPNR	: Spin Polarized Neutron Reflectivity (Spinpolarisierte Neutronenreflektivität)

# Anhang B

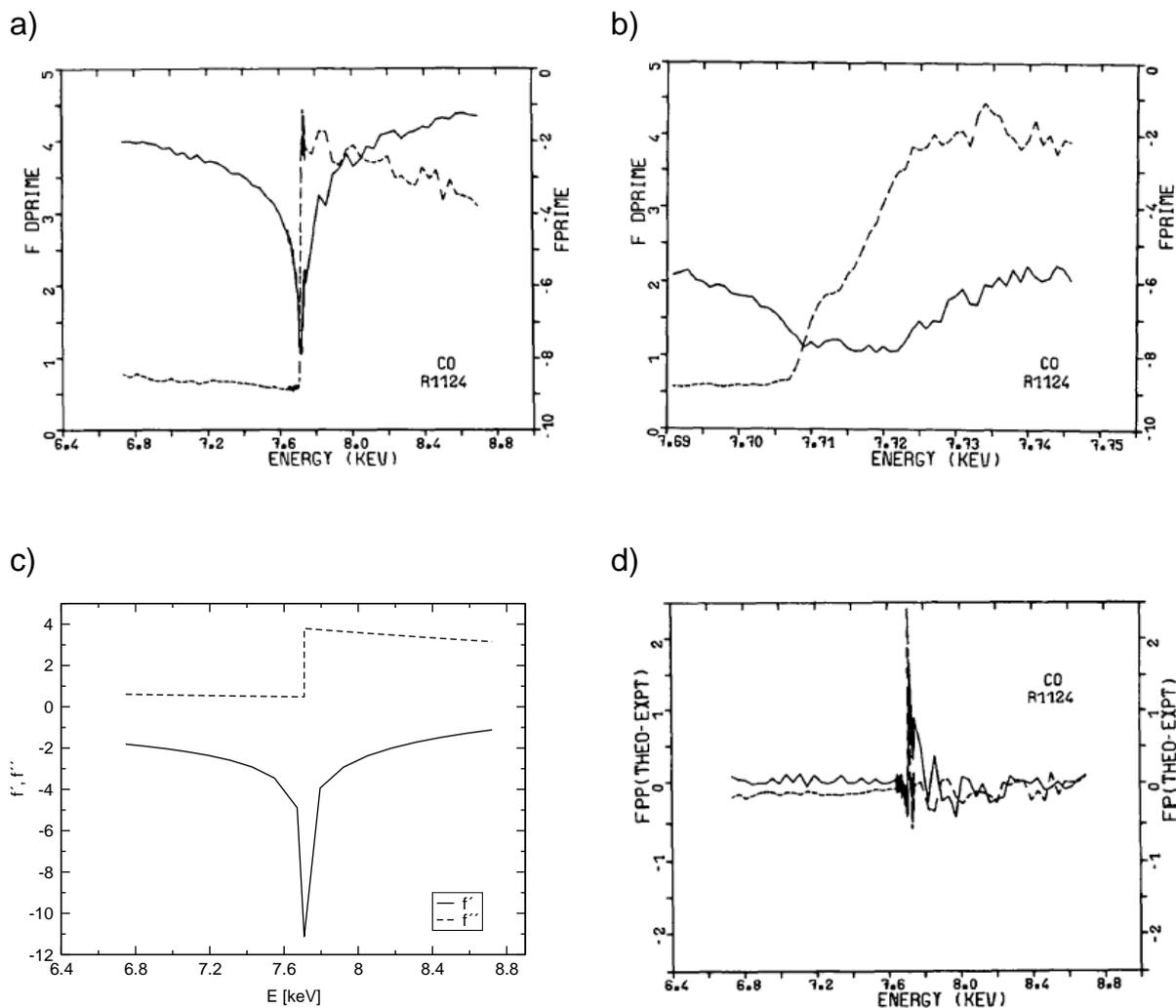
## Anomale Dispersion von Kobalt

Ein wesentlicher, experimenteller Aspekt der Röntgenstreuemessungen an Co/Cu-Schichten liegt in der Anwendung der anomalen Streuung zur Vergrößerung des Kontrastes zwischen Co und Cu. Bei der Röntgenstreuung von Co/Cu-Schichtsystemen wurde die anomale Dispersion von Co ausgenutzt. Die Notwendigkeit ergibt sich aus dem geringen Unterschied der Elektronendichten von Co und Cu. Bei fcc-Co beträgt die Elektronendichte  $2.43 \text{ \AA}^{-3}$ , bei Cu  $2.46 \text{ \AA}^{-3}$ . Weit oberhalb von atomaren Bindungsenergien, wo die Formfaktoren etwa den Ordnungszahlen entsprechen, beträgt der Röntgenkontrast zwischen Co und Cu etwa 1 bis 2%.

An Absorptionskanten, wie z. B. an der K-Kante von Co bei 7709 eV ist der Formfaktor stark energieabhängig und gegenüber dem Bereich normaler Streuung vermindert, s. d. der Röntgenkontrast gegenüber Cu empfindlich erhöht werden kann. Um Fluoreszenzstrahlung