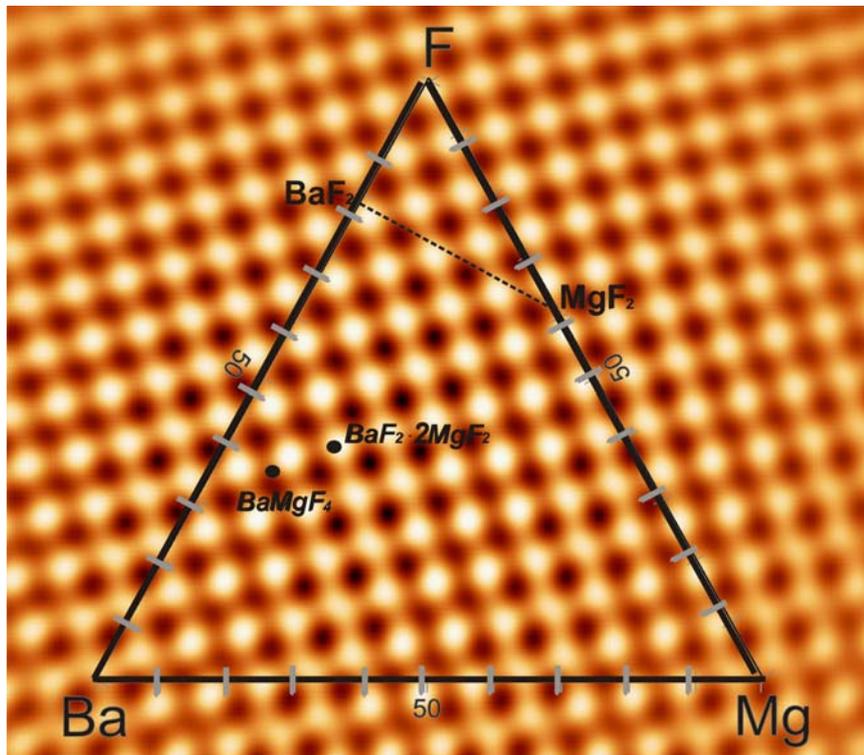


Patrick Meisner

Charakterisierung des homo- und heteroepitaktischen Kristallwachstums auf Erdalkalifluorid-Oberflächen



Charakterisierung des homo- und heteroepitaktischen Kristallwachstums auf Erdalkalifluorid-Oberflächen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Patrick Meisner
aus
Den Haag (NL)

Bonn 2012

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-
Wilhelms-Universität Bonn

1.Referent: Prof. Dr. K. Wandelt
2.Referent: Prof. Dr. U. Kubitscheck

Tag der Promotion: 24.08.2012

Erscheinungsjahr: 2012

„Wenn wir uns von unseren Träumen leiten lassen, wird der Erfolg all
unsere Erwartungen übertreffen.“

Henry David Thoreau

(* 12. Juli 1817 in Concord, Massachusetts; † 6. Mai 1862 ebenda)
US-amerikanischer Schriftsteller und Philosoph

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	01
2. Allgemeine Grundlagen	07
2.1 Thermodynamik und Kinetik	07
2.1.1 Diffusionsprozesse an Oberflächen	08
2.1.2 Keimbildung aus der Gasphase	09
2.1.3 Wachstum von Kristallen	11
2.2 Kristallstrukturen	14
2.2.1 Bariumfluorid (BaF_2)	14
2.2.1.1. Die (111) - Spaltfläche	15
2.2.1.2. Die (100) - Fläche	17
2.2.1 Magnesiumfluorid (MgF_2)	18
2.2.2.1. Die Spaltflächen (110) und (100)	19
2.2.2.2. Die (111) - Fläche	21
2.2.1 Bariummagnesiumfluorid (BaMgF_4)	21
2.3 Forschungsstand	23
2.3.1 Das Phasensystem Ba-Mg-F	23
2.3.2 Untersuchungen an Alkali-Erdalkalihalogeniden	27
3. Experimenteller Aufbau	33
3.1 Die AFM/STM - Kammer	35
3.2 Die eingesetzten Molekularstrahlapparaturen (MBE)	36
3.3 Das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)	40
3.4 Die Elektronenstrahlheizung	41
4. Mess- und Analysemethoden	43
4.1 Rasterkraftmikroskopie	43
4.1.1 Die Betriebsmodi	45
4.1.2 Die Kraftspektroskopie	48
4.1.3 Die Paarkorrelations-Analyse	49
4.2 Quadrupol-Massenspektrometrie	51
4.2.1 Messung der mittleren Verweilzeiten und Diffusionskoeffizienten	51
4.2.2 Bestimmung des Haftkoeffizienten s	55

5. Bariumfluorid (BaF₂) als Gast- und Wirtkomponente	59
5.1 Die BaF ₂ (111)-Oberfläche	59
5.1.1 Die Präparation einer BaF ₂ (111)-Spaltoberfläche	60
5.1.2 Untersuchung der (111)-Spalttopographie	61
5.1.3 Thermische Prozesse auf einer BaF ₂ (111)-Oberfläche	63
5.1.4 Homoepitaktisches Wachstum	65
5.2 Das System MgF ₂ / BaF ₂ (111)	67
5.2.1 Wachstumsformen nach Bedampfung mit MgF ₂	67
5.2.2 Paarkorrelations-Analysen zur Mischkristallbildung	70
5.3 Die BaF ₂ (100)-Oberfläche	72
5.3.1 Erzeugung einer BaF ₂ (100)-Fläche	72
5.3.2 Glättung der (100)-Oberfläche durch Tempern	74
5.3.3 Oberflächenglättung durch Bedampfung	77
5.3.4 Heteroepitaktisches Wachstum von MgF ₂	81
5.4 Das System BaF ₂ / CaF ₂ (111)	85
5.4.1 Die Topographien bei unterschiedlichem Bedeckungsgrad	86
5.4.2 Der Ionenaustausch	89
6. Epitaktisches Wachstum auf MgF₂(100)	95
6.1 Spalt- und Diffusionseigenschaften von MgF ₂ (100)	95
6.2 MgF ₂ (100)-Oberflächenstruktur nach homoepitaktischem Wachstum	99
6.3 BaF ₂ auf MgF ₂ (100)	103
6.3.1 MgF ₂ (100)-Oberflächenstruktur nach Wachstum von BaF ₂	103
6.3.2 Kristallwachstum durch Tempern	104
7. Untersuchungen auf der MgF₂(111) - Kristalloberfläche	109
7.1 Die Präparation der Proben	109
7.2 Oberflächenentwicklung nach homoepitaktischem Wachstum	114
7.2.1 Bedampfung mit MgF ₂	114
7.2.2 Thermische Einflüsse auf das Kristallwachstum	115
7.3 Heteroepitaktisches Wachstum von BaF ₂	119
7.3.1 Wachstum in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur	119
7.3.2 Analysen zum Kristallwachstum mittels Paarkorrelation	122
8. Zusammenfassung und Ausblick	125
9. Literaturverzeichnis	129
10. Danksagung	133

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Das TLK - Modell nach Kossel und Stranski anhand einer (001)-Fläche eines kubisch primitiven Kristalls	08
2.2.	Der Kondensationskoeffizient als Funktion des Sättigungsverhältnisses $S = p/p_s$	11
2.3.	Die drei verschiedenen Wachstumsmodi eines Kristalls unter Gleichgewichtsbedingungen	12
2.4.	Das Beispiel eines Kristallwachstums	13
2.5.	Die Kristallstruktur in einer Elementarzelle von BaF_2	15
2.6.	Die Anordnung der BaF_2 -Tripellagen	16
2.7.	Die BaF_2 -Tripelstufen von Typ I und Typ II	17
2.8.	Die kristallographische Anordnung von vier BaF_2 -Elementarzellen in Blickrichtung [100]	18
2.9.	Die Kristallanordnung in einer Elementarzelle von MgF_2 mit den kristallographischen Daten nach Vidal-Valat	19
2.10.	Der Ionenaufbau einer $MgF_2(110)$ -Fläche	20
2.11.	Die kristallographische Anordnung von $MgF_2(100)$ -Flächen	20
2.12.	Die Ionenkonfiguration von $MgF_2(111)$ -Flächen	21
2.13.	Die Anordnung der MgF_6 -Oktaeder innerhalb der $BaMgF_4$ -Kristallstruktur von vier Elementarzellen	22
2.14.	Das ternäre Phasendiagramm Ba-Mg-F nach den bisherigen Untersuchungen	24
2.15.	Die Ergebnisse erster Untersuchungen zum Phasensystem BaF_2 - MgF_2	24
2.16.	Das Phasendiagramm des Systems BaF_2 - MgF_2 nach Okamoto & Nisioka	26
2.17.	Das von Rolin und Clausier entwickelte BaF_2 - MgF_2 Phasendiagramm	27
2.18.	Das vorgeschlagene Modell zur Kationenaustauschkapazität zwischen einem Admolekül und der äußersten Oberflächenschicht über Kationenleerstellen	28
2.19.	Das epitaktische Wachstum von MgF_2 - und CaF_2 -Kristalliten auf $LiF(001)$	29
2.20.	Die $LiBaF_3$ -Einheitszelle	30
2.21.	Die Gleichgewichtsposition des LiF -Monomer auf der Terrasse einer (111)-Oberfläche des CaF_2	31
2.22.	Die $KCl(001)$ -Oberfläche nach thermischer Behandlung	32
3.1	Die schematische Anordnung der UHV-Apparatur, bestehend aus den vier UHV-Rezipienten.	34
3.2	Der Aufbau der verwendeten AFM/STM-Einheit der Firma Omicron	36
3.3	Die MBE - Apparatur I am Mineralogischen Institut der Universität Bonn	37
3.4	Die Molekularstrahlanlage (Apparatur I) im Innern des Hauptrezipienten	38

3.5	Die experimentelle Anordnung der verwendeten Molekularstrahlapparatur 2 mit schematischer Darstellung des inneren Aufbaus einer Knudsen-Zelle	39
3.6	Die Messanordnung innerhalb eines Quadrupol-Massenspektrometers	40
3.7	Das Beispiel eines aufgenommenen QMS-Spektrums von Butanon (C_4H_8O) mit dazugehöriger Strukturformel.	41
3.8	Aufbau und Heizprinzip der verwendeten Probenheizung durch Elektronenbeschuss	42
4.1	Das Lennard-Jones Potential $V(r)$ sowie die aus dessen Ableitung ermittelte Kraftkurve $F(r)$	44
4.2	Die schematische Darstellung des Lichtdetektionssystems während der Messung von Normal- und Lateralkräften mit dem AFM im Kontaktmodus	45
4.3	Die Funktionsweise des AFM-Nichtkontaktmodus mit Lichtdetektionssystem und Reglerelektronik	47
4.4	Die experimentelle Kraft-Abstandskurve	49
4.5	Das Messprinzip mittels einer radialen 2D-Paar-Verteilungsfunktion $g(r)$ am Beispiel monodisperser Scheiben	51
4.6	Die theoretisch erwarteten Verläufe der Molekularstrahlpulse in Abhängigkeit von den Verweilzeiten von BaF_2 -Molekülen auf der Oberfläche	52
4.7	Der Verlauf des Partialdruckes innerhalb der Messkammer während der Bedampfung	57
5.1	Der AFM-Probenträger mit Probe	60
5.2	Die Stufenverläufe und Strukturanordnung auf einer $BaF_2(111)$ -Kristalloberfläche	62
5.3	Die Vermessung der mittleren quadratischen Rauigkeit (root-mean-square roughness) am Beispiel eines beliebigen Höhenprofils	63
5.4	Die $BaF_2(111)$ -Oberfläche nach 2 Stunden Tempern bei $T_{cryst} = 800$ K	64
5.5	Die $BaF_2(111)$ -Oberfläche nach 2 Stunden Tempern bei $T_{cryst} = 900$ K	65
5.6	Die $BaF_2(111)$ -Oberfläche nach homoepitaktischem Wachstum bei $T_{cryst} = 800$ K und $j_{on} = 2,76 \times 10^{11}$ Moleküle/cm ² s	66
5.7	Die thermisch präparierte $BaF_2(111)$ -Probe nach Bedampfung mit MgF_2 bei $T_{cryst} = 800$ K und $j_{on} = 8,1 \times 10^{11}$ Moleküle/cm ² s	68
5.8	Vergleich der $BaF_2(111)$ -Oberflächentopographien nach Bedampfung mit MgF_2 bei unterschiedlichen Kristalltemperaturen T_{cryst}	69
5.9	Ein Vergleich zwischen den strukturellen Ionenanordnungen auf den mit MgF_2 bedampften $BaF_2(111)$ -Oberflächen bei unterschiedlicher T_{cryst}	70

5.10	Die Gesamt-Histogramme aller drei analysierten Oberflächenpräparationen nach der Bedampfung mit MgF_2 bei unterschiedlichen Kristalltemperaturen	71
5.11	Die mechanisch präparierte $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach den Schleif- bzw. Poliervorgängen	73
5.12	Oberflächenstruktur der mechanisch präparierten $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche	74
5.13	Die $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$	75
5.14	Die $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 770 \text{ K}$	76
5.15	Die $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 870 \text{ K}$	77
5.16	Die $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach Bedampfung mit BaF_2 bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 7,6 \times 10^{12} \text{ Moleküle/cm}^2\text{s}$	78
5.17	AFM-Untersuchungen auf der mit 28-30 ML BaF_2 bedampften (100)-Oberfläche bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 7,6 \times 10^{12} \text{ Moleküle/cm}^2\text{s}$	79
5.18	Die Häufigkeitsverteilung der an 50 Kristallen vermessenen Neigungswinkel zwischen Facette und der $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche	80
5.19	Das Wachstumsmodell der $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche	81
5.20	Die $\text{BaF}_2(100)$ -Probe nach Bedampfung mit MgF_2 bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 8,1 \times 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^2\text{s}$	82
5.21	Die bedampfte $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach zweistündigem Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$	83
5.22	Diffusionsprozesse auf der bedampften $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 1275 \text{ K}$	84
5.23	Serie hoch aufgelöster AFM-Bilder der Oberflächenanordnungen nach den einzelnen Behandlungsstadien	85
5.24	Das Wachstum zweidimensionaler, durch Tripelstufen begrenzter, Inseln nach einer Aufdampfung von 16 TL BaF_2 auf $\text{CaF}_2(111)$	87
5.25	Die $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche nach Bedampfung mit 38 TL BaF_2	88
5.26	Die AFM-Untersuchungen nach einer Bedampfung von $\text{CaF}_2(111)$ mit 121 TL BaF_2	89
5.27	Der Ionenaustausch für das System $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2(111)$ bei $T_{\text{cryst}} = 1153 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 1,34 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	90
5.28	Die gemessenen Zeitkonstanten τ für das System $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2(111)$ als Funktion der Molekularstromdichte j_{on} von BaF_2 für verschiedene Temperaturen des CaF_2 -Kristalls	91
5.29	Die vermessenen Verweilzeiten τ_0 für die Desorption aus der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberflächenschicht als Funktion der Kristalltemperatur	92
5.30	Das System $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2(111)$ bei $T_{\text{cryst}} = 1078 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 6,8 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	93
5.31	Die vermessenen Verweilzeiten τ_0 für die Desorption aus der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche als Funktion der Kristalltemperatur	94

6.1	Die Spalttopographie der $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach Transfer in das UHV-System und Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 400 \text{ K}$	96
6.2	Die $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 775 \text{ K}$	97
6.3	Die $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 875 \text{ K}$	98
6.4	Die $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach Wachstum von MgF_2 bei $T_{\text{cryst}} = 700 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 8,1 \times 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^2\text{s}$	100
6.5	Die Auftragung der gemessenen Facettenwinkel (Histogramm) aus insgesamt 50 Höhenprofilen an unterschiedlichen Stellen auf der Kristalloberfläche	100
6.6	Die ionische Strukturordnung der aufgewachsenen Moleküle	101
6.7	Das Wachstum der aufgedampften Kristallite nach Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 920 \text{ K}$	102
6.8	Winkel-Verteilungshistogramm nach Auswertung 50 vermessener Höhenprofile an unterschiedlichen Kristallitpositionen	102
6.9	Die Topographie sowie Struktur auf einer $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach Auftragung von BaF_2 bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 2,7 \times 10^{11} \text{ Moleküle/cm}^2\text{s}$	104
6.10	Serie von AFM-Aufnahmen der mit BaF_2 bedampften $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach unterschiedlicher Temperbehandlung für jeweils 2 h	106
6.11	Serie hoch aufgelöster AFM-Strukturbilder der mit BaF_2 bedampften $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach unterschiedlicher Temperbehandlung für jeweils 2 h mit vermessenen Linienprofilen	107
7.1	Die Entwicklung einer schlecht spaltbaren $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche während der Reinigung	111
7.2	Eine für Bedampfungsexperimente präparierte $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche	113
7.3	Summe aller registrierten Histogramme	113
7.4	Die $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche nach Bedampfung mit MgF_2 bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 8,1 \times 10^{11} \text{ mol / cm}^2\text{s}$	115
7.5	Die homoepitaktisch bedampfte $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche nach thermischer Behandlung für 4 h bei $T_{\text{cryst}} = 920 \text{ K}$	116
7.6	Die $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche nach Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 1070 \text{ K}$ für 30 min.	117
7.7	Anzahl der gefundenen Facettenwinkel (Histogramm) aus insgesamt 50 Höhenprofilen an unterschiedlichen Stellen auf der Kristalloberfläche	118
7.8	Das Wachstum der $\text{MgF}_2(111)$ -Fläche durch Ausbildung und simultanes Wachstum zahlreicher Kristallite mit $\{110\}$ - sowie $\{100\}$ -Facetten unter Überlappung der Grundfläche	119
7.9	Entwicklung der mit BaF_2 bedeckten $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche mit zunehmender Kristalltemperatur	120

