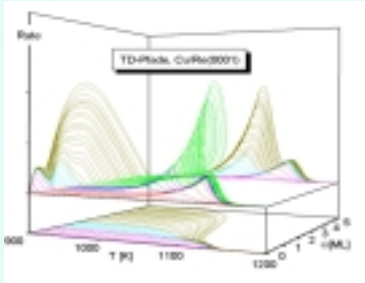
Wachstum von Kupfer auf unterschiedlich stark gestuften Rhenium(0001)-Oberflächen

FU Berlin

A. Mohr, R. Wagner, K. Christmann, Freie Universität Berlin, Institut für Chemie,
Takustr.3, 14195 Berlin, Tel +49-30-838-53751, e-mail: locke@chemie.fu-berlin.de

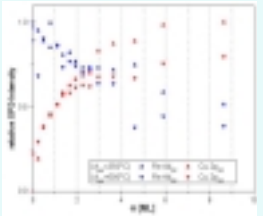
Quasi-SK-Wachstumsphasen von Kupfer auf Re(0001)

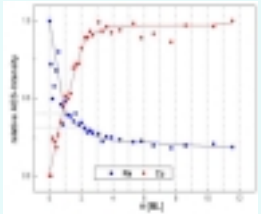


Thermodesorptionsspektren von bis zu 5 Lagen Kupfer auf Re(0001), gemessen mit einer Heizrate von 2.1K/s

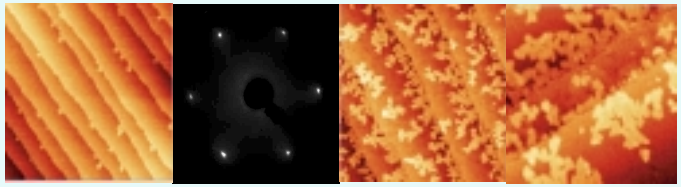
Aus den Thermodesorptionsspektren ermöglichen sich einige grundlegende Aussagen über das Wachstum von Kupfer auf der fast annähernd idealen Rhenium(0001)-Oberfläche. Es kommt zunächst zur Ausbildung von zwei Lagen Kupfer. Dies dokumentiert sich im TDS durch das Auftreten von zwei Hochtemperaturzuständen β_1 und β_2. Bis zu dieser Bedeckung ist der Verlauf der Intensitäten der Elektronenspektren sowohl für Rhenium als auch für Kupfer linear. Zwischen 350°C und 600°C ergeben sich hierbei keine Veränderungen, wie es für ein Wachstum von dichten Lagen zu erwarten ist.

Ab einem Bedeckungsgrad >2ML kommt es zur Ausbildung einer eher offenen Kupferschicht, aus der schließlich sich ein dicker Kupferfilm bildet und der in Bulk-Kupfer übergeht. Im TDS bewirkt dies das Auftreten eines Tieftemperaturzustandes β_3, der der Sublimation von Kupfer zugeordnet werden kann und dementsprechend durch eine 0. Desorptionsordnung gekennzeichnet ist. Die Intensitäten der XP-Signale für solche Schichten sind temperaturabhängig; beim Erhitzen werden sie kleiner. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß sich die Schicht verdichtet, so daß weniger Elektronen sie durchdringen können. Insgesamt läßt sich postulieren, daß die Kupferschicht nach dem Quasi-Stranski-Krastanov-Modus aufwächst, wobei 3D-Wachstum auf einer zwei Lagen dicken Schicht einsetzt.





links Röntgenphotoelektronenspektren (Re $4d_{3/2}$; Cu $2p_{3/2}$) und rechts Augerelektronenspektren (Re $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$; Cu $M_3N_1N_{2,3}$) von bis zu 10 Lagen dicken Kupferschichten auf Re(0001)



0.05ML, 1784Å x 1784Å, I=0.3nA, U=3mV, RT=300K | Typisches LEED-Bild von Cu- Schichten <0.5ML (E=90eV) | 0.44ML, 738Å x 738Å, I=0.21nA, U=3mV, RT=300K | 0.44ML, 448Å x 448Å, I=0.12nA, U=11mV, RT=300K

Die oben gezeigten RTM-Bilder präsentieren das Wachstumverhalten von Kupfer im Submonolagenbereich bei Raumtemperatur. Für sehr kleine Bedeckungen (0.05ML) beobachtet man ausschließlich an den Stufenkanten Aggregationskeime des Kupfers. Dies ist ein Hinweis für Oberflächendiffusion schon bei Raumtemperatur und widerspiegelt die Tatsache, daß die Bindung auf Grund erhöhter Koordination der Adsorbatteilchen an den Terrassenrändern größer ist, als auf der freien Fläche.