zu vermeiden, sollte die Energie unter die Absorptionskante gefahren werden, z. B. auf 7705 eV wie es in dieser Arbeit der Fall war. Für den energieabhängigen Formfaktor  $f(0, \omega)$  von Co sind sowohl theoretische als auch experimentelle Daten vorhanden.

Aus einer Interpolation, gerechneter Tabellenwerte in [30] folgt  $f' \approx -10.7$  bei 7705 eV, und daraus eine Röntgendiffusion von  $\delta_{Co} = 1.74 \cdot 10^{-5}$ , s. Abb. B.1 c).

Experimentelle Werte unterscheiden sich davon deutlich. Die anomale Dispersion von Co an der K-Kante ist von R. Begum et al. mit der Methode der Zweistrahlinterferenz experimentell mit einer Energieauflösung von etwa 0.5 eV bestimmt worden [158]. Abb. B.1 b) stellt den Bereich der K-Kante von Co detailliert dar. Daraus kann man einen Wert von  $f' \approx -6.8$  bei 7705 eV entnehmen, woraus sich eine Dispersion von  $\delta_{Co} = 2.13 \cdot 10^{-5}$  ergibt. Die Dispersion von Cu ist bei 7705 eV  $\delta_{Cu} = 2.69 \cdot 10^{-5}$ , woraus ein Röntgenkontrast von ca. 21% zwischen Co und Cu folgt.