7.10	Der Wachstumsprozess unter Zunahme der Kristallinität eines aufgetragenen BaF ₂ -Partikels	121
7.11	Vergleich von Paarkorrelationen der Oberflächenstruktur nach Bedampfen und nach Heizen für 2 h bei T _{cryst} = 1275 K	123
7.12	Die Gesamt-Histogramme aller drei analysierten Oberflächenbedampfungen	123

Abkürzungsverzeichnis

AFM	-	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
BaF ₂	-	Bariumfluorid
BMF	-	Bariummagnesiumfluorid
CaF ₂	-	Calciumfluorid
CCD	-	Charge-Coupled Device
EF	-	elektrisches Feld
fcc	-	face-centered cubic
FFM	-	Friction Force Measurement
F _L	-	Lateralkraft
FM	-	Frequency Modulation
F _N	-	Normalkraft
HEED	-	High Energy Electron Diffraction
HV	-	High Voltage
LED	-	Light-Emitting Diode
LEED	-	Low-Energy Electron Diffraction
LiBaF ₃	-	Lithiumbariumfluorid
LiF	-	Lithiumfluorid
MBE	-	Molecular Beam Epitaxy
MgF ₂	-	Magnesiumfluorid
MI	-	Monolayer (Monolage)
NiCr	-	Nickelchrom
P	-	Druck
PID	-	Proportional-Integral-Derivative
PSD	-	Position Sensitive Detector
QMS	-	Quadrupol-Massenspektrometer
STM	-	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
STS	-	Scanning Tunneling Spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
t _{bed}	-	Bedampfungszeit
T _{Cryst}	-	Kristalltemperatur
TDS	-	Thermische Desorptionsspektroskopie
TE	-	Thermoelement
TL	-	Tripellage
R _a	-	mittlere Rauheit
R _q	-	quadratische Rauigkeit
UHV	-	Ultra High Vacuum

Kapitel 1

Einleitung

Das Wachstum von Kristallen und dünnen Schichten wurde in den letzten Jahren mit großer Aufmerksamkeit untersucht. Die gewonnenen Informationen über die Struktur und Eigenschaften dünner Filme bieten eine Vielzahl praktischer und technologischer Anwendungen, die mit der Entwicklung in der Dünnschicht-Technologie verbunden sind. Hierzu zählen einerseits die Reflektions- und Antirefleksionsbeschichtungen von Gläsern und Bildröhren, andererseits der Fortschritt in der Herstellung optoelektronischer Bauelemente, wie Halbleiterlaser oder Mikrochips.

Der Ursprung dieser Untersuchungen geht bereits auf das 19. Jahrhundert zurück. In den ersten Arbeiten beschäftigte man sich mit dem Kristallwachstum unter Gleichgewichtsbedingungen und dessen thermodynamischer Beschreibungen. Durch das wachsende Interesse hat die Entwicklung an experimentellen Methoden zur Untersuchung von Festkörperoberflächen, sowie dem damit verbundenen Schichtwachstum stetig zugenommen und führte zur Frage, welche Elementarprozesse für das Wachstum unter Bedingungen verantwortlich sind, die weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind.

Hierbei bestimmt die Kinetik der auf einer Kristalloberfläche ablaufenden Wachstumsprozesse die Struktur und Eigenschaften aufgetragener Filme. Aus diesem Grunde entspricht die morphologische Filmbildung nicht zwangsläufig der thermodynamisch stabilsten Form. Eine detaillierte Vorhersage über den auftretenden Wachstumsmodus sowie die Filmeigenschaften ist somit schwierig.

Die im Vergleich zum Festkörpervolumen unvollständige Ausbildung aller chemischen Bindungen an der Oberfläche führt zu einer Abweichung der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Die auf einer Oberfläche ablaufenden Prozesse, wie beispielsweise Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, sind zum Beispiel für die katalytische Aktivität von Metallen bei chemischen Reaktionen zu einem erheblichen Anteil verantwortlich.

Seit der technischen Realisierung eines Ultrahochvakuums (UHV), d.h. eines Druckes $p < 10^{-8}$ mbar, ist es möglich, hoch reine Festkörperoberflächen zu präparieren und entsprechend zu untersuchen. Die Rastersondenmethoden stellen dabei eine wichtige Untersuchungsmethode dar und gewinnen zunehmend an Bedeutung.

Ein wichtiger Vertreter auf diesem Gebiet ist die Rasterkraftmikroskopie (AFM), welche im Vergleich zur Rastertunnelmikroskopie (STM) auch Untersuchungen von elektrisch nicht-leitfähigen Proben ermöglicht. Mit Hilfe des AFM können Abbildungen von Oberflächenbereichen im Nanometerbereich bis hin zur Abbildung in atomaren Dimensionen erzeugt werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls angewandte Molekularstrahlverfahren (MBE-Methode) stellt eine weitere experimentelle Methode dar, die unter UHV-Bedingungen anwendbar ist. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, das epitaktische Wachstum fremder Schichten sowie auch das Wachstum einer bestimmten Substratoberfläche selbst zu untersuchen.

Mit Hilfe hoch auflösender AFM- sowie der MBE-Methoden konnten schon die Topographien zahlreicher Ionenkristalle bestimmt und untersucht werden [Bar 00; Rei 99; Rad 03; Ost 02 a,b]. So wurde beispielsweise in den Alkalihalogenid-Systemen NaCl/KCl und RbCl/NaCl unter anderem ein sehr schneller Austausch der unterschiedlichen Kationen bzw. Anionen von aufgedampfter Substanz und Kristall an der Oberfläche beobachtet [Dab 97]. Als Mechanismus für einen solchen Austausch wurde die Wechselwirkung von auf den Terrassen adsorbierten Molekülen mit Kationen- bzw. Anionenleerstellen in der äußersten Oberflächenschicht des Kristalls vermutet. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die unterschiedlichen Ionenradien bzw. Gitterkonstanten von Gast- und Wirt-Kristall entscheiden, ob die Ionen in der äußersten Oberflächenschicht blieben oder durch Volumendiffusion tiefer in den Kristall vordringen können. Mit zunehmendem Verhältnis der Ionenradien von Gast und Wirt, d.h. mit abnehmender Einbaurrate in die Oberflächenschicht, erwies sich die Adsorption an den Stufen auf der Oberfläche als bedeutsamer [Bo73; Ku81; Schei76].

Es ist nun die Frage, ob entsprechende Vorgänge auch an Erdalkalifluorid-Oberflächen beobachtet werden können. Um diese sowie weitere grundlegende Abhängigkeiten zu erforschen, wurden in der folgenden Arbeit Versuche mit den beiden Erdalkalifluoriden Bariumfluorid (BaF_2) und Magnesiumfluorid (MgF_2) durchgeführt.

Als elektrische Isolatoren gewinnen beide Substanzen zunehmend an technischer Bedeutung. So bieten sie sich für das epitaktische Aufwachsen von Schutz- bzw. Bufferschichten für Halbleiter und somit zum Bau dreidimensionaler integrierter Bauteile an. Ebenso finden sie in Form von epitaktischen Mischkristallschichten potenzielle Anwendungen in der Mikroelektronik. Durch die geeignete Wahl des Mischungsverhältnisses kann dadurch eine Anpassung der Gitterkonstanten des Nichtleiters an die Gitterkonstante des Halbleiters erzielt werden.

BaF₂ verfügt über eine große chemische Beständigkeit und besitzt nach Mohs die Härte 3. Für elektromagnetische Strahlung ist BaF₂ vom ultravioletten bis in den infraroten Bereich transparent, weshalb es sich auch zum Bau optischer Komponenten wie Linsen, Fenster und Prismen eignet [Ko 68].

Des Weiteren stellt BaF₂ eine gute Wirtsubstanz für Ionen der Seltenerdmetalle dar und bietet sich aus diesem Grund zum Einsatz in der Lasertechnologie an. In der Röntgen-Industrie wird BaF₂ als besonders schneller Szintillator zur Detektion von Gamma-Strahlung und hoch-energetischen Neutronen (10–150 MeV) verwendet. BaF₂ entsteht durch hydrothermales Wachstum und kommt somit in der Natur in Form des seltenen Minerals Frankdicksonit mit würfelförmigem Habitus, d.h. mit {100}-Begrenzungsflächen, vor. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten sollte sich jedoch die (100)-Fläche aufgrund eines senkrecht zu dieser Fläche erzeugten Dipolmoments, welches die abwechselnde Stapelung positiv und negativ geladener Schichten hervorruft, nicht ausbilden [Tas 79].

MgF₂ hingegen bildet farblose Kristalle, die tetragonal in der Rutilstruktur kristallisieren. Die optischen Eigenschaften von MgF₂ machen es zusammen mit seiner sowohl chemischen als auch mechanischen Stabilität zu einem wichtigen Werkstoff für optische Anwendungen. So ist MgF₂ in einem außergewöhnlich weiten Wellenlängenbereich transparent. Dieser Bereich reicht von etwa 120 nm (VUV-Strahlung) bis zu etwa 8,0 µm (Infrarot). Außerdem hat es im sichtbaren Bereich des Spektrums relativ niedrige Brechzahlen von ca. 1,38. Ferner zeigt MgF₂ eine positive Doppelbrechung. Aufgrund seines niedrigen Brechungsindex ist MgF₂ gut für die Herstellung von Antireflexbeschichtungen geeignet, durch die beispielsweise Brillengläser oder Fotooptiken entspiegelt werden können. Wegen der bis weit in den UV-Bereich reichenden Transparenz wird MgF₂ auch zur Versiegelung von mit Aluminium bedampften Spiegeln verwendet, die in diesem Bereich arbeiten. Als Einkristall findet MgF₂ Einsatz für optische Fenster, die einen breiten Transparenzbereich benötigen [Ko 68]. Auch außerhalb der optischen Industrie gibt es eine Reihe von Anwendungen, unter anderem in der Metallurgie, als Zusatz für Keramiken und als Katalysator in der chemischen Industrie.

Aufgrund dieser Anwendungen ist die genaue Kenntnis des Wachstums und des mikroskopischen Aufbaus der entsprechenden Erdalkalifluorid-Schichten erforderlich. In der vorliegenden Arbeit soll daher die Wechselwirkung der Erdalkalifluoride mit entsprechenden Spaltoberflächen sowie auch mit thermodynamisch instabilen Oberflächen untersucht werden. Es ist anzunehmen, dass es hierbei, insbesondere bei höheren Temperaturen auch zur Bildung von Mischkristallen an den Oberflächen kommen kann. Makroskopisch bilden MgF₂ und CaF₂ sowie CaF₂, SrF₂ und BaF₂ lückenlose Mischkristallreihen.

Wegen der möglichen Bildung des ferroelektrischen Bariummagnesiumfluorids (BaMgF_4 kurz BMF) ist hierbei jedoch das System MgF_2 - BaF_2 von besonderem Interesse. Ein mögliches Einsatzgebiet von BMF sind Metall - ferroelektronische - Halbleiter Feldeffekt-Transistoren (MFSFETs).

Da sich Wachstumskinetik und Oberflächentopographie wechselseitig bedingen, sollen mit einer Kombination aus Molekularstrahlverfahren (MBE) und Atomkraftmikroskopie (AFM) Ergebnisse erzielt werden, die auf mikroskopischer Ebene zu einem tieferen Verständnis des physikalisch-chemischen Wachstums- und Mischungsverhaltens unterschiedlicher Erdalkalifluoride führen. Dadurch lassen sich letztendlich auch Rückwirkungen auf die oben dargestellten technischen Anwendungen erschließen. Zudem sollen nach Auswertung der AFM - Messungen Aussagen über die Kinetik des Wachstums der jeweils untersuchten Fläche möglich sein.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich somit wie folgt:

Kapitel 2 befasst sich zunächst mit den allgemeinen Grundlagen des Kristallwachstums sowie den Kristallstrukturen der in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Darüber hinaus erfolgt ein kurzer Überblick über die wichtigsten existierenden Forschungsergebnisse, welche mit dieser Arbeit in Verbindung stehen.

Die in den Untersuchungen eingesetzten Messapparaturen werden in Kapitel 3 explizit vorgestellt. Hierfür wird insbesondere der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Ultrahochvakuumkammer (UHV) erläutert, welche die Methoden der Atomkraftmikroskopie (AFM) und des Molekularstrahl (molecular beam, MB) - Verfahrens miteinander vereint.

Nachfolgend werden die notwendigen Messprinzipien, welche zum näheren Verständnis der angewandten Methodiken dienen, dargelegt (Kapitel 4). Im Anschluss werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen der in Tabelle 1 aufgeführten Materialsysteme präsentiert. Beginnend mit den Unterschieden zwischen der Präparation einer $\text{BaF}_2(111)$ -Spaltoberfläche und der einer schlecht spaltbaren $\text{BaF}_2(100)$ -Probenoberfläche befasst sich Kapitel 5 mit den Eigenschaften sowie dem Verhalten von BaF_2 als Substrat während des homo- und heteroepitaktischen Wachstums. Zum Vergleich werden hierzu Ergebnisse vorheriger Untersuchungen an den Systemen $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2(111)$ bzw. $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2(111)$ herangezogen.

Anhand der (100)-Spaltoberfläche sowie (111)-Probenoberfläche des tetragonalen MgF_2 sollen in den darauf folgenden Kapiteln 6 und 7 die Gegensätze sowie Gemeinsamkeiten zum Wachstumsverhalten der kubischen Erdalkalifluoride vorgestellt werden.

In allen betrachteten Systemen (Tab.1) wird neben einer qualitativen Beschreibung zur Entwicklung der Oberflächentopographie auch auf eine mögliche Mischkristallbildung des ferroelektrischen BaMgF_4 eingegangen.

Die in Kapitel 8 zusammenfassende Darstellung der wesentlichen Ergebnisse sowie der Ausblick auf weitere mögliche Forschungsbereiche bilden den Abschluss dieser Arbeit.

Substrat Bedampfungsmittel	BaF ₂		MgF ₂	
	(111)	(100)	(100)	(111)
BaF ₂	5.1.4	5.3.3	6.3	7.3
MgF ₂	5.2	5.3.4	6.2	7.2

Tab.1 Übersicht über die in den angegebenen Abschnitten durchgeführten Bedampfungsexperimente.

Kapitel 2

Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel soll der Schwerpunkt auf der Aufklärung der Prozesse liegen, die auf atomarer Ebene für das Wachstum epitaktischer Schichten verantwortlich sind.

Das Wachstum von Kristallen wird maßgeblich durch die chemische und strukturelle Präparation der Oberfläche, Diffusion und Adsorption sowie durch die thermodynamischen und kinetischen Prozesse auf der zu untersuchenden Oberfläche beeinflusst.

Die folgenden Abschnitte sollen hierzu eine kurze Einführung in die nötigen Grundlagen des Kristallwachstums sowie des kristallographischen Aufbaus der in dieser Arbeit zu untersuchenden Materialien geben. Abschließend erfolgt ein kurzer Überblick über die bisher in der Literatur beschriebenen Forschungsergebnisse, die mit dieser Arbeit in Verbindung stehen.

2.1 Thermodynamik und Kinetik

Die Betrachtung des Kristalls als Gesamtgebilde sowie die Untersuchung dessen Form während des Wachstums in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts bietet eine Möglichkeit, die Kristallwachstums- und Keimbildungsvorgänge zu beschreiben. In diesem Zustand besitzt die Kristallform für konstantes Volumen und konstante Temperatur ein Minimum der freien Oberflächenenergie.

$$\sum \sigma_i A_i = \text{Min.} \quad (2.1)$$

Die Gibbs-Curie Bedingung bezeichnet σ_i als die freie Energie der Facette A der kristallographischen Orientierung i.