Mit zunehmender Kupferdeposition werden die Inseln, die die Stufenkanten berühren, größer und wachsen auf die freien Terrassen hinaus. Auch einzelne autonome Inseln auf den Terrassen werden beobachtet.

Auf den ersten Eindruck scheinen es irreguläre zweidimensionale fraktale Strukturen ohne bevorzugte Orientierung zu sein. Bei höherer Auflösung jedoch erkennt man zum Teil auch triangulare Gebilde, was die dreizählige Symmetrie der (0001)-Oberfläche widerspiegelt. Ähnlich wie beim System Cu/Ru(0001) entstehen diese dreieckigen Strukturen durch Belegung von hcp- und fcc-Plätzen durch die Adatome.

Bei höheren Substrattemperaturen (1000K) verdichtet sich die Kupferschicht (hier nicht gezeigt). Das Kupfer lagert sich ausschließlich an den Stufenkanten an, es bilden sich breite Kupferbänder entlang den Stufenkanten.

Im LEED-Bild sind bei einer Bedeckung von etwa 0.5 ML nur die Grundgitterreflexe der Re-Oberfläche zu erkennen. Diese sind scharf und zeigen keinerlei Überstruktur. Dies deutet darauf hin, daß das Kupfer in diesem Bedeckungsgradbereich pseudomorph aufwächst.

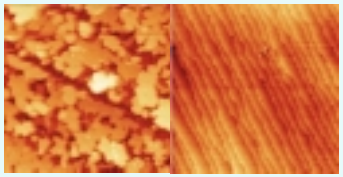
Für unsere Untersuchungen haben wir die Re(0001) - Oberfläche ausgewählt, weil einerseits Rhenium mit seinem Schmelzpunkt von 3726K thermisch sehr stabil ist, und deponierte Metalle wie zum Beispiel Kupfer mit einem Schmelzpunkt von 1356K durch Themodesorption von der Substratoberfläche leicht entfernt werden können. Andererseits ist die (0001)-Oberfläche, wegen der dicht gepackten Anordnung der Atome sehr glatt. Kupfer wurde als Adsorbatmaterial ausgesucht, weil sein Atomradius und seine Gitterparameter kleiner als die von Rhenium sind. Diese und die bereits durchgeführten Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von Silber auf der Re(0001)-Oberfläche, dessen Atomradius und Gitterparameter größer als die von Rhenium sind sollen uns im Hinblick auf geplante Untersuchungen zum Wachstum des trimetallischen Systems Cu/Ag/Re(0001) ein besseres Verständnis über den Einfluß der Gitterspannungen auf das Metallwachstum auf einer Metalloberfläche geben.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es zu einer guten Übereinstimmung der Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden, TDS, RTM, LEED, XPS und AES kam.

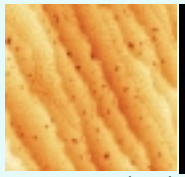
Da eine chemische Verschiebung in den XP-Spektren von Kupfer und Rhenium nicht beobachtet werden konnte, ist von einer nur sehr geringen bis keiner elektronischen Wechselwirkung zwischen den Metallen auszugehen. Das Wachstum von Cu auf einer Re(0001)-Oberfläche vollzieht sich nach einem Quasi-Stranski-Krastanov-Modus, bei dem sich zunächst nacheinander zwei (eventuell uniaxial) relaxierte Lagen ausbilden, wobei, wie LEED-Untersuchungen zeigen, ab einer Bedeckung von 0.8ML das System relaxiert. Danach tritt ein Wachstum von dreidimensionalen Kristalliten ein. Sowohl die gebildeten Inseln im Sub-bilagenbereich, als auch die 3D-Kristallite besitzen eine kinetisch gehemmte Konfiguration bei niedrigen Temperaturen (fraktale Form), als auch eine thermodynamisch stabile bei höheren Temperaturen (kompakte Form).