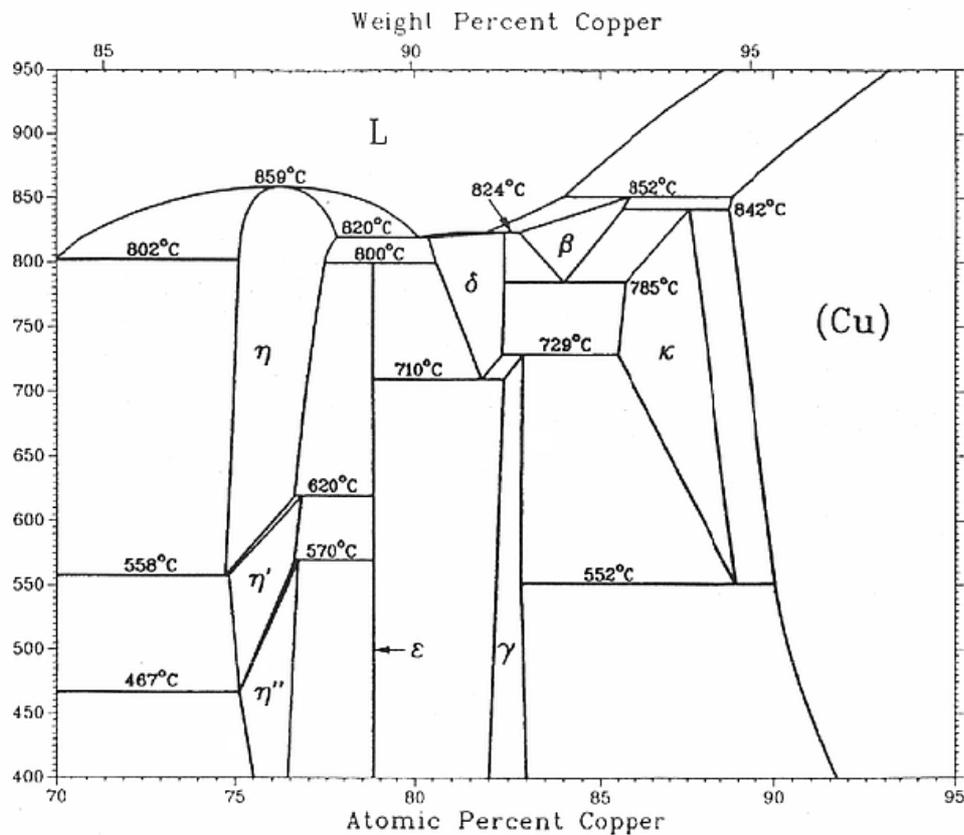


**Abb. B.1:** Anomale Dispersion an der K-Kante von Co. a)  $f'$  und  $f''$  nach [158] im Energiebereich von 6.8 keV bis 8.8 keV, b) im kantennahen Bereich von 7.69 keV bis 7.75 keV und d) Abweichung zwischen Theorie und Experiment. c) Tabellierte Werte aus [30].

# Anhang C

## Phasendiagramme von Cu-Legierungen

### C.1 Cu-Si



**Abb. C.1:** Phasendiagramm der Legierung Cu-Si im Bereich 70 - 95 at.% Cu nach [159].

Das Phasendiagramm von Cu-Si zeigt eine Vielzahl stöchiometrischer, kristalliner Ver-

bindungen für Cu-Konzentrationen oberhalb 70% [159], s. Abb. C.1. Die kristallinen Phasen sind zumeist bei höheren Temperaturen vorherrschend. Bei Zimmertemperatur und  $\sim 75$  at.% Cu ist die orthorhombische  $\text{Cu}_3\text{Si}$ -Verbindung  $\eta''$  stabil.

## C.2 Au-Cu

Die Legierung AuCu besitzt drei kristalline Phasen. Oberhalb von  $410^\circ\text{C}$  ist das System kubisch flächenzentriert ( $a = 3.96 \text{ \AA}$ ) und ungeordnet, d. h., die Atome sind im Volumen willkürlich verteilt. Zwischen  $410^\circ\text{C}$  und  $385^\circ\text{C}$  besitzt AuCu die langperiodisch modulierte, orthorhombische Kristallstruktur AuCu(II). Unterhalb  $385^\circ\text{C}$  besitzt die Legierung eine geordnete, tetragonale  $L_{10}$ -Kristallstruktur ( $a = b = 3.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.67 \text{ \AA}$ ).