Eine alternative Betrachtungsweise, in der die atomaren Vorgänge des Kristallwachstums in den Vordergrund gestellt werden, bietet das TLK-Modell (Terrace-Ledge-Kink) nach Kossel [Kos 27], Stranski [Str 28] und Volmer [Vol 39]. Hierbei wird das Wachstum als Folge atomarer Prozesse betrachtet, welche jeweils durch eine bestimmte Aktivierungsbarriere charakterisiert werden.

Der wesentliche Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt in der Beschreibung des Wachstums mittels der auf der Fläche ablaufenden kinetischen Prozesse, auch wenn die Näherung des thermodynamischen Gleichgewichtes nicht mehr gültig ist.

In den folgenden Kapiteln werden nun beide Betrachtungsweisen sowie die damit verbunden ablaufenden Prozesse auf einer Oberfläche sowohl vor als auch nach dem Einsetzen des Kristallwachstums explizit vorgestellt.

2.1.1 Diffusionsprozesse an Oberflächen

Bei den auf einer Kristalloberfläche ablaufenden Prozessen lässt sich zwischen ionischen und molekularen Vorgängen unterscheiden. So können zum einen die Ionen der äußeren Kristallschicht auf einer Terrasse durch adsorbierte Moleküle (Admoleküle) ausgetauscht werden, die anschließend in das Kristallinnere diffundieren (*Volumendiffusion*), und zum anderen die molekulare Oberflächendiffusion bis hin zur Desorption betrachtet werden. Eine letztendliche Anlagerung von Teilchen und dadurch bedingtes Wachstum sind dabei nur möglich, wenn die Oberfläche Fehlstellen enthält. Ein typisches Beispiel hierfür stellt eine Stufe (L) dar, die zwischen zwei flachen Ebenen (T) gebildet wird. Die Stufen selbst können auch wiederum Fehlstellen aufweisen. In diesem Fall spricht man von Ecken (K). Ein solcher Wachstumsprozess kann durch das in Abb.2.1 dargestellte Terrace-Ledge-Kink (TLK)-Modell beschrieben werden. In dem von Kossel und Stranski entwickelten Modell wird die molekulare Anlagerung von Teilchen anhand eines kubisch-primitiven Kristalls betrachtet, dessen (001)-Fläche die Wachstumsfläche darstellt.

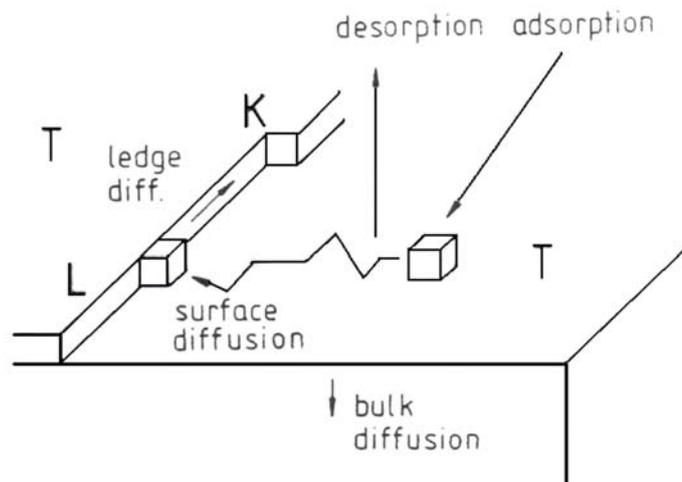


Abb.2.1 Das TLK - Modell nach Kossel [Kos 27] und Stranski [Str 28] anhand einer (001)-Fläche eines kubisch primitiven Kristalls. Markiert sind die unterschiedlichen Atompositionen während des Wachstums.

Ein aus der Gasphase kondensiertes Molekül auf einer Terrasse kann, unter dem Einfluss des zwischenmolekularen Potentials, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zwischen unterschiedlichen Gitterplätzen wechseln. Die jeweilige Bindungsenergie an der Position bestimmt dabei maßgeblich, welcher der energetisch günstigste Platz für ein adsorbierendes Molekül auf der Oberfläche ist.

Für adsorbierende Atome stellt sich somit die Halbkristalllage (K), mit jeweils drei nächsten Bindungsnachbarn am günstigsten heraus. In dieser (Kink-) Position ist ein Teilchen vollständig kondensiert.

Prozesse auf einer Terrasse (Oberflächendiffusion, Desorption, Ionenaustausch) laufen um einige Größenordnungen schneller ab, als der Einbau der Gastionen in den Kristall sowie der von Gastmolekülen an den Stufen. Die genaue Zeit, die zwischen Adsorption und Desorption vergeht lässt sich über die „Einstein`sche Beziehung“ ermitteln [Mey 68].

$$x_s^2 = 4 \cdot \tau_0 \cdot D_s \quad (2.2)$$

Hierbei stellen τ_0 die mittlere Verweilzeit und D_s den Diffusionskoeffizienten dar, für den sich ein Ansatz gemäß Gleichung 2.3 machen lässt [Dab 71].

$$D_s = \frac{a^2}{4} \cdot \nu_{\parallel} \cdot e^{-\frac{E_{diff}}{kT}} \quad (2.3)$$

mit E_{diff} : Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion

a : mittlere Sprungweite auf der Terrasse

ν_{\parallel} : Schwingungsfrequenz eines adsorbierten Moleküls parallel zur Oberfläche.

Der mittlere Diffusionsweg (x_s) erfasst die Distanz, die von einem Teilchen in der Zeit bis zur Desorption im Mittel zurückgelegt wird.

Demzufolge gilt für die mittlere Verweilzeit τ_0 die sogenannte Frenkel-Gleichung

$$\tau_0 = \frac{1}{\nu_{\perp}} \cdot e^{-\frac{E_{des}}{kT}} \quad (2.4)$$

mit ν_{\perp} : Schwingungsfrequenz eines adsorbierten Moleküls senkrecht zur Oberfläche.

Aus den Gleichungen (2.2) - (2.4) lässt sich unter der Voraussetzung $\nu_{\parallel} \approx \nu_{\perp}$ für den mittleren Diffusionsweg x_s ableiten:

$$x_s \approx a \cdot e^{-\frac{E_{des} - E_{diff}}{2kT}} \approx a \cdot e^{-\frac{E_s}{2kT}} \quad (2.5)$$

Hierbei entspricht die Differenz aus der Abtrennarbeit eines Teilchens von einer Terrasse E_{des} und der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion E_{diff} der Energie E_s der Sattellage zwischen zwei Adsorptionsplätzen.

2.1.2 Keimbildung aus der Gasphase

In einem thermodynamisch geschlossenen System stellt sich bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur T über dem Kristall ein Gleichgewichtsdampfdruck p_s ein. Innerhalb dieses Gleichgewichtszustandes ist bei gegebener Kristalltemperatur T die Anzahl der verdampfenden Atome pro Zeit- und Flächeneinheit gleich der, die aus der Gasphase an der Oberfläche kondensiert, d.h. die Molekularstromdichte der adsorbierenden j_{on} als auch die Molekularstromdichte der desorbierenden Teilchen j_{off} ist nach der kinetischen Gastheorie proportional zum Gleichgewichtsdampfdruck p_s der Kristalloberfläche.

$$j_{\text{on},s} = j_{\text{off},s} = \frac{p_s}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.6)$$

mit:

$j_{\text{on},s}$: Molekularstromdichte der pro Zeit- und Flächeneinheit adsorbierenden Teilchen.

$j_{\text{off},s}$: Molekularstromdichte der pro Zeit- und Flächeneinheit desorbierenden Teilchen.

Wird ein vom Gleichgewicht abweichender Druck p des die Fläche umgebenden Gases aufrechterhalten, gilt für die Netto-Molekularstromdichte [Dab 71, Dab 72 a]:

$$j_{\text{net}} = j_{\text{on}} - j_{\text{off}} = \frac{(p - p_s)}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.7)$$

Zur Vereinfachung wird dabei sowohl eine Sättigungsunabhängigkeit der pro Zeit- und Flächeneinheit desorbierenden Teilchen j_{off} , als auch ein ungekoppeltes Verhalten zwischen Kondensation und Verdampfung vorausgesetzt. Da diese Annahmen in der Praxis nicht erfüllt sein müssen, werden jegliche Abweichungen vom idealen Verhalten durch den Kondensationskoeffizienten α beschrieben [Dab 71].

Je nach Beschaffenheit bzw. Verunreinigungsgrad der zu untersuchenden Oberfläche variiert der Kondensationskoeffizient.

$$j_{\text{net}} = \alpha \cdot \frac{(p - p_s)}{\sqrt{2\pi mkT}} = \alpha \cdot (j_{\text{on}} - j_{\text{off}}) \quad (2.8)$$

Als Maß für die Unter- bzw. Übersättigung der Gasphase wird das sog. Sättigungsverhältnis S bezeichnet [Dab 71, Dab 72 a].

$$S = \frac{j_{\text{on}}}{j_s} \sim \frac{p}{p_s} \quad (2.9)$$

mit $j_s = j_{\text{on},s} = j_{\text{off},s}$: Molekularstromdichte im Gleichgewichtszustand.

Im Allgemeinen ist α eine Funktion des Sättigungsverhältnisses, die bei $S = 1$ ein Minimum aufweist (Abb.2.2). Nach Burtons Spiralwachstumstheorie [Bur 51] lässt sich dies durch eine Glättung der Kristalloberfläche erklären.

Im Fall von Unter- ($S < 1$) bzw. Übersättigung ($S > 1$) muss eine zusätzliche Aufrauung der Oberfläche durch zweidimensionale Keim- bzw. Lochkeimbildung berücksichtigt werden.

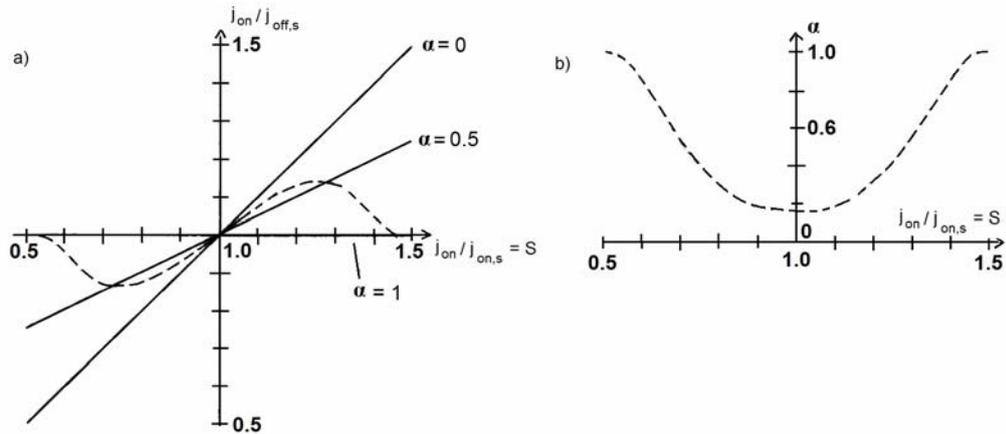


Abb.2.2 Der Kondensationskoeffizient α als Funktion des Sättigungsverhältnisses $S = p/p_s$ [Dab 72].

- a) Der normierte Molekularstrom von der Oberfläche als Funktion des Sättigungsverhältnisses S für konstantes α (ausgezogene Linien).
- b) Die hypothetische Abhängigkeit von $\alpha(S)$ dargestellt im Intervall $0.5 < S < 1.5$.

Unter Verwendung des Sättigungsverhältnisses nach Gl. 2.9 ergibt sich für j_{off} die sog.Hertz-Knudsen-Gleichung:

$$j_{off} = (1 - \alpha) \cdot j_{on} + \alpha \cdot j_s \quad (2.10)$$

Anhand der gemessenen Molekularstromdifferenz zwischen j_{on} und j_{off} resultiert der Kondensationskoeffizient α wie folgt

$$\alpha = \frac{S - \frac{j_{off}}{j_s}}{(S - 1)} \quad (2.11)$$

2.1.3 Wachstum von Kristallen

Nach der Gibbs-Curie Bedingung wird das Wachstum im thermodynamischen Gleichgewicht eines Filmes F auf einem Substrat S durch die Bilanz der Freien Oberflächenenergien σ_{FD} zwischen dem Film und seiner Dampfphase, σ_{SD} zwischen Substrat und Dampfphase sowie durch die Adhäsionsenergie σ_{FS} zwischen Film und Substrat bestimmt.

$$\Delta\sigma = \sigma_{FD} + \sigma_{FS} - \sigma_{SD} \quad (2.12)$$

In Abhängigkeit davon, welche Energien überwiegen, wird zwischen drei unterschiedlichen Wachstumsarten unterschieden.

Demzufolge tritt das sog. Lagen- oder Frank-van-der-Merve (FM) Wachstum dann auf, wenn die Oberflächenenergie σ_{SD} größer als die Summe $\sigma_{FD} + \sigma_{FS}$ ist, und folglich die Bilanz $\Delta\sigma$ der spezifischen Freien Oberflächenenergien negativ ist (Abb.2.3a). Dies tritt insbesondere bei homoepitaktischen Systemen auf, in denen starke Wechselwirkungen zwischen Dampf und Substrat die Bildung zweidimensionaler Nukleationskeime energetisch bevorzugen.

Hierbei kommt es zu einem ausschließlich lateralen Filmwachstum. Beim Stranski-Krastanov (SK) Wachstum überwiegen die strukturellen Unterschiede zwischen Film und Substrat, so dass sich nach anfänglichem Lagenwachstum ($\Delta\sigma < 0$) die Filmstruktur durch das Substrat modifiziert und starke Spannungen innerhalb der wachsenden Schicht entstehen (Abb.2.3b). Die Bildung zweidimensionaler Nukleationskeime wird daher mit steigender Schichtdicke energetisch ungünstig und die auftretenden Oberflächenspannungen können nicht mehr kompensiert werden. Wächst der Kristall nun durch die Ausbildung dreidimensionaler Keime weiter, nimmt die Energiebilanz der spezifischen freien Oberflächenenergie $\Delta\sigma$ einen positiven Wert an (Abb.2.3c). Das Wachstum nach Stranski-Krastanov stellt somit einen Übergang zwischen dem FM Lagenwachstum und dem reinen Inselwachstum nach Volmer-Weber dar, welches entsteht wenn der Film nur relativ schwach an das Substrat gebunden ist. Die daraus folgende positive Energiebilanz der spezifischen Freien Oberflächenenergie führt zu einer direkten Bildung dreidimensionaler Nukleationskeime auf der Oberfläche. Besonders bei heteroepitaktischen Systemen in denen die Wechselwirkung innerhalb des aufwachsenden Filmes größer ist als zwischen Film und Substrat, wird dieser Modus beobachtet.

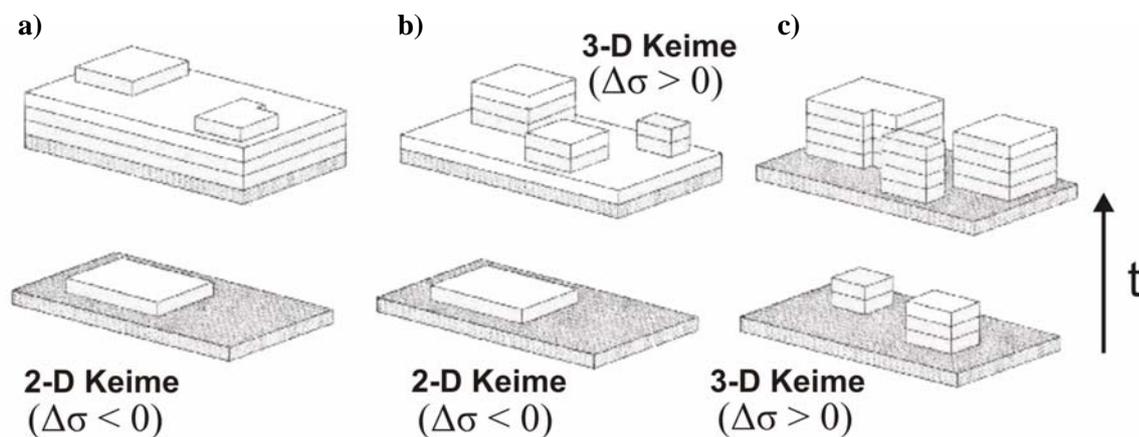


Abb.2.3 Die drei verschiedenen Wachstumsmodi eines Kristalls unter Gleichgewichtsbedingungen [Kun 91].