Die TD-Untersuchungen zeigen, daß es, zumindest beim Aufbau der ersten Lage und bei höheren Temperaturen, zusätzlich zu einem Phasenübergang 2D-Gas / 2D-Kondensat auf der sehr glatten Re(0001)-Oberfläche als Folge attraktiver Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander kommt. Nimmt die Stufenkonzentration der Oberfläche zu, kann sich das Phasengleichgewicht immer schlechter bzw. im Falle der sehr stark gestuften Rhenium-Oberfläche, gar nicht ausbilden. Die Aktivierungsenergie der Desorption entspricht in etwa der Sublimationsenthalpie von Kupfer.

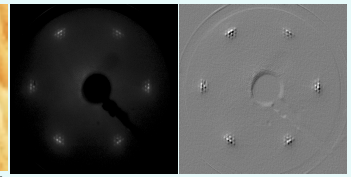
Lit.: R. Wagner, D. Schlatterbech, K. Christmann, Surf. Sci. 440 (1999) 231
R. Qi, Hwang, R. J. Behm, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1), 256 (1992)



1.5ML, $T_{anl.}$=350 K, 886Å x 886Å, I=0.12nA, U=4 mV | 1.5ML, $T_{temperi.}$=1000K, 3000Å x 3000Å, I=0.24nA,U=4mV



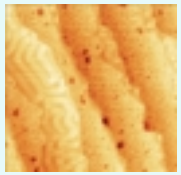
1.5ML, $T_{temperi.}$=1000K, 1043Å x 1043Å, I=0.20nA, U=3mV



LEED-Bild eines 3.3ML dicken Cu- Films (E=125eV) | Profildarstellung des LEED-Bildes des 3.3ML dicken Cu- Films

Die hier gezeigten RTM-Bilder sind Aufnahmen von Cu-Bedeckungen von 1.5ML auf der Re(0001)-Oberfläche. Nach der Deposition bei Raumtemperatur beobachtet man dreidimensionale kompakte Inseln (Bild links oben). Wegen des geringen chemischen Kontrastes beider Metalle ist eine Unterscheidung von Substrat und Adsorbat bzw. zwischen erster und zweiter Lage nur schwer möglich.

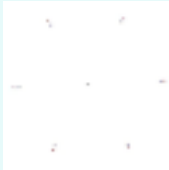
Wie die Abbildung oben mitte zeigt, ist Kupfer bei erhöhten Temperaturen sehr mobil. Tempern der Probe bei 1000K bewirkt das Zerfließen der dreidimensionalen Inseln, so daß sich eine gleichmäßige Kupfer-Schicht ausbildet. Die einzelnen Terrassen sind im Vergleich zur ungetemperten Probe wieder deutlich zu erkennen. Die dunklen Punkte, die auf den linken Abbildungen sichtbar sind, rühren vom Rhenium her, das durch die nicht ganz komplett geschlossene erste Lage Kupfer noch zu erkennen ist.



1.5ML, $T_{temperi.}$=1000K, 596Å x 596Å, 0.20nA, U=3mV

Bei höherer Auflösung werden Kupfer-Gebiete unterschiedlicher Wachstumsmoden sichtbar. Die Korrugation zwischen beiden Gebieten beträgt ca. 1 Å. Im Kontrast zu den Inseln im oben beschriebenen Submonolagenbereich, weisen diese Inseln des zweiten Strukturtyps, die der zweiten Monolage zugeordnet werden können, eine charakteristische Korrugation auf, die sich in der Bildung leicht erhöhter Streifen äußert. Nur zum Teil ist eine bevorzugte Richtung dieser Streifen beobachtbar, in denen diese eine Periodizität von 38 Å aufweisen. Ähnlich wie bei dem Cu/Ru-System beobachtet man bei diesem Strukturtyp einen Übergang von hcp und fcc-Bereichen in der zweiten Cu-Lage. Die Distanz von 38 Å korrospondiert mit dem Abstand von 15 Kupfer-Atomen der zweiten Lage, die sich über 14 Substrat- Grundgitterplätze verteilen.