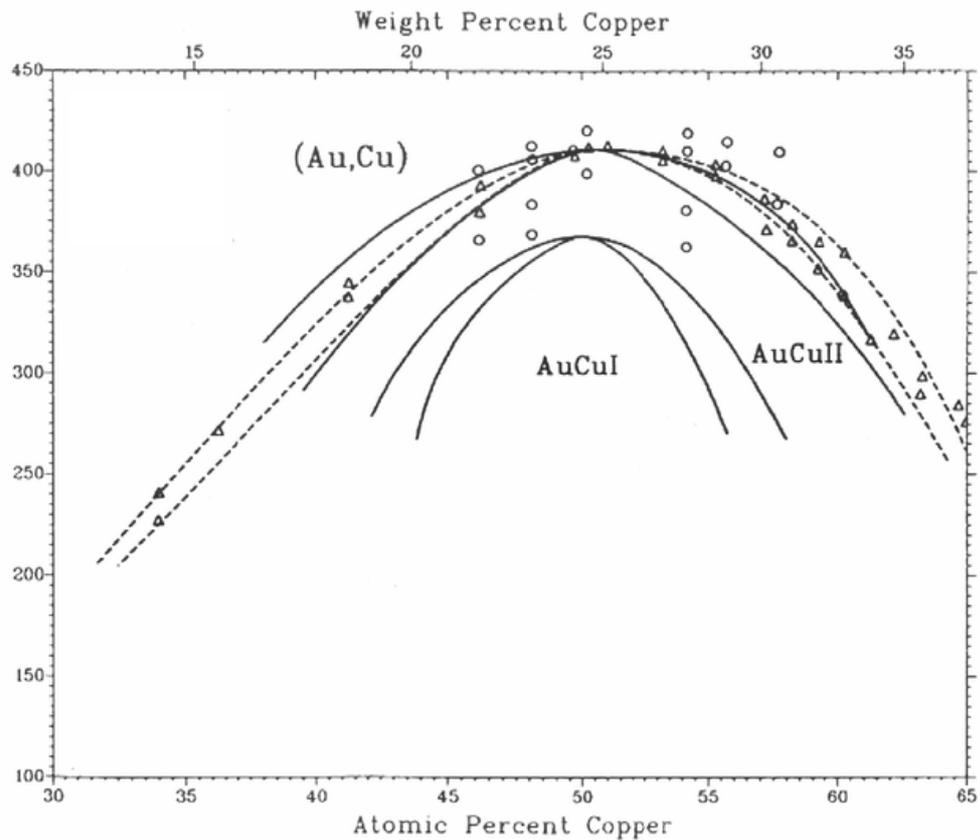


Abb. C.2: Phasendiagramm der Legierung Au-Cu nach [100].



# Literaturverzeichnis

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, und H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442 (1986).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, und W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [3] P. Bruno, Phys. Rev. B **52**, 411 (1995).
- [4] P. Bruno, Theory of interlayer exchange coupling, in *Magnetische Schichtsysteme*, 30. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1999.
- [5] W. Weber, R. Allenspach, und A. Bischof, Europhys. Lett. **31**, 491 (1995).
- [6] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, und K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. **66**, 2152 (1991).
- [7] L. Néel, Comp. Rend. Acad. Sci. (France) **255**, 1545 (1962).
- [8] J. C. Slonczewski, Phys. Rev. Lett. **67**, 3172 (1991).
- [9] M. Schäfer et al., J. Appl. Phys. **77**, 6432 (1995).
- [10] T. Brückel und E. Kentzinger, Streumethoden zur Untersuchung von Dünnschichtsystemen, in *Magnetische Schichtsysteme*, 30. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1999.
- [11] S. S. P. Parkin, N. Moore, und K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. **64**, 2304 (1990).
- [12] B. Dieny et al., Phys. Rev. B **43**, 1297 (1991).
- [13] A. E. Berkowitz et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).
- [14] J. Barnaś und Y. Bruynseraede, J. Magn. Magn. Mater. **156**, 287 (1996).
- [15] J. Schelten, Tunnelmagnetowiderstand, in *Magnetische Schichtsysteme*, 30. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1999.
- [16] P. H. Dederichs, Spinabhängiges Tunneln, in *Magnetische Schichtsysteme*, 30. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1999.
- [17] M. Julliere, Phys. Lett. **A54**, 225 (1975).

- [18] J. M. MacLaren, X. G. Zhang, und W. H. Butler, *Phys. Rev. B* **56**, 11827 (1997).
- [19] L. P. H. Juergens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, und E. J. Mittemeijer, *Surf. Sci.* **506**, 313 (2002).
- [20] N. Cabrera und N. F. Mott, *Rep. Progr. Phys.* **12**, 163 (1949).
- [21] C. shun Lu, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 578 (1974).
- [22] U. Rücker, *Magnetische Kopplungsphänomene in epitaktischen Schichtsystemen aus Eisen und dem ferromagnetischen Halbleiter Europiumsulfid*, Dissertation, Universität Köln, 1998.
- [23] M. P. Seah und W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal. I* (1979).
- [24] H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solid materials*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995.
- [25] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VHC, Weinheim, 2. Auflage, 1985.
- [26] C. L. Hedberg, Herausgeber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Prairie, 1976.
- [27] H. G. Haubold, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1943 (1989).
- [28] R. W. James, *The optical principles of the diffraction of x-rays*, G. Bell and Sons ltd., London, 1962.
- [29] G. Materlijk, C. J. Sparks, und K. Fischer, *Resonant Anomalous X-Ray Scattering*, North Holland, Amsterdam, 1994.
- [30] B. L. Henke, E. M. Gullikson, und J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54** (1993).
- [31] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 3. Auflage, 1999.
- [32] X.-L. Zhou und S.-H. Chen, *Phys. Rep.* **257**, 223 (1995).
- [33] E. Hecht, *Optik*, Addison-Wesley Publishing Company, Bonn, 1989.
- [34] V. Holý, J. Kuběna, I. Ohlídal, K. Lischka, und W. Plotz, *Phys. Rev. B* **47**, 15896 (1993).
- [35] L. G. Parrat, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [36] A. V. Andreev, A. G. Michette, und A. Renwick, *J. Mod. Opt.* **35**, 1667 (1988).
- [37] D. Bahr, W. Press, R. Jevasinski, und S. Mantl, *Phys. Rev. B* **93**, 4385 (1993).
- [38] L. Névot und P. Croce, *Revue de Physique appliquée* **15**, 761 (1980).