- a) Das Frank-van-der-Merve Wachstum
- b) Das Stranski-Krastanov Wachstum
- c) Das Volmer-Weber Wachstum

Im Fall von zweidimensionalen Inseln gilt für deren Gleichgewichtsform analog zu Gleichung 2.1

$$\sum \varepsilon_i \cdot L_i = \min. \quad (2.13)$$

mit ε_i : freie spezifische Randenergie der die Insel begrenzenden Stufen

L_i : Kantenlänge des i-ten Randes.

Zur zweidimensionalen Konstruktion der thermodynamisch stabilsten Form, die ein Kristall unter Gleichgewichtsbedingungen nach unendlich langer Zeit annehmen würde (Gleichgewichtsform), leitete Wulff hieraus folgende Beziehung ab:

$$\frac{\varepsilon_i}{h_i} = \text{const.} \quad (2.14)$$

mit h_i : Zentraldistanz der i-ten Facette

Da der Wachstumsprozess außerhalb des Gleichgewichts abläuft, können neben den Flächen der Gleichgewichtsform noch weitere Flächen auftreten. Hierbei stellt die Wachstumsgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit mit der sich eine Fläche entlang ihrer Normalen verschiebt, eine entscheidende Größe dar. Da verschieden orientierte Flächen im Allgemeinen verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen kann lediglich die Tracht, d.h. jeder $\{hkl\}$ -Wert auftretender Flächen, aber nicht das Größenverhältnis (Habitus) der Gleichgewichtsform erreicht werden. Wulff folgerte, dass sich die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche proportional zu ihrer freien Oberflächenenergie verhält [Hon 58; Str 68]. Aufgrund der Beziehung, dass die freien Oberflächenenergien sowie die Wachstumsgeschwindigkeiten sich umgekehrt proportional zur Dichte der Gitterplätze der jeweiligen Netzebenen verhalten, besitzen kristallografisch höher indizierte Flächen wegen ihrer geringeren Dichte an Gitterpunkten höhere Wachstumsgeschwindigkeiten.

Durch die Verringerung an schnell wachsenden Flächen kann es zur Änderung der geometrischen Form des Kristalls kommen. Beispielsweise verlieren die im Vergleich zur (100)- schnell wachsenden (110)-Flächen eines einfach kubischen Kristalls während des Wachstums zunehmend an Bedeutung und verschwinden schließlich ganz (Abb.2.4). Hartman und Perdock unterschieden die Flächen nach der Anzahl der Vektoren entlang sog. Bindungsketten, d.h. „starker Bindungen“ innerhalb dieser Flächen (periodic-bond-chain (pbc)-Modell) [Hon 58]. Man kann diese Flächentypen nach ihrer morphologischen Wichtigkeit ordnen: F (flat) > S (stepped) > K (kinked).

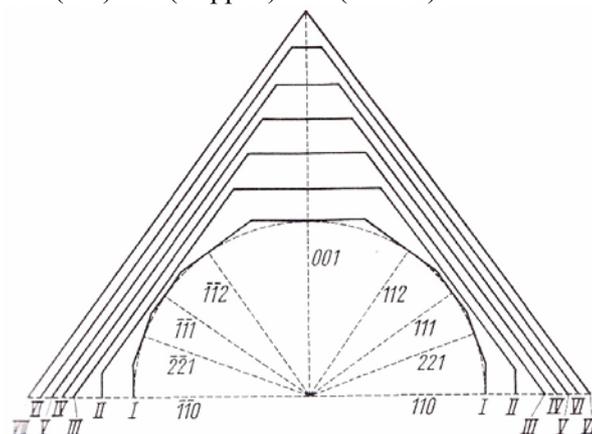


Abb.2.4 Das Beispiel eines Kristallwachstums. Man erkennt das Verschwinden der schnell wachsenden (112)-Fläche, welche in den ersten Stadien gebildet wurde [Spa 35].

2.2 Kristallstrukturen

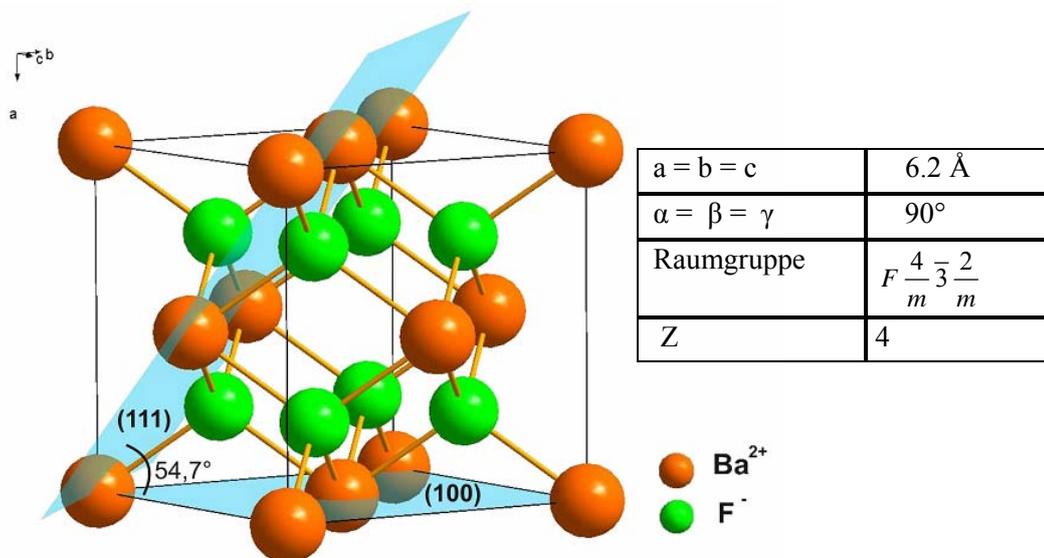
Im folgenden Kapitel sollen die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit verwendeten Materialien Bariumfluorid (BaF_2) und Magnesiumfluorid (MgF_2) genauer vorgestellt werden. Hierbei wird explizit auf die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften eingegangen, die innerhalb der Flächen in bestimmten Richtungen vorliegen. Es werden sowohl diejenigen Flächen betrachtet, die aufgrund ihrer strukturellen Anordnung ein hohes Spaltvermögen besitzen, als auch die Flächen, welche entlang einer bestimmten Richtung schlecht bzw. gar keine Spaltbarkeit besitzen.

Des Weiteren wird näher auf die strukturelle Ionen-Konfiguration innerhalb der Einheitszelle von Bariummagnesiumfluorid (BaMgF_4) eingegangen. Diese stellt eine Mischkomponente innerhalb des Phasensystems BaF_2 - MgF_2 dar und besitzt als Folge struktureller Erscheinungen ferroelektrische Eigenschaften.

2.2.1 Bariumfluorid (BaF_2)

Bariumfluorid (BaF_2) kristallisiert in einer der für AB_2 -Verbindungen charakteristischen Fluoritstruktur. Diese besitzt die höchstmögliche kubische Symmetrie und gehört zur Raumgruppe $F\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$. Während die mit einem Ionenradius von 1,41 Å großen Ba^{2+} -Ionen alle Ecken und Flächenmitten der kubsichen Elementarzelle mit Kantenlänge $a = 6.2$ Å besetzen, füllen die geringfügig kleineren F^- -Ionen (Ionenradius 1,33 Å) alle acht Tetraederlücken aus. Somit lässt sich die BaF_2 -Struktur als räumliche Vernetzung von Würfel- oder Tetraeder-Koordinationspolyedern darstellen, welche in den drei Raumrichtungen über die Kanten verknüpft sind. Im Fluorid-Untergitter ist dabei jedoch nur jedes zweite Würfelzentrum mit Ba^{2+} -Ionen besetzt. Nach Leger et al. beträgt der daraus resultierende Ba-F Bindungsabstand 2.43 Å [Le 68].

Aus dem Koordinationsverhältnis von 4:8 folgt weiterhin, dass die Anzahl Z der pro Elementarzelle vorhandenen Formeleinheiten in dieser Struktur bei 4 liegt. Abb.2.5 zeigt die strukturelle Anordnung der Ionen innerhalb einer BaF_2 Einheitszelle. Hierbei sind die beiden Flächen (100) und (111) durch blaue Markierungen gekennzeichnet. Demnach schneidet die (111)-Fläche die (100)-Fläche unter einem Winkel von $54,7^\circ$.



2.5 Die Kristallstruktur in einer Elementarzelle von BaF_2 . Gelbe Linien stellen den Ba-F Ionenabstand (hier: 2.43 Å) dar [Le 68].

2.2.1.1 Die (111) - Spaltfläche

Betrachtet man die in Abb. 2.5 blau dargestellte (111)-Fläche von BaF_2 senkrecht zur [111]-Richtung so lässt sich eine dreizählige Symmetrieordnung der Ionen erkennen. Eine einzelne $\text{BaF}_2(111)$ -Fläche baut sich durch Stapelung von F^- - Ba^{2+} - F^- -Ionenlagen auf, die im Weiteren auch als Tripelschicht bezeichnet wird. Die Ionen innerhalb einer solchen Lage besitzen einen Abstand von 4.384 Å (Abb. 2.6). Die Tripelschichten verlaufen in einem Abstand von 3.58 Å in der Packungsabfolge ABC entlang der [111]-Richtung. Innerhalb einer Tripelschicht neutralisieren sich die Ladungen der beiden F^- -Schichten mit der dazwischen liegenden Schicht von Ba^{2+} -Ionen. Die (111)-Fläche ist somit fluoridterminiert, d.h. die (111)-Fläche weist kein Dipolmoment auf und für die Oberflächenenergie ergibt sich ein endlicher Wert von 0,471 J/m² [Gil 60, Puc 01].

Das Aufeinandertreffen zweier F^- -Schichten durch benachbarte Tripelschichten führt zu einer perfekten Spaltbarkeit von BaF_2 parallel zur (111)-Fläche. Aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen zweier F^- -Schichten, wird für die Kristallsplattung entlang dieser Richtung die geringste Energie benötigt.

Nach Puchin [Puc 98, 01] tritt weder eine Rekonstruktion noch eine Relaxation parallel zur glatten (111)-Oberfläche auf, wodurch die $\text{BaF}_2(111)$ -Fläche den nahezu idealen Abschluss der Kristallstruktur darstellt [Sch 06]. Stufen mit der höchsten Symmetrie verlaufen auf der (111)-Oberfläche entlang dicht gepackter F^- -Reihen. Die Stufen liegen entlang den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen vor und haben minimal die Höhe einer F^- - Ba^{2+} - F^- -Tripellage.

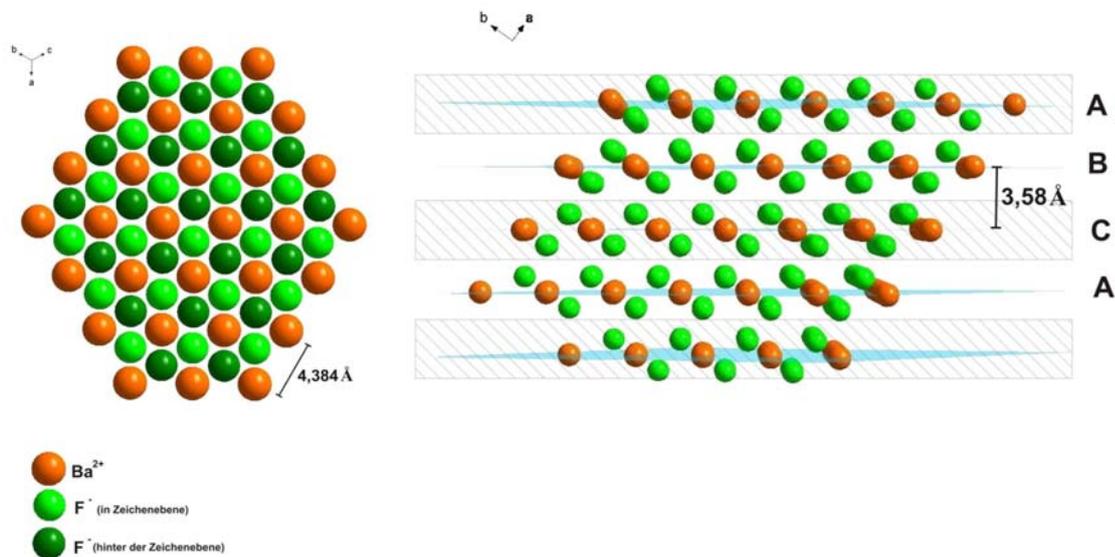


Abb.2.6 Die Anordnung der BaF₂-Tripellagen

- a) Die BaF₂-Ionenkonfiguration innerhalb der (111)-Fläche.
- b) Die Stapelung der BaF₂-Tripellagen entlang der [111]-Richtung.

Kristallographisch unterscheidet man auf einer BaF₂-(111)-Oberfläche zwischen Stufen des Typs I und des Typs II, welche zwei nicht symmetrieäquivalente Orientierungen der <110>-Tripelstufen darstellen. Stufen gleichen Typs bilden einen Winkel von 60°, während sich Stufen unterschiedlichen Typs unter 120° schneiden. Dies ergibt sich aus der dreizähligen Symmetrie der (111)-Fläche.

Die strukturellen Unterschiede zwischen Stufen des Typs I und Stufen des Typs II liegen in der Abfolge der Ionen entlang der $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Hierbei sind die Auf- und Abstiegsrichtungen der jeweiligen (111)-Terrassen entgegengesetzt gerichtet.

Während Stufen einer (111) Terrasse vom Typ I entlang der $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung zur nächst höheren Stufe hinauf führen, verlaufen Stufen vom Typ II zur nächst tieferen (111)-Terrasse. (Abb.2.7).

Des Weiteren unterscheiden sich beide Stufentypen in der periodischen Ionenabfolge entlang der $[0\bar{1}1]$ - Richtung (Abb.2.7).

Bei Stufen des Typs II existiert eine periodische Abfolge zweier gegeneinander versetzter F⁻-Ba²⁺-F⁻-Einheiten. Eine mögliche Alternativkonfiguration stellt sich durch die Position des obersten F⁻-Ions dar. Im Fall von Typ I Stufen liegt eine entlang dieser Richtung periodische Abfolge von zwei F⁻ und einem Ba²⁺ innerhalb der gleichen Ebene vor.

Demzufolge ist ein Ba²⁺- von vier F⁻-Ionen umgeben und ein F⁻-Ion ist wiederum an zwei Ba²⁺-Ionen gebunden. Aufgrund dieses günstigeren Ionen-Koordinationsverhältnisses gegenüber Stufen des Typs II sind Stufen vom Typ I energetisch bevorzugt.

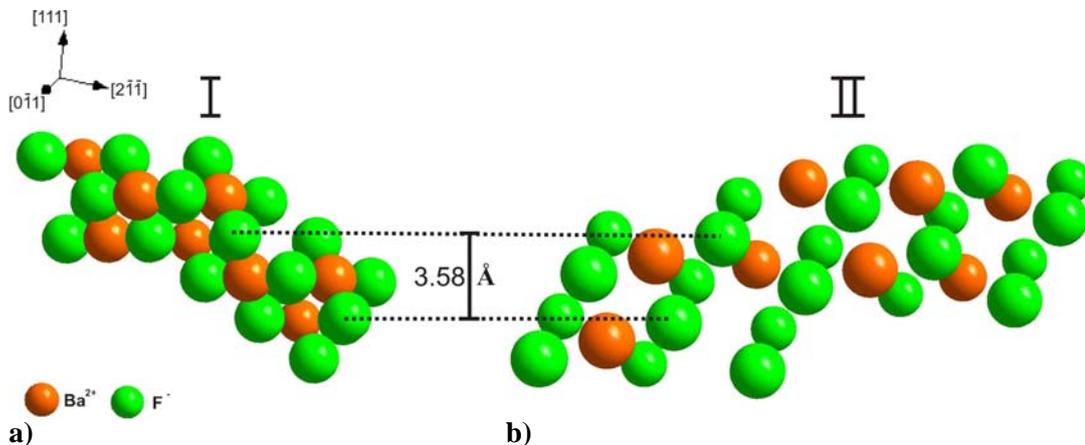


Abb.2.7 Die BaF_2 -Tripelstufen von Typ I und Typ II.

- a) Die strukturelle Anordnung einer BaF_2 -Tripelstufe von Typ I in $[0\bar{1}0]$ -Richtung.
- b) Die BaF_2 -Tripelstufen von Typ II in $[0\bar{1}0]$ -Richtung.