Im LEED-Bild äußert sich das Vorhandensein dieses zweiten Strukturtypes durch die Ausbildung einer (14x14) Überstruktur, die bis zu einer Bedeckung von über 10 ML sichtbar bleibt. Die Schärfe der Überstruktur und die Anzahl der beobachtbaren Beugungsordnungen wird beim Tempern der Probe größer und spiegelt damit die erhöhte Mobilität der Adatome bei erhöhter Temperatur wider.

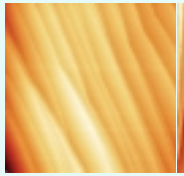


Schematische Darstellung der LEED-Bilder der Re- (blau) und der Cu- (rot) Grundgitterreflexe (E=124eV)

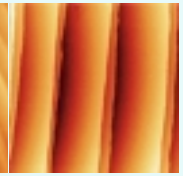
Das LEED- Bild von dicken Kupferschichten (ab etwa 15ML) ist durch das Vorhandensein der Cu-Grundgitterreflexe gekennzeichnet. Die Größe der LEED- Strukturen entspricht dem Größenverhältnis der Re- und Cu-Gitter. Es sind keine Überstrukturen sichtbar. Es kann also davon ausgegangen werden, daß das Kupfer weiter mit seinen eigenen Gitterparametern aufwächst und zumindest bei erhöhten Temperaturen große Bereiche ausbildet, die einer fcc(111)- Fläche entsprechen.

Untersuchung von Kupfer- Bilagen auf unterschiedlichen Re(0001)-Oberflächen

Bei Thermodesorptionsuntersuchungen von Kupfer auf verschiedenen Rhenium(0001)- Oberflächen wurde festgestellt, daß sich die Spektrenform sehr stark mit der Beschaffenheit der Oberfläche ändert. Nicht nur die Lage der einzelnen Zustände variiert, sondern auch deren Form. Teilweise konnten einzelne Zustände nicht mehr aufgelöst werden. Um diese Phänomene zu erklären, wurden systematische kombinierte RTM- und TDS- Messungen durchgeführt.



12000Å x 12000Å; I=0.28nA; U=40mV



2530Å x 2530Å; I=0.40nA; U=4 mV

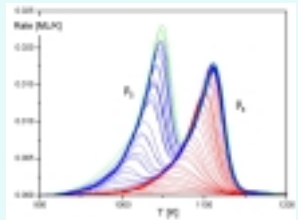
33Å x 33Å; I=1.36nA; U=3mV

Die hier verwendete Re- Fläche kann als nahezu ideal angesehen werden. Sie besteht aus Terrassen von bis zu 2000Å Breite, d.h., von einer Stufenkante bis zur nächsten sind etwa bis zu 730 Substratatome angeordnet. Damit ergibt sich ein Anteil der Kantenplätze von 0.3% (maximal 1%). Man kann also grob davon ausgehen, daß für gleichartige Adsorbatatome nur ein Adsorptionsplatz zur Verfügung steht.

Der TD- Zustand β_2, der der ersten Lage Kupfer zugeordnet werden kann, ist durch das Auftreten einer gemeinsamen Anstiegsflanke gekennzeichnet. Diese Anstiegsflanke bilden die Spektren mit einer Anfangsbedeckung von mehr als 0.15ML. Für diese Spektren dominiert sie etwa die Hälfte des Temperaturbereiches.

Ein solcher gemeinsamer exponentieller Verlauf kennzeichnet eine Desorptionskinetik nullter Ordnung. Diese resultiert daraus, daß sich in der Monolage Inseln ausbilden, zwischen denen sich frei bewegliche Adatome bewegen können. Diese beiden Adteilchenarten stehen mit einander in einem schnellen Gleichgewicht. Da es sich bei den desorbierenden Teilchen nur um die 2D frei beweglichen Teilchen handelt, vollzieht sich der Prozeß der Ablösung der Teilchen von der Oberfläche quasi aus einem unerschöpflichen Reservoir, da die entnommenen Teilchen sofort durch das Gleichgewicht nachgeliefert werden.