- 
- [39] T. Gu, A. I. Goldman, und M. Mao, Phys. Rev. B **56**, 6474 (1997).
- [40] E. S. Wu und W. W. Webb, Phys. Rev. A **8**, 2065 (1973).
- [41] P. S. Persham und J. Als-Nielsen, Phys. Rev. Lett. **52**, 759 (1984).
- [42] O. H. Seeck et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 2713 (1997).
- [43] K. M. Zimmermann et al., Phys. Rev. B **62**, 10377 (2000).
- [44] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman and Company, New York, 1983.
- [45] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, und H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
- [46] G. Palasantzas und J. Krim, Phys. Rev. B **48**, 2873 (1993).
- [47] M. F. Barnsley et al., *The Science of Fractal Images*, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [48] F. Family und T. Vicsek, J. Phys. A **18**, L75 (1985).
- [49] F. Family, Physica A **168**, 561 (1990).
- [50] M. Kardar, Physica B **221**, 60 (1996).
- [51] G. Dobrescu und M. Rusu, Advances in Colloid and Interface Science **95**, 83 (2002).
- [52] F. Family, J. Phys. A **19**, 441 (1986).
- [53] R. Baiod, D. Kessler, P. Ramanlal, L. Sander, und R. Savit, Phys. Rev. A **38**, 3672 (1988).
- [54] D. E. Wolf und J. Villain, Europhys. Lett. **13**, 389 (1990).
- [55] S. D. Sarma und P. Tamborenea, Phys. Rev. Lett. **66**, 325 (1992).
- [56] S. F. Edwards und D. R. Wilkinson, Proc. R. Soc. London A **381**, 17 (1982).
- [57] T. Nattermann und L. H. Tang, Phys. Rev. A **45**, 7156 (1992).
- [58] M. Kardar, G. Parisi, und Y. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **56**, 889 (1986).
- [59] D. E. Wolf und J. Kertész, Europhys. Lett. **4**, 651 (1987).
- [60] J. M. Kim, Phys. Rev. Lett. **62**, 2289 (1989).
- [61] Z. W. Lai und S. D. Sarma, Phys. Rev. Lett. **66**, 2348 (1991).
- [62] R. L. Schwoebel, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).