Untersuchungen an Fluorit-Kristallen zeigten, dass kleine Stufenabstände (≤ 1 nm) bei Typ I attraktive Wechselwirkung und bei Typ II abstoßende Wechselwirkung hervorrufen [Puc 01]. Darüber hinaus führten Dabringhaus und Wandelt [Dab 03 a] Überlegungen zur möglichen Konfiguration von Kinks an $\langle 110 \rangle$ -TypI-Stufen durch. Demnach beträgt im thermodynamischen Gleichgewicht die Anzahl der Kinks an $\langle 110 \rangle$ -TypI-Stufen in Abhängigkeit von der Temperatur [Dab 03 a]:

$$n_k = 2 \cdot N_{St} \cdot e^{\frac{-E_k}{kT}} \quad (2.15)$$

mit: E_k : Die effektive Bildungsenergie eines Kinks

N_{St} : Die Anzahl der Plätze pro Längeneinheit der Stufe.

2.2.1.2 Die (100) - Fläche

Die Projektion mehrerer Elementarzellen entlang der [100]-Richtung zeigt, dass die (100)-Fläche bezüglich dieser Richtung eine vierzählige Symmetrie besitzt. Entlang aller $\langle 100 \rangle$ -Richtungen lassen sich Dipolmomente erkennen, die durch eine alternierende Stapelung positiv und negativ geladener Schichten aus Ba^{2+} bzw. F^- verursacht werden. Die Abstände zwischen gleich geladenen Ionen innerhalb einer solchen Schicht betragen 3.1 \AA (Abb.2.8). Die vorherrschenden Dipolmomente führen zu unvollkommenen bzw. schlechten Spalteigenschaften entlang allen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Während für einen halb unendlichen BaF_2 -Kristall die Oberflächenenergie der (100)-Fläche unendlich ist [Tas 79; 80], gelten für diese im Falle eines Kristalls mit endlicher Dicke sehr hohe Oberflächenenergien.

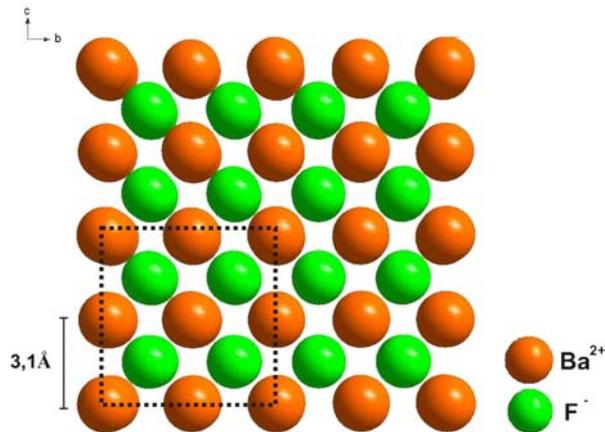


Abb. 2.8 Die kristallographische Anordnung von vier BaF_2 -Elementarzellen in Blickrichtung $[100]$. Gestricheltes Quadrat markiert die Lage einer Elementarzelle.

2.2.2 Magnesiumfluorid (MgF_2)

Magnesiumfluorid (MgF_2) kristallisiert in der Rutilstruktur, Raumgruppe $P4_2/mnm$. Die Mg^{2+} -Ionen besitzen einen Radius von $0,89 \text{ \AA}$, die F^- -Ionen einen von $1,33 \text{ \AA}$. Abbildung 2.9 zeigt die tetragonale Einheitszelle mit den Gitterparametern $a = b = 4,68 \text{ \AA}$ und $c = 3,04 \text{ \AA}$. Die Mg^{2+} -Ionen befinden sich an den Positionen $(0; 0; 0)$ sowie $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$. Die F^- -Ionen nehmen die Positionen $\pm (\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$ sowie $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}) \pm (\frac{1}{3}; -\frac{1}{3}; 0)$ ein.

In dem von Vidal-Valat [Vi 75] ermittelten Strukturmodell wird jedes Mg^{2+} -Ion von vier Nächstennachbar- F^- -Ionen (Bindungslänge = $2,05 \text{ \AA}$) sowie zwei leicht entfernt liegenden F^- -Ionen (Bindungslänge = $2,06 \text{ \AA}$) umgeben. Die F^- -Ionen sind auf diese Weise dreifach von Mg^{2+} -Ionen koordiniert. Somit lässt sich die MgF_2 -Struktur als räumliche Vernetzung leicht verzerrter Oktaeder darstellen, welche in den drei Raumrichtungen über die Kanten verknüpft sind. Aus dem Koordinationsverhältnis von 3:6 folgt weiterhin, dass die Anzahl Z der pro Elementarzelle vorhandenen Formeleinheiten in dieser Struktur 2 ist.

Abb.2.8 zeigt die strukturelle Anordnung der Ionen innerhalb einer MgF_2 -Einheitszelle. Hierbei sind die in dieser Arbeit betrachteten Flächen (100) , (110) und (111) blau markiert. Demnach schneidet die (111) -Fläche die (100) -Fläche unter einem Winkel von $61,4^\circ$ und die (110) -Fläche unter einem Winkel von $47,39^\circ$. Die (100) -Fläche besitzt dagegen zur (110) -Fläche wiederum einen Neigungswinkel von 45° .

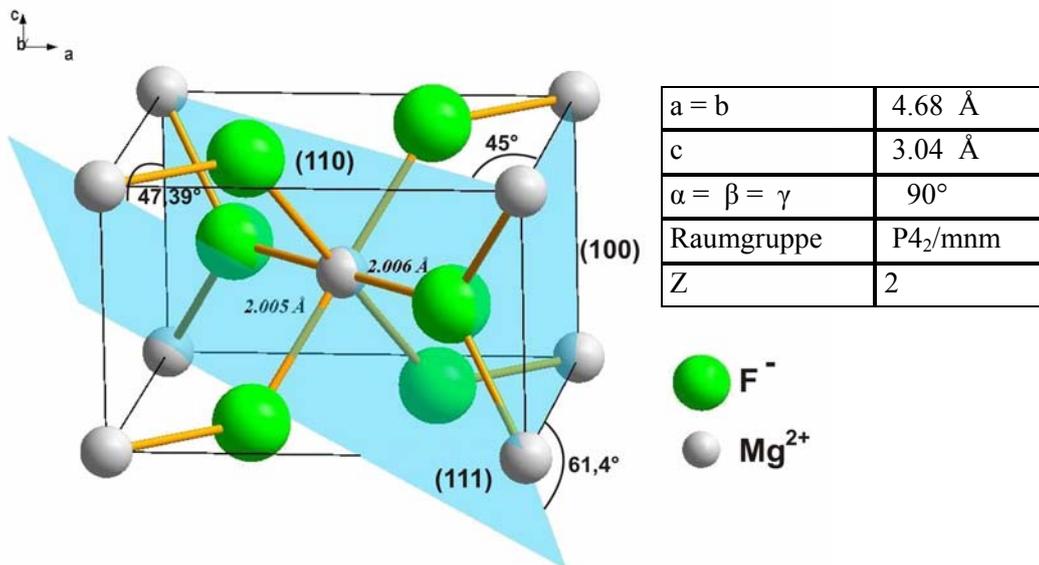


Abb.2.9 Die Kristallanordnung in einer Elementarzelle von MgF_2 mit den kristallographischen Daten nach Vidal-Valat [Vi 75]. Gelbe Linien stellen den Mg-F Ionenabstand (hier: 2.06 Å bzw. 2.05 Å) dar.

2.2.2.1 Die Spaltflächen (110) und (100)

Die für die (110)-Oberfläche charakteristischen Fluoridreihen liegen parallel zu der [001]-Richtung. Die dreifach koordinierten F^- -Ionen liegen in der Ebene der Mg^{2+} -Ionen und verbinden die Reihen der sechsfach-koordinierten Mg^{2+} -Ionen. Die Äquatorial-Ebenen der Fluoridoktaeder, welche die sechsfach koordinierten Mg^{2+} -Ionen umgeben, stehen senkrecht zur Oberfläche. In [110]-Richtung ist der Abstand von (110)-Ebenen 2.6 Å. Die Mg^{2+} -Ionenabstände innerhalb der (110)-Schicht betragen horizontal 3.04 Å und vertikal 6.62 Å. Die zweizählige Symmetrieanordnung innerhalb der (110)-Ebene lässt sich in Abb. 2.10 erkennen.

Die Stapelung der (110)-Schichten führt zum Aufeinandertreffen zweier ladungsneutraler Flächen und ruft somit eine perfekte Spaltbarkeit senkrecht zur [110]-Richtung hervor. Die (110)-Ebene stellt somit in MgF_2 die thermodynamisch stabilste Kristalloberfläche dar. Die Relaxation der F^- -Reihen gegenüber der Oberfläche ist nur sehr gering und somit mit der Position im Kristall vergleichbar [Vi 75].

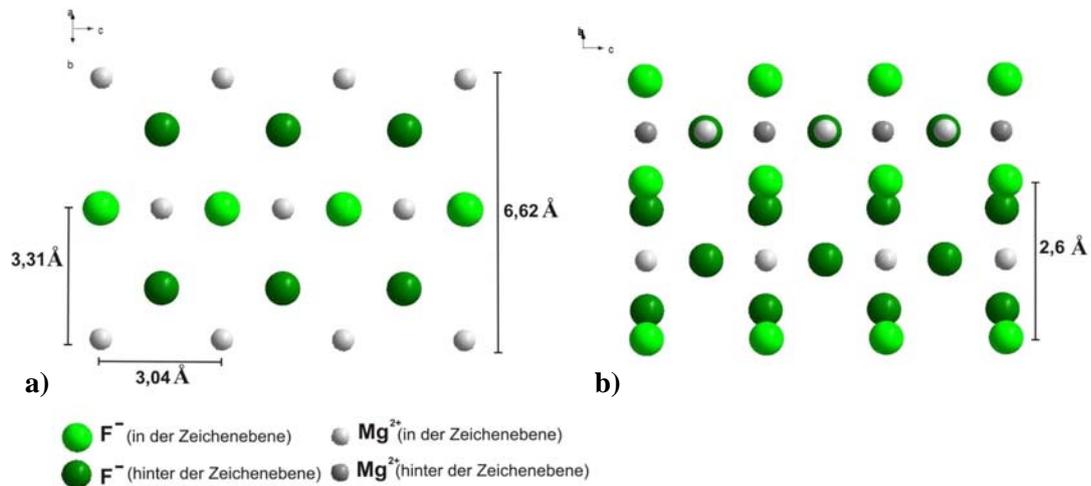


Abb.2.10 Der Ionenaufbau einer $\text{MgF}_2(110)$ -Fläche

- a) Die Kristallstruktur innerhalb einer $\text{MgF}_2(110)$ -Fläche.
 b) Die Stapelung senkrecht zur $[110]$ -Blickrichtung zeigt das Zusammentreffen zweier $\text{MgF}_2(110)$ -Flächen.

Im Gegensatz zur Ionenanordnung entlang der $[110]$ -Richtung lässt sich der MgF_2 -Strukturaufbau entlang der $[100]$ -Richtung als AB-Stapelfolge von Mg^{2+} -Schichten ansehen. Die dadurch entstehenden Hohlräume werden von F^- -Ionen besetzt. Auf diese Weise sind alle F^- -Ionen von sechs Mg^{2+} -Ionen umgeben. Die Abstände zwischen zwei Lagen betragen dabei $2,34 \text{ \AA}$. Die Ionenabstände innerhalb der (100) -Fläche betragen horizontal $3,04 \text{ \AA}$ sowie vertikal $4,68 \text{ \AA}$ (Abb.2.10). Jede Ebene entlang der $[100]$ -Richtung ist somit für sich elektrostatisch neutral, so dass eine gute Spaltbarkeit senkrecht zur $[100]$ -Richtung möglich ist.

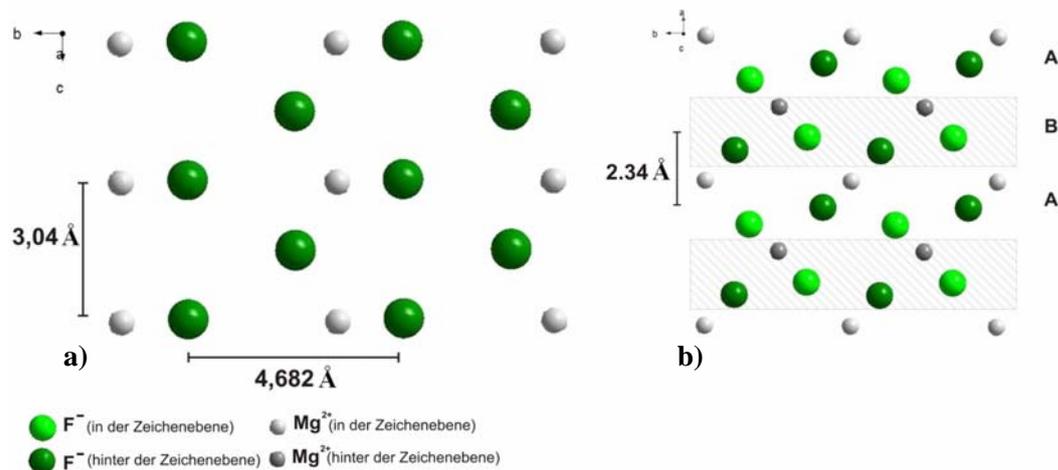


Abb.2.11 Die kristallographische Anordnung von $\text{MgF}_2(100)$ -Flächen

- a) Die MgF_2 -Kristallstruktur innerhalb der (100) -Ebene.
 b) Die MgF_2 -Kristallstruktur senkrecht zur $[100]$ -Richtung.

2.2.2.2. Die (111) - Fläche

Die Ionenkonfiguration entlang der [111]-Richtung kann als Überlagerung zweier unterschiedlich aufgebauter Gitter angesehen werden. Während die F^- -Ionen in einer hexagonal dichtesten AB-Schichtstapelung vorliegen, liegen die Mg^{2+} -Ionen in kubisch dichtesten Schichtpackungen der Stapelfolge ABC vor. Der Abstand zwischen zwei Schichten beträgt in beiden Fällen 2,58 Å. Die Ionenabstände innerhalb einer Schicht reichen dagegen von 2,8 Å bis 5,58 Å (Abb.2.12). Sowohl innerhalb als auch zwischen zwei aufeinander treffenden F^- - Schichten sind die jeweiligen Mg^{2+} -Ionen eingebaut. Während sich die Mg^{2+} -Ionen innerhalb einer Schicht noch in den jeweils hervorgerufenen Lücken befinden, liegen die Mg^{2+} -Ionen zwischen den einzelnen F^- -Schichten in einer solchen Anordnung vor, dass es durch die Stapelung zu einer starken ionischen Wechselwirkungen zwischen den Schichten kommt. Die (111)-Fläche stellt somit keine abgeschlossene Oberfläche dar, wodurch eine Spaltung senkrecht zur [111]-Richtung nur schwer zu realisieren ist.

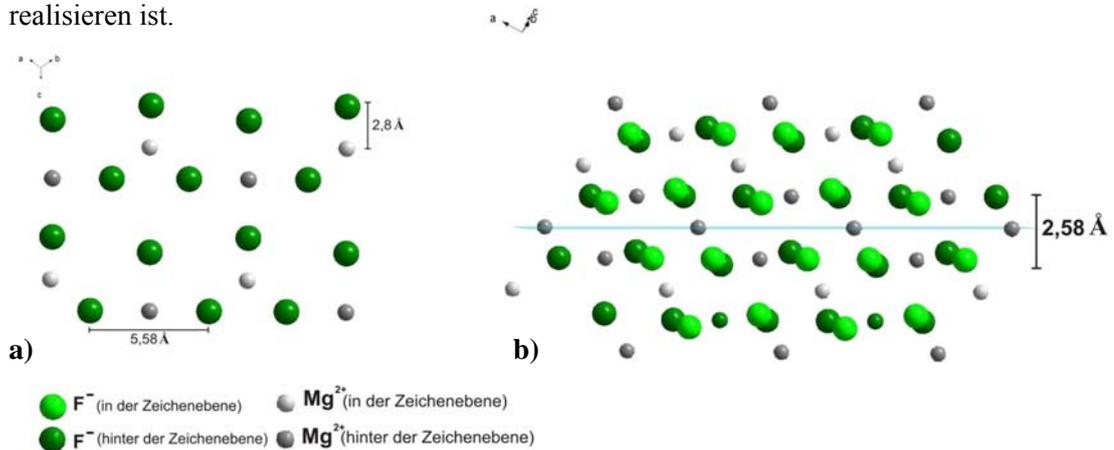


Abb.2.12 Die Ionenkonfiguration von MgF_2 (111)-Flächen.

- Die Anordnung der Ionen innerhalb einer MgF_2 (111)-Fläche.
- Die Stapelung mehrerer MgF_2 (111)-Flächenebenen senkrecht zur [111]-Blickrichtung.