Dieser Prozess kann solange aufrecht gehalten werden, wie Inselteilchen auf der Oberfläche vorhanden sind. Dies ist aber, in Abhängigkeit von der Temperatur, nicht für sehr kleine bzw. sehr große Bedeckungsgrade gegeben. Daraus erklärt sich, warum die Spektren mit einer Anfangsbedeckung <0.15ML nicht innerhalb der gemeinsamen Anstiegsflanke liegen. Sie scheinen eher einer Desorptionskinetik erster Ordnung zu folgen, was man für ein solches System auch vermuten würde. Ebenfalls ist zu bemerken, daß die Peakmaxima aller Spektren nicht auf der Anstiegsflanke liegen, wie es bei einer Kinetik nullter Ordnung der Fall wäre. Auch hier ist ein



Cu-TDS von einer nahezu idealen Re (0001)-Fläche mit einer Terrassenbreite von bis zu 2000A ($\theta_{anl.}$=350°C, β=7.7K/s)

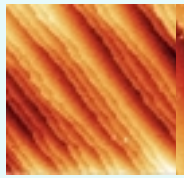
Bedeckungsgrad- und Temperaturbereich erreicht, bei dem keine Inseln mehr auf der Oberfläche existieren und die Desorp-tions-ordnung nach Null wechselt.

Es bildet sich ein zweiter Lagenzustand β_2 aus, der ähnliche Eigenschaften wie der β_2- Zustand aufweist. Die beiden Lagenzustände sind recht gut (etwa 100K) separiert, so daß sie sich kaum beeinflussen. Bei noch größeren Anfangsbedeckungen wird schließlich der Sublimationspeak β_1 sichtbar.

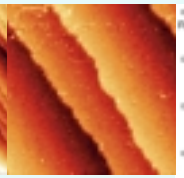
Die hier untersuchte Re- Fläche enthält eine erhebliche Anzahl (35 ... 10%) von Stufen. Die Terrassenbreite beträgt etwa 50Å ... 300Å, es befinden sich also etwa 20 bis 100 Atome zwischen zwei Stufen. Neben dem Terrassenplatz fällt jetzt auch zunehmend der Stufen- bzw. Kantenplatz ins Gewicht. Die Ausbildung von sehr großen, frei auf den Terrassen befindlichen Inseln sollte gehemmt sein.

Die TD- Spektren des β_2- Zustandes sind dadurch gekennzeichnet, daß sie nur in sehr geringem Maße eine gemeinsame Anstiegsflanke bilden, wenn gleich auch die Peakmaxima mit steigender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen verschieben. Dies könnte auf eine Substrat-bedingte Verringerung der Inselbildung zurückzuführen sein. Sicher ist aber auch, daß in dem hier (durch eine höhere Heizrate) gewähltem Temperaturbereich der Desorption Inselteilchen schon aus thermodynamischen Gründen in einem kleineren, mittleren Bedeckungsgradbereich auf der Oberfläche anzutreffen sind. Damit ist auch der Anteil der Desorption nach nullter Ordnung zugunsten des Anteils der Desorption nach erster Ordnung verringert.

Auf Grund dessen, daß der β_2– Zustand sehr nahe (50K)



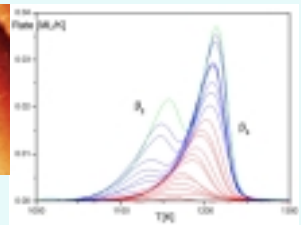
1261Å x 1192Å, I=0.30nA, U=42mV



530Å x 530Å, I=0.21nA, U=6mV

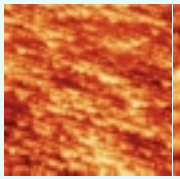
am β_2– Zustand liegt, ist er weit weniger von diesem separiert, als im Fall der glatteren Fläche. Die Überlagerung ist sogar so stark, daß es zu einem Weiterwachsen des β_2– Zustandes mit etwa konstanter Lage des Peakmaximums kommt. Wegen der starken Überlagerung lassen sich schwer Aussagen über die Desorptionskinetik des β_2–Zustandes tätigen. Es scheint aber so, als ob auch hier ein ähnliches Verhalten wie beim β_3– Zustand zutrifft.