- [63] R. L. Schwoebel, J. Appl. Phys. **40**, 614 (1968).
- [64] J. Villain, J. Phys. I(Fr.) **1**, 19 (1991).
- [65] M. Siegert, Phys. Rev. Lett. **73**, 1517 (1994).
- [66] M. D. Johnson et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 116 (1994).
- [67] L. I. Schiff, *Quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 3. Auflage, 1968.
- [68] G. H. Vineyard, Phys. Rev. B **26**, 4902 (1982).
- [69] J. Stettner, *Charakterisierung von rauhen MBE-CoSi<sub>2</sub>/Si-Schichtsystemen mittels Röntgenstreuung*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1995.
- [70] V. Holý und T. Baumbach, Phys. Rev. B **49**, 10668 (1994).
- [71] A. Messiah, *Quantenmechanik*, de Gruyter, Berlin, 2. Auflage, 1985.
- [72] J. Stettner et al., Phys. Rev. B **53**, 1398 (1996).
- [73] Y. Yoneda, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963).
- [74] A. Gibaud, G. Vignaud, und S. K. Sinha, Acta Cryst. **A49**, 642 (1993).
- [75] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, und B. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge, 2. Auflage, 1992.
- [76] P. Guénard, G. Renaud, A. Barbier, und M. Gautier-Soyer, Surf. Rev. and Lett. **5**, 321 (1997).
- [77] R. Paniago et al., Phys. Rev. B **52**, 17052 (1995).
- [78] Molecular Dynamics inc., Storage phosphor autoradiography, Technischer Bericht, [www.mdyn.com](http://www.mdyn.com).
- [79] R. F. Johnston, S. C. Pickett, und D. L. Barker, Electrophoresis **11**, 355 (1990).
- [80] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a. M., 1993.
- [81] R. Piessens, E. deDoncker-Kapenga, C. W. Überhuber, und D. K. Kahaner, *QUADPACK - A Subroutine Package for Automatic Integration*, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [82] P. Herrasti et al., Phys. Rev. A **45**, 7440 (1992).
- [83] H. You, R. P. Chiarello, H. K. Kim, und K. G. Vandervoort, Phys. Rev. Lett. **70**, 2900 (1993).

- 
- [84] R. Chiarello, V. Panella, J. Krim, und C. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3408 (1991).
- [85] C. Ern et al., *Appl. Phys. A* **64**, 383 (1997).
- [86] S. Dietrich und H. Wagner, *Z. Phys. B* **56**, 207 (1984).
- [87] W. Schweika et al., Near surface order at CuAu(001)-surfaces, in *IFF-Jahresbericht 2001/2002*, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2002.
- [88] W. Schweika, D. P. Landau, und K. Binder, Continuous Phase Transitions at Surfaces of CuAu Alloy Models – A Monte Carlo Study of Surface Induced Order and Disorder, in *Stability of Materials*, Herausgeber : A. Gonis, Plenum Press, New York, 1996.
- [89] W. Schweika und D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **53**, 8937 (1996).
- [90] C. E. Botez, P. F. Miceli, und P. W. Stephens, *Phys. Rev. B* **64**, 125427 (2001).
- [91] L. Kissel und R. H. Pratt, Rayleigh scattering - elastic photon scattering by bound electrons, in *Atomic Inner-Shell Physics*, Plenum Publishing, New York, 1985.
- [92] P. P. Kane, *Phys. Rep.* **140**, 75 (1986).
- [93] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band III, IV, Kynoch-Press for International Crystallography, Birmingham, 1974.
- [94] B. W. Batterman, D. R. Chipman, und J. J. D. Marco, *Phys. Rev.* **122**, 68 (1961).
- [95] S. M. Durbin und G. C. Follis, *Phys. Rev. B* **51**, 10127 (1995).
- [96] W. Yashiro, Y. Ito, M. Takahashi, und T. Takahashi, *Surf. Sci.* **490**, 394 (2001).
- [97] R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* **10**, 1 (1989).
- [98] G. Renaud, *Surf. Sci. Rep.* **32**, 1 (1998).
- [99] W. C. Elliot, P. F. Miceli, T. Tse, und P. W. Stephens, *Physica B* **221**, 65 (1996).
- [100] H. Okamoto, Au-Cu (Gold-Copper), in *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, Herausgeber : P. R. Subramanian, D. J. Chakrabarti, und D. E. Laughlin, ASM International, Ohio, 1994.
- [101] A. Taylor und B. J. Kagle, *Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures*, Dover Publications, New York, 1963.
- [102] O. M. Magnussen et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4444 (1995).
- [103] M. J. Regan et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2498 (1995).