2.2.3 Bariummagnesiumfluorid ($BaMgF_4$)

Bariummagnesiumfluorid ($BaMgF_4$) kristallisiert im orthorhombischen $BaZnF_4$ Strukturtyp der Raumgruppe $Cmc2_1$. Entlang der [010]-Richtung kann die Struktur als Schichtfolge eckenverknüpfter MgF_6 -Oktaeder beschrieben werden, die über cis Eckpunkte zu zickzack Ketten parallel zur c-Achse verbunden sind. Die Schichten sind dabei lediglich über Ba^{2+} -Ionen miteinander verbunden, was zu einer idealen Spaltbarkeit der (010)-Fläche führt (Abb.2.13). Innerhalb einer Schicht existieren parallel zur c-Achse nahezu lineare Mg-F-Ketten.

Parallel zur [100]-Richtung gibt es eine zweite Reihe planarer Zick-Zack förmiger -Mg-F-Mg-F-Ketten, die durch benachbarte gemeinsame Fluoratome mit Mg-F-Mg Winkel von $138,6^\circ$ gebildet werden. Die F-Mg-F Winkel in dieser Kette betragen $98,3^\circ$ [Gi 97].

Die restlichen zwei Fluor-Atome in den einzelnen Oktaedern sind benachbart. Entlang der a-Achse sind diese Ketten über transversale Scheitelpunkte parallel zur ac- Ebene miteinander verbunden. Die Ba^{2+} -Ionen besetzen die Hohlräume zwischen den Platten. Sie haben neun Fluor Nachbarn. Aufgrund des elektrischen Dipolmoments entlang der a-Achse resultiert die ferroelektrische Eigenschaft des BaMgF_4 , d.h. dass sich durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die Richtung der spontanen Polarisation ändert. Die Mg-F-Abstände innerhalb eines Oktaeders reichen von 2,037 Å bis 2,151 Å, mit einem Mittelwert von 2,098 Å. Jedes Barium-Ion wird von einem verzerrten trigonalen Prisma aus Fluor-Atomen umgeben, zwei weitere Ba^{2+} -Ionen sind in der äquatorialen Ebene durch rechteckige Prismenflächen begrenzt. Alle Barium und Fluor Ionen sind weniger als 2,88 Å voneinander entfernt. Diese Metall-Fluor-Abstände liegen im Bereich von 2,6 bis 3,0 Å (Ba-F) bzw. 1,93 bis 2,07 Å (Mg-F). Die kürzeste vermessene F-F Entfernung beträgt 2,58 Å [Gi 97].

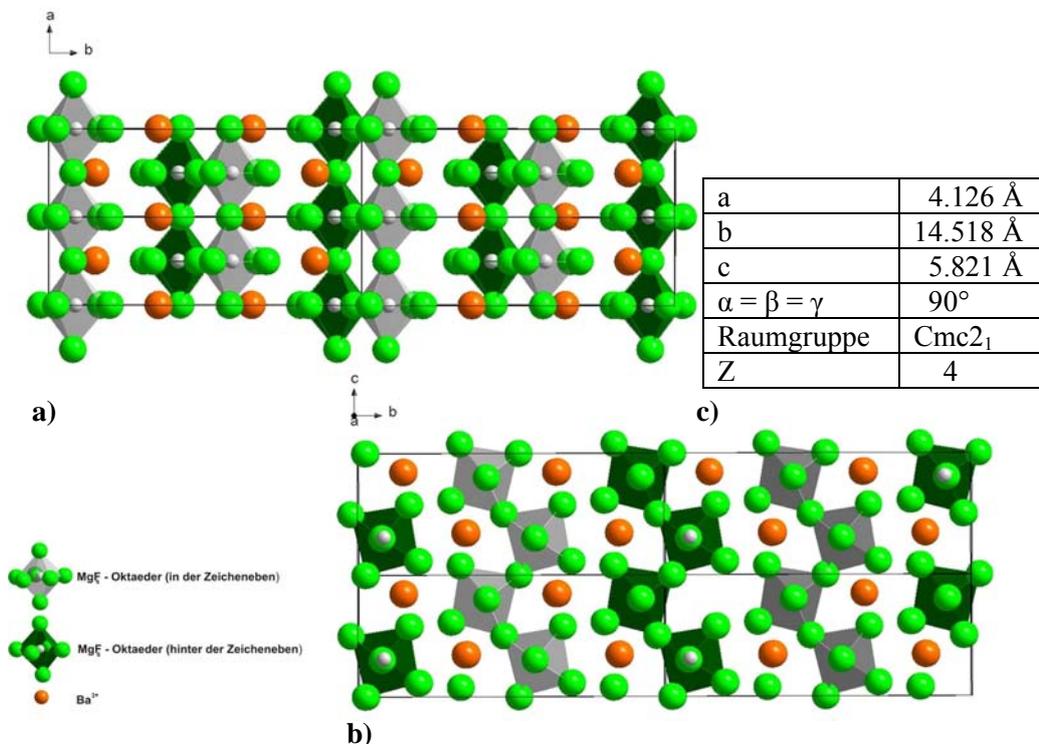


Abb.2.13 Die Anordnung der MgF_6 -Oktaeder innerhalb der BaMgF_4 -Kristallstruktur von vier Elementarzellen.

- Der lineare Oktaederkettenverlauf parallel zur $[001]$ - Blickrichtung.
- Der Zick-zack-förmige Kettenverlauf der MgF_6 -Oktaeder parallel zur $[100]$ -Richtung.
- Die Gitterkonstanten nach Gingle [Gi 97].

2.3 Forschungsstand

Aufgrund ihrer zunehmenden technischen Bedeutung, wurden Erdalkalifluoride bereits in der Vergangenheit oft auf ihre Eignung als Schutz- bzw. Zwischen-(Buffer-)schicht auf und zwischen unterschiedlichen Halbleitern untersucht. Von besonderem Interesse war hierbei das System CaF_2/Si , da beide Kristalle nahezu die gleiche Gitterkonstante und ähnliche kristallographische Struktur besitzen. Untersucht wurden unter anderem auch SrF_2/InP und PbTe/BaF_2 . Gestapelte $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ - Schichten wurden als Bufferschichten zwischen Si und PbSe eingesetzt. Auch das Wachstum von Mischkristallen sowie die damit verbundenen Phasensysteme beispielsweise von $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$ auf Si, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ auf InAs oder $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ auf GaAs wurden studiert.

Die folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick auf die bisherigen Ergebnisse geben, welche für die vorliegende Arbeit sowohl zur Grundlage als auch zur Ergänzung dienen.

2.3.1 Das Phasensystem Ba-Mg-F

Das ternäre Phasensystem Ba-Mg-F war in der Vergangenheit bezüglich der Bildung verschiedener Mischkristalle schon oft Gegenstand von Untersuchungen. Basierend auf in-situ Hochtemperatur - Experimenten konnten W. Klemm und F. Dinkelacker (1947) innerhalb des Phasensystems Ba-Mg bei Normaldruck zwei kongruent (Mg_9Ba und Mg_2Ba) sowie eine inkongruent schmelzende Phase der Zusammensetzung Mg_4Ba beobachten. Zugleich ermittelten sie die Löslichkeit von Barium in festem Magnesium bei 620° zu 0,08 Gewichtsprozent (Abb.2.14).

Nayeb-Hashemi und J.B. Clark (1986) konnten die von Klemm und Dinkelacker ermittelten Transformationspunkte zwar verifizieren, jedoch lieferten ihre Untersuchungen jeweils eine andere Stöchiometrie der entstandenen Phasen. Anstelle der bei 707°C kongruent schmelzenden Verbindung Mg_9Ba wurden hier Mischkristalle der chemischen Zusammensetzung $\text{Mg}_{17}\text{Ba}_2$ ermittelt. Gleiches gilt für die bei 598°C inkongruent schmelzende Phase Mg_4Ba , welche Hashemi und Clark zu $\text{Mg}_{23}\text{Ba}_6$ bestimmten [Ha 86].

Grundlegende Ergebnisse für das binäre Phasensystem Ba-F lieferten A. Dworkin und M. Bredig (1971). Demnach existiert eine geringfügige Löslichkeit von Barium in festem BaF_2 . Der BaF_2 -Schmelzpunkt wurde zu 1354° bestimmt und liegt damit im Gesamtsystem Ba-Mg-F am höchsten. Im Gegensatz dazu besteht keine Löslichkeit von festem Mg in MgF_2 und der Schmelzpunkt von MgF_2 liegt mit 1256°C fast 100° unter dem von BaF_2 [Dw 71].

Für die im Laufe dieser Arbeit relevanten Versuche soll nun das System $\text{BaF}_2\text{-MgF}_2$ genauer betrachtet werden.

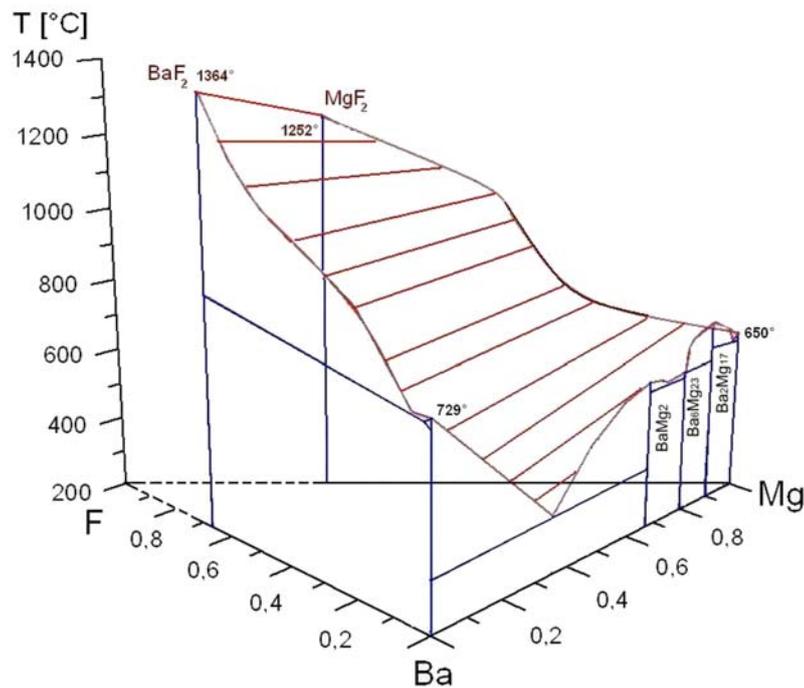


Abb.2.14 Das ternäre Phasendiagramm Ba-Mg-F nach den bisherigen Untersuchungen [Kl 47; Dw 71]

Die ersten Untersuchungen zum Zustandsdiagramm des Systems $\text{BaF}_2\text{-MgF}_2$, wurden von G. Grube und J. Jailse sowie G. Fuseya und seinen Mitarbeitern veröffentlicht [Gr 27; Fu 33]. Wie Abb.2.15 zeigt weichen die Ergebnisse ihrer Messungen stark voneinander ab.

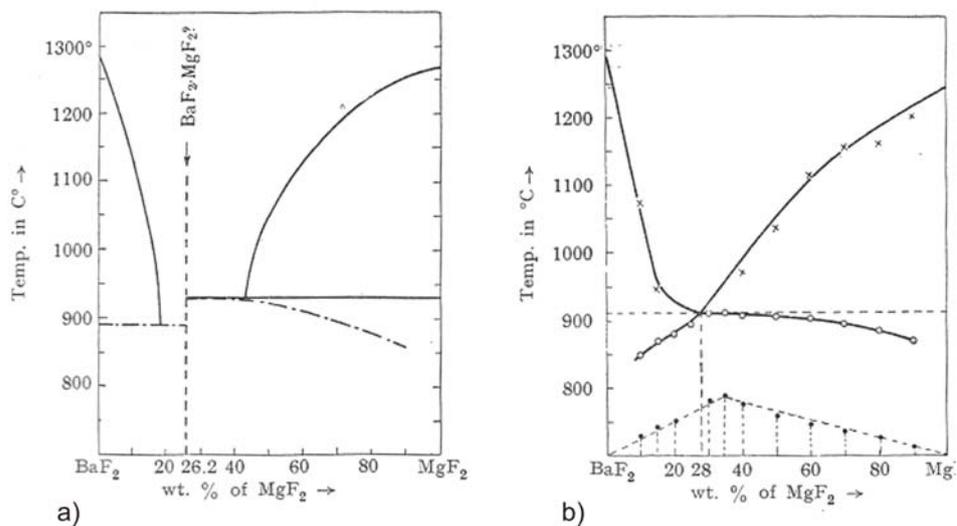


Abb.2.15 Die Ergebnisse erster Untersuchungen zum Phasensystem $\text{BaF}_2\text{-MgF}_2$

a) Das Phasendiagramm nach G. Grube und J. Jailse [Gru 27].

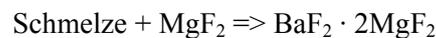
b) Das $\text{BaF}_2\text{-MgF}_2$ Phasensystem nach G. Fuseya [Fu 33].

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde lediglich auf die thermische Analyse zurückgegriffen. Diese Methodik hatte den Nachteil, dass die Reinigung der beteiligten Produkte MgF_2 und BaF_2 aufwendig und kompliziert war. Die Bestimmungen der entsprechenden Erstarrungspunkte erwiesen sich somit als äußerst unsicher. Für BaF_2 ermittelte Nisioka Okamoto (1936) den Erstarrungspunkt zu $1315^\circ C$ während Bukhalova und Bergman im Jahre 1951 einen Erstarrungspunkt von $1280^\circ C$ angeben [Bu 51]. Im Jahre 1963 bestimmten Fuseya und Imamura den Transformationspunkt von flüssigem zu festen BaF_2 bei einer Temperatur von $1353^\circ C$ [Fu 63]. Keiner dieser Werte sollte sich als richtig herausstellen. Zwar konnten auch Rolin und Clausier für zwei verschiedene Proben jeweils zwei unterschiedliche Erstarrungspunkte erhalten, nämlich $1345^\circ C$ und $1338^\circ C$, jedoch ermutigten diese Ergebnisse da der Schmelzpunkt hier nahe $1350^\circ C$ lag, und somit im Einklang mit Fuseya, Imamura war [Ro 67; Fu 63].

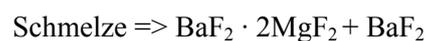
Für MgF_2 existiert schließlich die gleiche Divergenz. Wie für BaF_2 werden von verschiedenen Autoren unterschiedliche Schmelztemperaturen angegeben [Gru 30, Fu 63, Roa 57, Bec 08, Ba 59, Ok 35, Bu 59]. Die Frage wird hier durch das Phänomen der Hydrolyse, die charakteristisch für Salze von Magnesium ist, zusätzlich kompliziert. M.Rolin und M.Clausier analysierten diesen Punkt durch die Bestimmung der Liquidustemperatur von Mg (Grafik MgF, - MgO).

Okamoto und Nisioka (1935) versuchten neben der thermischen Analyse weitere Untersuchungen dieses Systems durch die Anwendung der Röntgenstrukturanalyse, die mikroskopische Untersuchung, sowie spezifische Dichte- und Brechungsindex-Messungen [Ok 35].

Das Zustandsdiagramm, welches aus den Ergebnissen der verschiedenen Methoden durch die erwähnten Autoren vorgeschlagen wurde, ist in Abbildung 3 dargestellt. Anhand dieses Diagramms kann auf das Vorhandensein einer neuen Verbindung sowie einer eutektischen Schmelze geschlossen werden. Die Existenz der Verbindung, die der chemischen Formel $BaF_2 \cdot 2MgF_2$ entspricht, wurde durch thermische Analyse bestimmt und durch Röntgenanalyse sowie Brechungsindex-Messungen bestätigt. Diese Verbindung wird durch die folgende peritektische Reaktion bei 930° mit 41,5 Gewichtsprozent MgF_2 gebildet.



Die Verbindung bildet wiederum ein Eutektikum mit BaF_2 bei 912° und 83 Gew.- Prozent BaF_2



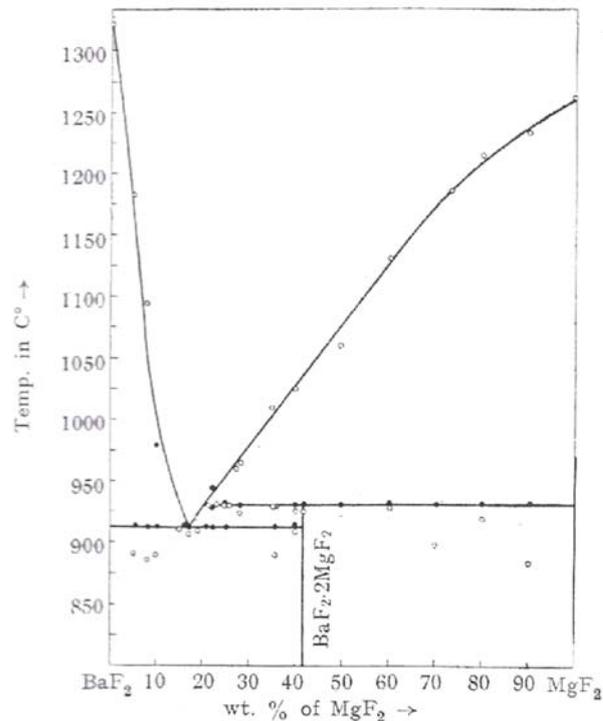


Abb.2.16 Das Phasendiagramm des Systems BaF₂-MgF₂ nach Okamoto & Nisioka [Ok 35].