Der Sublimationspeak β_1 konnte hier überhaupt nicht aufgelöst werden. Dies kann an der Peakverbreiterung durch die höhere Heizrate

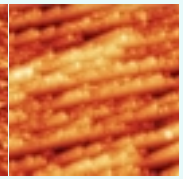


Cu-TDS von einer Re (0001)-Fläche, die eine hohe Stufendichte aufweist, mit einer Terrassenbreite von bis zu 300Å ($\theta_{anl.}$=350°C, β=12.4K/s)

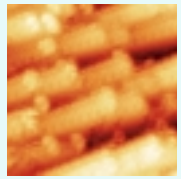
liegen, aber auch daran, daß der β_3– Zustand dem β_1- Zustand energetisch sehr ähnlich ist.



372.7Å x 372.7Å; I=0.34nA; U=1mV



211.2Å x 211.2Å; I=0.44nA; U=59mV



87.7Å x 87.7Å; I=0.52nA; U=1mV

Als drittes wurde eine Rheniumfläche untersucht, die kaum noch mit "(0001)" zu bezeichnen ist. Sie weist nur eine Stufenbreite von bis zu 20Å auf, d.h., im günstigsten Fall ist eine Stufe ca. 7 Substratatome breit. Zusätzlich ist die Oberfläche durch das Auftreten von Stufen gekennzeichnet, die höher als eine Atomlage sind. Grob abgeschätzt kann man davon ausgehen, daß etwa 50% der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze Terrassenplätze sind und zusätzlich je 20% Stufen- und Kantenplätze zur Verfügung stehen. Weiterhin ist nicht auszuschließen, daß ca. 10% hochkoordinierter Muldenplätze besetzt werden können.

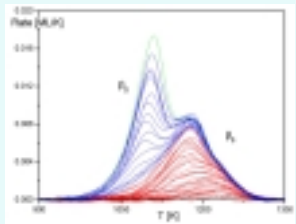
Der β_2– Zustand des zugehörigen TD- Spektrums unterscheidet sich grundlegend von denen der anderen beiden Beispiele. Es scheint sich eigentlich um zwei Zustände zu handeln, nämlich einem für Spektren bis zu einer Anfangsbedeckung von 0.3ML mit einem Peakmaximum bei 1230K und einem weiteren, der den restlichen Submonolagen-Spektren zuzuordnen ist, mit einem Peakmaximum bei 1175K, das auch das globale Maximum des Zustandes darstellt. Damit ist es gegenüber dem der ungestörten Fläche um ca. 50K zu höheren Temperaturen verschoben. Die Peakmaxima aller Spektren der beiden Subpeaks liegen bei konstanter Temperatur, was eine erste Desorptioonsordnung kennzeichnet.

Es scheint so, als ob hier tatsächlich zunächst höher koordinierte Plätze, nämlich (Mulden-,) Stufenplätze besetzt werden (bzw. zuletzt bei der TDS entvölkert werden). Adteilchen sind auf solchen Plätzen stärker gebunden, deshalb desorbieren sie bei höheren Temperaturen.

Zur Ausbildung eines zweidimensionalen Gleichgewichtes kommt es hier nicht, was auf den fehlenden Platz für die Ausbildung von Inseln zurückzuführen ist und was sich in einem etwa konstantem Peakmaximum äußert.

Durch die starke Hochtemperatur- Verschiebung des β_2– Zustandes ist der β_2– Zustand hier stärker separiert als im Fall der Fläche mit 10% bis 35% Stufendichte. Deshalb wächst der β_3– Zustand auch nicht mit zunehmender Anfangsbedeckung weiter. Die Maxima der Spektren des zweiten Zustandes liegen konstant bei 1075K und zeigen so auch eine Desorption nach erster Ordnung.

Auch hier kann der Sublimations- Zustand nicht separiert werden, was wieder ein Zeichen der energetischen Ähnlichkeit zum β_2- Zustand ist.



Cu-TDS von einer sehr stark gestörten Re (0001)-Fläche mit einer Terrassenbreite von nur bis zu 20A ($\theta_{anl.}$=350°C, β=7.5K/s)