- [104] X. L. Zhou, L. T. Lee, S. H. Chen, und R. Strey, *Phys. Rev. A* **46**, 6479 (1992).
- [105] F. Stetter und M. Friz, *Chemiker Zeitung* **97**, 138 (1973).
- [106] C. Denecke, *Strukturuntersuchung an nicht-kristallinem Siliziummonoxid*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2000.
- [107] R. J. Temkin, *Journal of Non-Crystalline Solids* **17**, 215 (1975).
- [108] B. Friede und M. Jansen, *Journal of Non-Crystalline Solids* **204**, 202 (1996).
- [109] J. A. Yasaitis und R. Kaplow, *J. Appl. Phys.* **53**, 995 (1972).
- [110] A. Hohl, T. Wieder, und M. Knapp, Radial Distribution Function of Silicon Monoxide (SiO), Jahresbericht, HASYLAB bei DESY, Notkestr. 85, Hamburg, Germany, 1999.
- [111] CERAC inc., Silicon monoxide, Technischer Bericht, [www.cerac.com](http://www.cerac.com).
- [112] N. Chand et al., *J. Crys. Growth.* **148**, 336 (1995).
- [113] S. D. Nunzio, K. Theis-Bröhl, und H. Zabel, *Thin Solid Films* **279**, 180 (1996).
- [114] P. Bödeker et al., *Phys. Rev. B* **47**, 2353 (1993).
- [115] K. Bröhl, S. D. Nunzio, F. Schreiber, T. Zeidler, und H. Zabel, *J. Appl. Phys.* **75**, 6184 (1994).
- [116] A. Schreyer et al., *Phys. Rev. B* **47**, 15334 (1993).
- [117] W. F. Egelhoff und M. T. Kief, *Phys. Rev. B* **45**, 7795 (1992).
- [118] J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, und R. Miranda, *Phys. Rev. B* **47**, 13043 (1993).
- [119] J. Camarero et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2448 (1994).
- [120] J. Mayer, C. P. Flynn, und M. Rühle, *Ultramicroscopy* **33**, 51 (1990).
- [121] T. Nishizawa und K. Ishida, Co-Cu (Cobalt-Copper), in *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, Herausgeber : P. R. Subramanian, D. J. Chakrabarti, und D. E. Laughlin, ASM International, Ohio, 1994.
- [122] J. Fassbender, R. Allenspach, und U. Dürig, *Surf. Sci.* **383**, L742 (1997).
- [123] N. A. Levanov et al., *Phys. Rev. B* **61**, 2230 (2000).
- [124] C. G. Zimmermann et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1163 (1999).
- [125] G. L. Zhou, M. H. Yang, und C. P. Flynn, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4580 (1996).
- [126] C. Sürgers und H. von Löhneysen, *Appl. Phys. A* **54**, 350 (1992).

- 
- [127] P. A. Lee und J. B. Pendry, Phys. Rev. B **11**, 2795 (1975).
- [128] S. S. P. Parkin, Z. G. Li, und D. J. Smith, Appl. Phys. Lett. **58**, 2710 (1991).
- [129] W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, S. 49, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [130] C. A. Chang, J. C. Liu, und J. Angilello, Appl. Phys. Lett. **57**, 2239 (1990).
- [131] C. A. Chang, J. Appl. Phys. **67**, 566 (1990).
- [132] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, und V. A. Burrows, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2204 (1989).
- [133] G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. C. Chabal, und A. J. Becker, Appl. Phys. Lett. **58**, 1656 (1991).
- [134] M. Prigogine und J. J. Fripiat, J. Chem. Phys. **76**, 26 (1979).
- [135] E. Strasser, *Simulation von Topographieprozessen in der Halbleiterfertigung*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1994.
- [136] D. N. Nikogosyan, *Properties of Optical and Laser-Related Materials – A Handbook*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, 1997.
- [137] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 5. Auflage, 1984.
- [138] R. Naik et al., J. Magn. Magn. Mater. **121**, 761 (1993).
- [139] B. G. Demczyk, R. Naik, G. Auner, C. Kota, und U. Rao, J. Appl. Phys. **75**, 1956 (1994).
- [140] R. N. Hall und J. H. Racette, J. Appl. Phys. **35**, 379 (1964).
- [141] E. Kolowa, J. S. Chen, J. S. Reid, P. J. Pokela, und M. A. Nicolet, J. Appl. Phys. **70**, 1369 (1991).
- [142] R. Naik, C. Kota, J. S. Payson, und G. L. Dunifer, Phys. Rev. B **48**, 1008 (1993).
- [143] Y. Ezer et al., Materials Research Bulletin **33**, 1331 (1998).
- [144] H. Ono, T. Nakano, und T. Ohta, Appl. Phys. Lett. **64**, 12 (1994).
- [145] W. Schilling, Diffuse Streuung an Kristallen mit Fehlordnung, in *Streuemethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*, 27. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1996.
- [146] H. J. Ernst, F. Fabre, R. Folkerts, und J. Lapajoulade, Phys. Rev. Lett. **72**, 112 (1994).
- [147] J. K. Zuo und J. F. Wendelken, Phys. Rev. Lett. **78**, 2791 (1997).