Bukhalova und Berezhnaya (1957) konnten durch weitere thermische Analysen bestätigen, dass die inkongruent schmelzenden Verbindungen das System BaF₂ · 2MgF₂ ergeben [Bu 57]. Einige Jahre später zeigten Rolin und Clausier (1967) mittels thermischer Analysen bei 26 Gewichtsprozent MgF₂ und 920°C die Existenz eines indifferenten Punktes, welcher zwischen zwei eutektischen Punkten (16.5% MgF₂, 885°C und 34.4% MgF₂, 915°) liegt. Die Temperatur eines der beiden ist damit nur geringfügig niedriger als der indifferente Punkt (Abb.2.17). Die Annahme, dass es sich um einen eutektischen Punkt handelt und nicht, wie zuvor angenommen, um einen peritektischen Punkt, führt zu dem Schluss, dass es sich bei dem System BaF₂-MgF₂ um eine kongruente Schmelze handelt und nicht, wie Bukhalova und Berezhnaya [Bu 57] vermuteten, um eine inkongruente Schmelze der Verbindung BaF₂ · 2MgF₂. Die Zusammensetzung des indifferenten Punktes liegt genau bei einem Mol BaF₂ für ein Mol MgF₂, wodurch die kongruent schmelzende Verbindung der chemischen Formel BaMgF₄ entspricht. Beide Linien verlaufen danach bis zum Ende des Diagramms, bei im wesentlichen konstanter Temperatur, außer im Fall sehr angereicherter Portionen einer der beiden Komponenten [Ro 67].

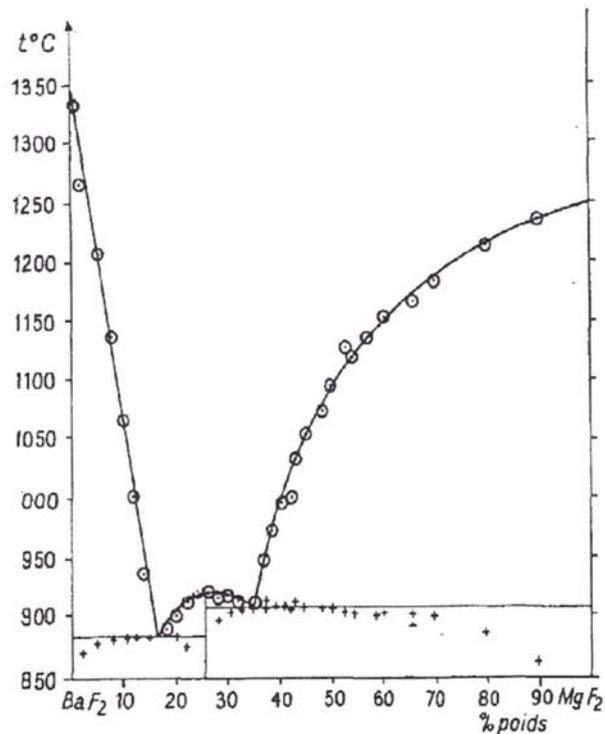


Abb.2.17 Das von Rolin und Clausier entwickelte BaF₂-MgF₂ Phasendiagramm [Ro 67].

2.3.2 Untersuchungen an Alkali-/Erdalkalihalogenuiden

Die Untersuchung unterschiedlicher Alkalihalogenid-Systeme, wie die von NaCl/KCl, RbCl/NaCl und KBr/KCl wurde bereits in der Arbeitsgruppe von Dabringhaus am Mineralogischen Institut der Universität Bonn ausführlich durchgeführt [Dab 81, 92, 97]. Alle Systeme zeigten einen sehr schnellen Austausch zwischen den unterschiedlichen Kationen bzw. Anionen an der Grenzfläche von aufgedampfter Substanz und Substrat.

Die zwischen den auf Terrassen adsorbierten Moleküle und den Kationen- bzw. Anionenleerstellen in der äußersten Oberflächenschicht auftretenden Wechselwirkungen lieferten ein geeignetes Austauschmodell, um die aus den experimentellen Daten gewonnenen Ergebnisse zu beschreiben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Erdalkalifluorid-Kristallen konnte dieses Modell jedoch nicht bestätigen, obwohl hier die Fehlordnung im Wesentlichen vom Anti-Frenkel Typus abhängt, d.h. hier werden vor allem Fluor Ionen auf Zwischengitterplätze gebracht. So ergaben Untersuchungen zur Selbst- und Fremddiffusion von Erdalkaliionen in diesen Kristallen, dass bei höheren Temperaturen auch bei den Kationen Volumendiffusion, und zwar offensichtlich über Kationenleerstellen, stattfindet.

Die Bildung von Mischkristallen an der Oberfläche ist dagegen, ebenso wie bei den untersuchten Alkalihalogeniden beobachtet, zu erwarten.

Hierbei entscheidet vor allem das Radienverhältnis der ausgetauschten Ionen, ob die Ionen in der äußersten Oberflächenschicht bleiben oder durch Volumendiffusion tiefer in den Kristall vordringen können.

Ein geringeres Radienverhältnis von Gast- zu Wirtion als 1.45 ermöglichte die Volumendiffusion des Gastions in den Wirtkristall, mit der letztlich auch die Mischkristallbildung an der Oberfläche verbunden ist. Insbesondere bei größeren Kationen konnte die äußerste Oberflächenschicht nur eine begrenzte Menge von Gastionen aufnehmen. Bei RbCl auf NaCl betrug die Kapazität ca. 3.2% der vorhandenen Kationenplätze dieser Schicht, im System CsCl/NaCl nur noch 0.03%. Mit zunehmendem Größenunterschied zwischen den Ionenradien, d.h. mit abnehmender Einbaurrate in der Oberflächenschicht, erwies sich die Adsorption an den Stufen auf der Oberfläche als bedeutsamer.



Abb.2.18 Das vorgeschlagene Modell zur Kationenaustauschkapazität zwischen einem Admolekül und der äußersten Oberflächenschicht über Kationenleerstellen [Dab 92].

Dass die Adsorption als Vorstufe zum eigentlichen Wachstum angesehen werden kann, zeigte sich vor allem bei der Bildung von Mischkristallschichten, die mit einer wechselseitigen Volumendiffusion von Gastionen in den Wirtkristall und Wirtionen in aufgewachsene Schichten des Gastes einherging.

Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Verfahren wurde in den Alkalihalogenid-Systemen der Einfluss relativer Gitterkonstantenunterschiede zwischen Gast- und Wirtkristall auf den Wachstumsmodus untersucht. Hierbei stellte man mit zunehmenden Abweichungen ein Übergang vom Schichtwachstum, über das Schicht- plus Inselwachstum, zum Wachstum dreidimensionaler Inseln fest. Selbst bei großen Abweichungen wurde ein kristallographisch orientiertes Wachstum (epitaktisches Wachstum) der aufgewachsenen Komponente zur kristallinen Unterlage gefunden. Spätere Untersuchungen von Haag und Dabringhaus [Ha 97 a, b, c] beschäftigten sich mit dem Wachstum der Erdalkalifluoride MgF_2 , BaF_2 und CaF_2 auf einer Lithiumfluorid(001)-Oberfläche.

Mit $\text{LiF}/\text{CaF}_2(111)$ wurde zudem auch ein Alkalihalogenid/Erdalkalifluorid-System erforscht. Das Adsorptionsverhalten von Erdalkalifluorid-Molekülen auf LiF-Kristallen konnte praktisch nicht untersucht werden, da diese Moleküle aufgrund ihrer starken Bindung zur Kristalloberfläche erst bei sehr hohen Temperaturen, bei denen der LiF-Kristall schon extrem stark verdampft, wieder desorbieren.

Für das System $\text{MgF}_2/\text{LiF}(001)$ konnten bei Kristalltemperaturen von $T_{\text{Cryst}} = 700 \text{ K}$ und $T_{\text{Cryst}} = 762 \text{ K}$ sowie einer Molekularstrahlstärke von $j_{\text{on}} = 7,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ epitaktisch gewachsene Kristallite in Form von Nadeln, deren Achsen der c-Achse der tetragonalen Rutil-Struktur entsprechen, beobachtet werden (Abb.2.19).

Die vorherrschenden Orientierungen sind $\text{MgF}_2(100) [001] \parallel \text{LiF}(001) [110]$ und $\text{MgF}_2(110) [001] \parallel \text{LiF}(001) [110]$.

Neben dem Wachstum von MgF_2 wurde auch nicht-orientiertes Wachstum von LiF Kristalliten beobachtet. Das Wachstum der LiF-Kristallite wurde einerseits durch eine Aktivitätserhöhung des LiF-Kristalls, welcher durch den Einbau von Mg^{2+} -Ionen in das Kristallgitter begünstigt wurde, erklärt. Andererseits kann dies durch die Existenz von Adsorptionsplätzen mit einer höheren Bindungsenergie bei MgF_2 -Clustern auf oder in die äußerste Oberflächenschicht des LiF-Kristall einhergegangen sein.

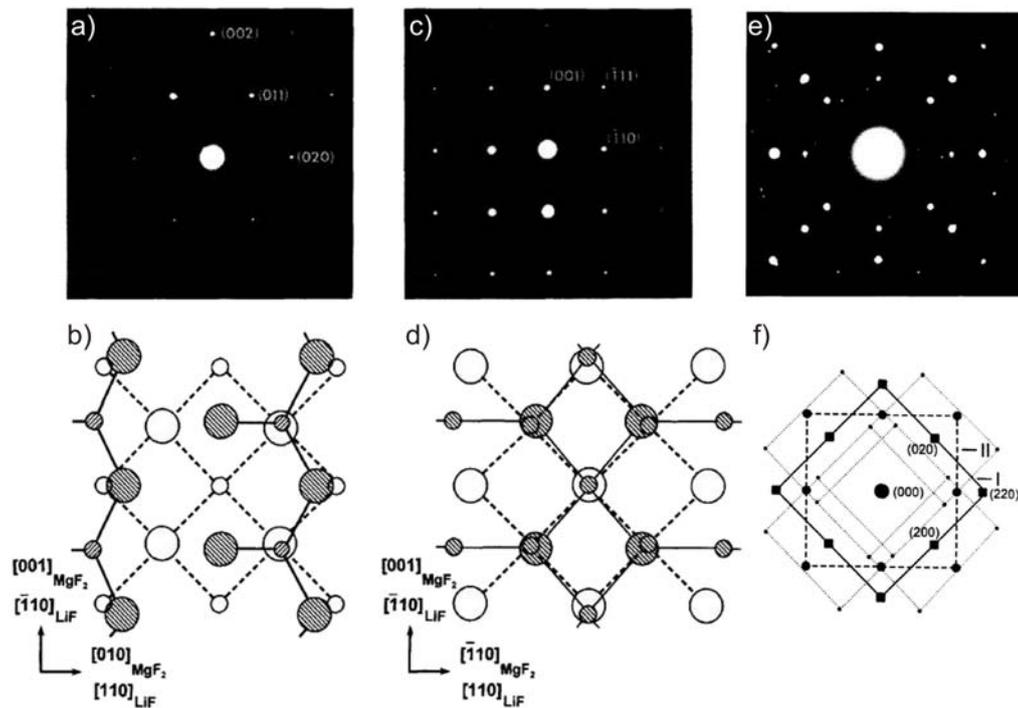


Abb.2.19 Das epitaktische Wachstum von MgF_2 - und CaF_2 -Kristalliten auf $\text{LiF}(001)$ [Ha 97a].

- Ein aufgenommenes HEED-Muster nach Wachstum MgF_2 auf LiF bei $T_{\text{cryst}} = 700 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 7,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Das aus a) entwickelte Strukturmodell mit der Orientierung $\text{MgF}_2(100)[001] \parallel \text{LiF}(001)[110]$. Die Mg^{2+} -Ionen der $\text{MgF}_2(100)$ -Schicht befinden sich $0,091 \text{ nm}$ über den F^- -Ionen der äußeren Reihen parallel zu $\text{MgF}_2 [001]$. Die innere F^- -Reihe liegt $0,049 \text{ nm}$ unterhalb der äußeren Reihen.
- Ein aufgenommenes HEED-Muster nach Wachstum MgF_2 auf LiF bei $T_{\text{cryst}} = 762 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 7,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Das zu c) konzipierte Strukturmodell mit der Orientierung $\text{MgF}_2(110)[001] \parallel \text{LiF}(001)[110]$. Die angegebenen Ionen der $\text{MgF}_2(110)$ -Schicht liegen auf jeweils dem gleichen Niveau.
- Das aufgenommene HEED-Muster nach Wachstum von 50 ML CaF_2 bei $T_{\text{cryst}} = 723 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Die zu e) entsprechende Schematik gibt die Orientierungen I (Quadrate und durchgezogene Linien) und II (Kreise und gestrichelte Linien) sowie die entstandenen Reflexe durch das CaF_2 -Wachstum (Punkte und gepunktete Linien) an.

Im Gegensatz dazu wurden die Wechselwirkungen von BaF_2 -Molekularstrahlen mit der $\text{Li}(001)$ -Oberfläche bei $T_{\text{cryst}} = 573\text{--}673\text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 1 \cdot 10^{12} - 1,5 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ studiert. Solange die Verdampfung aus dem Substrat nicht entgegenwirkte dominierte die Bildung und Epitaxie von LiBaF_3 stark, während im Gegenzug das Wachstum von BaF_2 in der Ausrichtung $\text{BaF}_2(001)[100] \parallel \text{LiF}(001)[110]$ nur als ein vorübergehendes und völlig vernachlässigbares Phänomen auftrat.

Das Wachstum der LiBaF_3 -Kristalle erstreckt sich entlang der Richtung paralleler Achsen, d.h. mit $\text{LiBaF}_3(001)[100] \parallel \text{LiF}(001)[100]$. Als Wachstumsmodus konnte sowohl Inselwachstum mit Keimbildung, als auch dreidimensionales Inselwachstum beobachtet werden. Die Bildung geschlossener Schichten kann lediglich durch eine Verringerung der Kristalltemperatur oder Erhöhung des auftreffenden Molekülflusses beschleunigt werden. Mittels kongruenter LiF - und BaF_2 -Molekularflüsse können Schichten von praktisch unbegrenzter Dicken erhalten werden. Das Verdampfen von LiF auf bereits gewachsene LiBaF_3 -Schichten ermöglicht das epitaktische Wachstum von LiF in einer Orientierung entsprechend der zugrunde liegenden LiF -Kristalle. Nach einem Molekularfluss von $\text{LiF} = 1 \cdot 10^{12}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bei $T_{\text{cryst}} = 573\text{ K}$ konnten geschlossene LiF -Schichten von ca. 30 nm Dicke erzeugt werden. Dies würde im Prinzip die Herstellung von Überstrukturen $\text{LiF}/\text{LiBaF}_3/\text{LiF}$ etc. ermöglichen, welche geeignete Schichtdicken für optische Anwendungen darstellen.

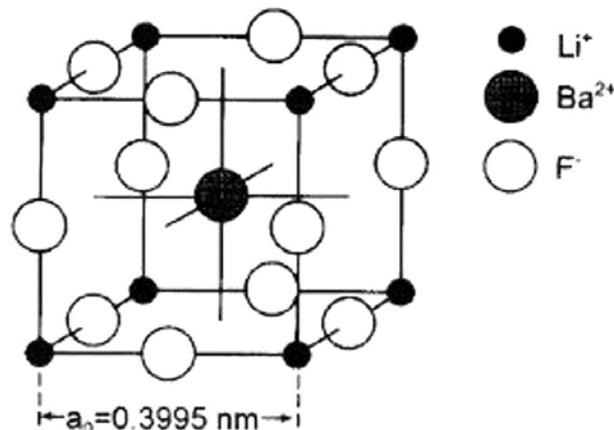


Abb.2.20 Die LiBaF_3 – Einheitszelle [Ha 97b].