- [148] C. Thompson, G. Palasantzas, Y. P. Feng, S. K. Sinha, und J. Krim, *Phys. Rev. B* **49**, 4902 (1994).
- [149] J. K. Solberg, *Acta Cryst.* **A34**, 684 (1978).
- [150] T. Ikeda, Y. Kawashima, H. Itoh, und T. Ichinokawa, *Surf. Sci.* **336**, 76 (1995).
- [151] A. Cebollada et al., *Phys. Rev. B* **39**, 9726 (1992).
- [152] J. J. de Miguel et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, 1 (1991).
- [153] G. S. Bales und A. Zangwill, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 692 (1989).
- [154] C. Tang, S. Alexander, und R. Bruinsma, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 772 (1990).
- [155] P. Rottländer, *Magnetic Tunnel Junctions with Barriers Fabricated by Means of UV-Light Assisted Oxidation*, Dissertation, Universität Köln, 1999.
- [156] W. Pies und A. Weiss, Kristallstrukturdaten anorganischer Verbindungen, in *LANDOLT-BÖRNSTEIN*, Herausgeber : K. H. Hellwege und A. M. Hellwege, Band 7, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.
- [157] G. Guitiérrez und B. Johansson, *Phys. Rev. B* **65**, 104202 (2002).
- [158] R. Begum, M. Hart, K. R. Lea, und D. P. Siddons, *Acta Cryst.* **A42**, 456 (1986).
- [159] R. W. Olesinski und G. J. Abbaschian, Cu-Si (Copper-Silicon), in *Phase Diagrams of Binary Copper Alloys*, Herausgeber : P. R. Subramanian, D. J. Chakrabarti, und D. E. Laughlin, ASM International, Ohio, 1994.

# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. T. Brückel für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Streumethoden durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. M. Wuttig danke ich sehr für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei den Herren Dr. E. Kentzinger und Dr. U. Rücker bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Einarbeitung in die Röntgenstreuung und Probenpräparation sowie bei den Herren Dr. O. H. Seeck und Dr. W. Schweika für zahlreiche, wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. G. Goerigk und Herrn Dr. D. Novikov danke ich für die Betreuung der externen Meßzeiten am Hamburger Synchrotronlabor.

Herrn Dipl. Phys. J. Voigt danke ich für die Einweisung und tatkräftige Unterstützung bei der Arbeit an der MBE-Anlage.

Ich danke Herrn Dipl. Phys. S. Stein für die Präparation zahlreicher TMR-Proben sowie Herrn Dr. P. Rottländer für die Möglichkeit, Röntgenstreuemessungen an seinen TMR-Proben durchzuführen.

Ich danke allen, die mich bei meiner Arbeit in sonstiger Hinsicht unterstützt haben.



# Lebenslauf

<b>Persönliche Daten</b>	Waldemar Babik Leipziger Str. 5 50321 Brühl geboren am 04.07.1971 in Oppeln/Oberschlesien Staatsangehörigkeit : deutsch Familienstand : ledig
<b>Schulaus - bildung</b>	1978 - 1982      Grundschule 1982 - 1991      Gymnasium
<b>Wehr-/ Ersatzdienst</b>	9.1991 - 9.1992      Zivildienst bei der Johanniter-Unfall-Hilfe e.V. in Brühl
<b>Studium</b>	10.1992 - 2.1998      Studium der Physik an der Universität Bonn
<b>Tätigkeiten</b>	10.1998 - 6.1999      Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Grenzflächen- und Vakuumphysik, Forschungszentrum Jülich  seit 7.1999              Wissenschaftliche Hilfskraft/Promotion am Institut für Streumethoden, Forschungszentrum Jülich