Das epitaktische Wachstum von CaF_2 auf die (001) -Oberfläche von LiF wurde für Kristalltemperaturen zwischen 573 K und 773 K bei einem Molekularstrahlfluss von $j_{\text{on}} = 1 \cdot 10^{13}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Für $T_{\text{cryst}} = 573\text{ K}$ ließ sich Schichtwachstum mit der Orientierung $\text{CaF}_2(001)[100] \parallel \text{LiF}(001)[110]$ beobachten. Dieser Schichtwachstum-Modus wurde durch eine eingeschränkte Mobilität interpretiert, die die CaF_2 -Moleküle bei dieser niedrigen Temperatur besitzen. LEED Studien legten nahe, dass eine Umlagerung der (001) -Ebene von CaF_2 , zur Bildung von Pyramiden mit (111) -Facetten führt.

Alternativ kann ein schnelles Zusammenwachsen, der von Beginn an ausgebildeten Pyramiden ebenfalls zu einer geschlossenen Schicht führen.

Für Kristalltemperaturen $T_{\text{cryst}} > 673 \text{ K}$ wurde Inselwachstum beobachtet. Mit steigender Temperatur änderte sich die Orientierung zu $\text{CaF}_2(001)[100] \parallel \text{LiF}(001)[100]$. Letztere Orientierung konnte auf eine zunehmende Vermischung von Li^+ - und Ca^{2+} -Ionen zurückgeführt werden.

Da es in allen Fällen während des Aufdampfens zu einem starken Anstieg des LiF-Verdampfungsstroms kam und zugleich homoepitaktisches Wachstum von LiF-Kristallen auf einer LiF-Unterlage bestätigt werden konnte, konnte daraus indirekt auf einen Einbau der Erdalkalitionen in das Kristallgitter und eine daraus resultierende starke Erhöhung der LiF-Aktivität geschlossen werden. Im Vergleich zu den reinen Alkalihalogenid-Systemen erfolgte dieser Anstieg jedoch nicht sprunghaft, d.h. mit Zeiten kleiner als 10^{-5} s , sondern mit Zeiten im Sekunden-Minuten-Bereich. Das zeigt, dass bei den Erdalkalifluorid/LiF-Systemen ein anderer Austauschmechanismus vorliegen muss als bei Alkalihalogenid-Systemen.

Im Unterschied hierzu wurde im System LiF auf CaF_2 , kein Austausch von Li^+ gegen Ca^{2+} beobachtet, sondern eine Adsorption des aufgedampften LiF und ein späteres Wachstum von LiF an den Stufen auf der CaF_2 -Oberfläche (Abb.2.21).

Bei diesem System wurden zum ersten Mal auch theoretische Untersuchungen zur Adsorptionsenergie der LiF-Moleküle an bestimmten Positionen der (111)-Oberfläche von CaF_2 durchgeführt, welche die experimentellen Ergebnisse sehr gut bestätigten. Die Adsorptionsenergie von LiF auf der Terrasse wurde demnach zu -2.68 eV und an der $\langle 110 \rangle$ -Stufe zu -2.86 eV bestimmt. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $-2.70 \pm 0,17 \text{ eV}$, welcher aus den Desorptionstransienten experimenteller Untersuchungen ermittelt wurde [Dab 00].

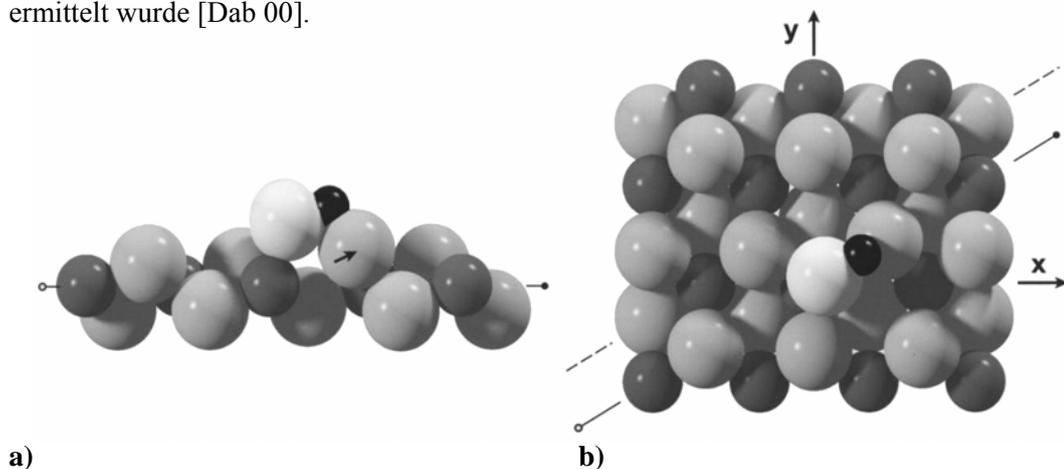


Abb.2.21 Die Gleichgewichtsposition des LiF-Monomer auf der Terrasse einer (111)-Oberfläche des CaF_2 . Li^+ : kleine schwarze Kugel, F^- des Admolekül: große, weiße Kugel, Ca: kleinere, dunkle graue Kugeln; Fluorionen des Kristalls: größere, helle graue Kugeln [Dab 00].

- a) auf $\text{CaF}_2(110)$ gesehen. Der Pfeil bezeichnet hierbei die größte berechnete Verschiebung eines Ions der Adregion.
- b) Blickrichtung auf die innerhalb der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche dargestellten Moleküle.

Zusätzlich wurden in Zusammenarbeit in einem durch die DFG geförderten Projekt Untersuchungen zur Kondensation und Verdampfung von CaF_2 -Kristallen mit Molekularstrahlmethoden und Atomkraftmikroskopie durchgeführt.

So konnte z.B. nachgewiesen werden, dass Spaltspitzen auf Alkalihalogenid-Oberflächen, hier $\text{KCl}(001)$, bei leichter Temperaturerhöhung (120°) nicht abrunden, wie mit elektronenmikroskopischen Methoden beobachtet wurde, sondern ebenso wie $\text{CaF}_2(111)$ in kristallographischen Vorzugsrichtungen polygonisieren (Abb.2.22).

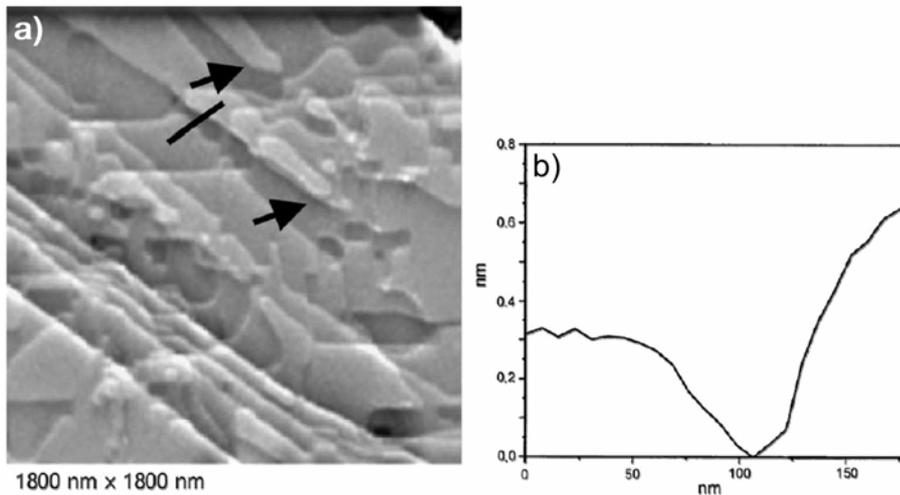


Abb.2.22 Die $\text{KCl}(001)$ -Oberfläche nach thermischer Behandlung [Ost 02].

- a) Das AFM-Topographiebild nach 4 h bei $T_{\text{cryst}} = 393 \text{ K}$.
- b) Das Höhenprofil zeigt die Vernetzung zweier Spaltspitzen entlang der schwarzen Markierung. Die Höhen der Stufen reichen bis zu 1 Atomlage.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

In dem folgenden Abschnitt wird der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Ultrahochvakuumkammer (UHV) inklusive Transfersystem erläutert. Erstmals konnten innerhalb eines kompakten UHV-Systems die Methoden der Atomkraftmikroskopie (AFM), des Molekularstrahl(molecular beam, MB)-Verfahrens und der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) miteinander kombiniert werden. Die in Abb.3.1 dargestellte UHV-Apparatur lässt sich über eingebaute Schiebeventile in die vier Segmentbereiche AFM/STM Kammer, Hauptkammer, Schleusenkammer sowie MBE-Kammer separieren. Dies schützt während den Temper- oder Bedampfungsprozessen die in den jeweils anderen Kammern befindlichen Proben vor Verunreinigungen bzw. Adsorptionsgasen.

Für die Durchführung sauberer Analysen von Materialoberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) sind mehrere technische Voraussetzungen zu gewährleisten, wozu die Apparatur mit einem entsprechenden Pumpensystem, bestehend aus einer Ionengetterpumpe (Vaclon Plus 150, Firma Varian) und zwei Turbomolekularpumpen (Turbovac 150, Firma Leybold), ausgestattet ist. Zur Erzeugung des benötigten Vorvakuums sind letztere mit einer zweistufig mechanischen Drehschieberpumpe (Trivac D10E der Firma Leybold) verbunden. Zusätzlich steht eine Titansublimationspumpe zur Verfügung. Zur Druckmessung sind an Neben- und MBE-Kammer jeweils eine Kaltkathode sowie an der Hauptkammer ein Ionisationsmanometer (VIG 18, Firma Vacuum Generators) installiert. Die Messung des Vorvakuums erfolgt über ein Pirani-Manometer (Firma AML), welches sich an der MBE- und an der Hauptkammer befindet. Nach Ausheizen beträgt der Basisdruck $p = 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die von der Firma Omicron hergestellte AFM/STM-Kammer bietet eine Vielzahl von rastersondenmikroskopischen Methoden. Hierzu zählen AFM im „contact“- und „non-contact“- Modus, FFM, STM sowie STS.

Mit Hilfe der an der Hauptkammer montierten Apparaturen können sowohl analytische Messungen durch LEED (Low Energy Electron Diffraction) und QMS (Quadrupolmassenspektrometrie) als auch probenpräparative Methoden wie Temper- und Sputterserien durchgeführt werden. Das Sputtern der Probenoberflächen mit Argon wird über ein Dosierventil (zur Einstellung des Argon-Druckes) sowie ein Spannungsnetzgerät kontrolliert, wodurch verschiedene Ionendosen und -energien zum Abtragen bzw. Reinigen der Oberfläche eingestellt werden können.

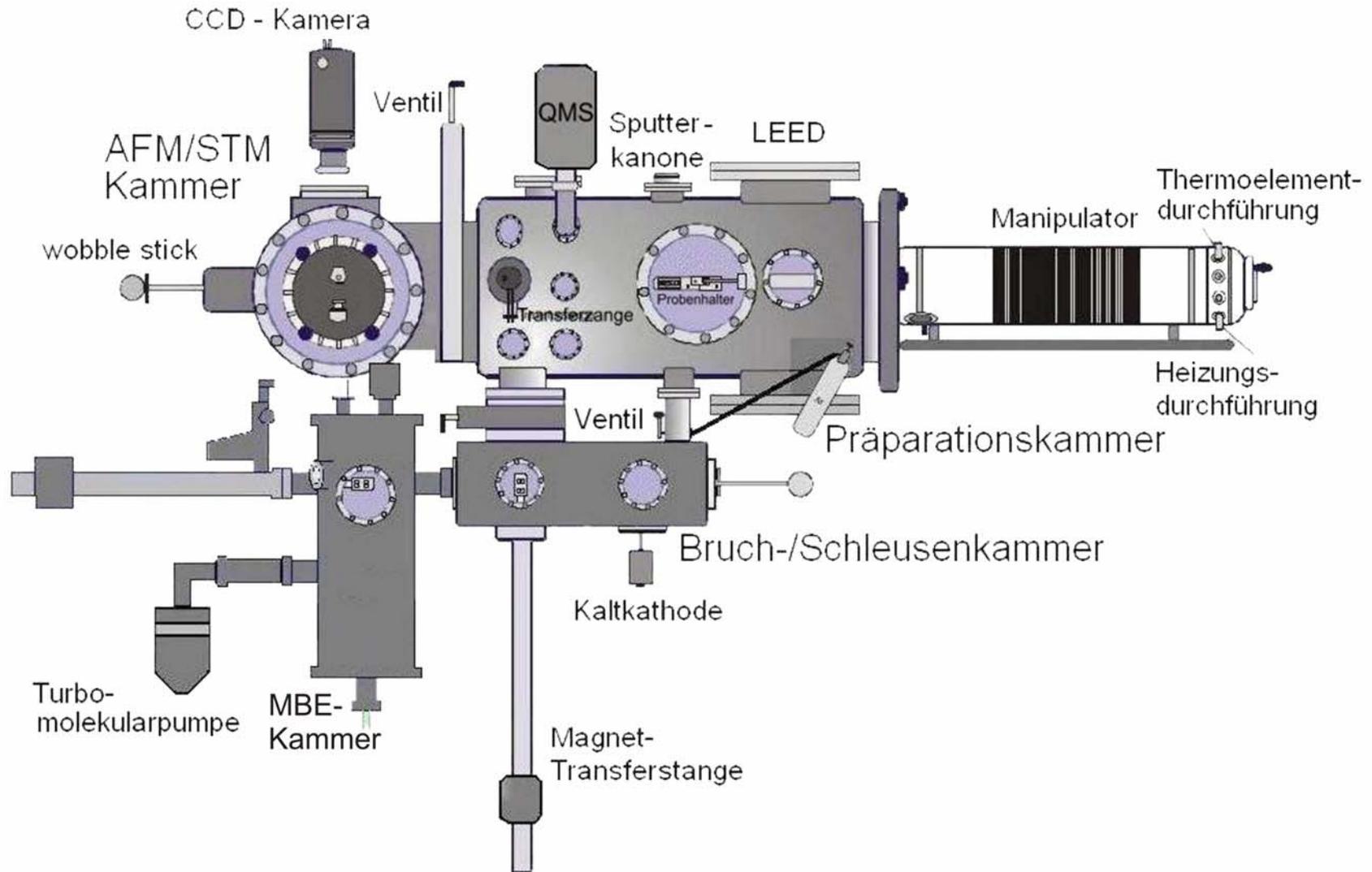


Abb.3.1 Die schematische Anordnung der UHV-Apparatur, bestehend aus den vier UHV-Rezipienten: Präparationskammer, Bruchkammer, MBE-Kammer, AFM/STM Kammer.

Ein UHV-Manipulator ermöglicht den sicheren Transport von Proben und Sensoren innerhalb des UHV. Die Primär- und Sekundär-Bewegung (lineare Führung und Rotation um zwei Achsen) sorgt für eine präzise Probenpositionierung innerhalb des Kammer-Systems und erleichtert die Präparations- und Analysemöglichkeiten. Darüber hinaus ist die Probenträgerplatte an der Rückseite mit einer Elektronenstrahlheizung ausgestattet.

Durch die an die Hauptkammer gekoppelte Schleusenkammer können Proben und Sensoren (Cantilever, STM-Spitzen) in das UHV-System jeweils ein- und ausgeschleust werden, ohne den Rest der UHV-Kammer, welcher weiter über eine Ionengetterpumpe gepumpt wird, mit Stickstoff zu belüften.

Die in die Nebenkammer eingebrachten Proben können von dort aus dann über die Magnetschubstange entweder in die Hauptkammer geschleust werden oder direkt in die nebenan liegende MBE-Kammer. Diese wurde im Verlauf dieser Arbeit neu konstruiert und verfügt über ein eigenständiges Pumpsystem aus Turbomolekular- und Drehschieberpumpe.

3.1 Die AFM/STM - Kammer

Die AFM/STM-Einheit der Firma Omicron, Taunusstein, (Abb. 3.2) befindet sich auf einer Grundplatte und kann durch eine mechanische Dreh-Schiebedurchführung unterhalb des Basisflansches arretiert werden. Dies erlaubt es nahezu störungsfrei die verschiedenen Methoden der SPM-Techniken auf unterschiedliche Proben anzuwenden. Zur Dämpfung der mechanischen Schwingungen wird die Grundplatte des AFM-Gerüsts nach unten herabgelassen und dann von Spiralfedern gehalten, welche sich innerhalb von Führungen befinden.

Eine zusätzliche Schwingungsentkopplung der Messeinrichtung wird durch seitlich an der Grundplatte angebrachte Kupferbleche realisiert, welche zwischen Permanentmagneten eintauchen. Hierdurch wird im Falle einer äußeren mechanischen Störung auf die Messkammer in den Platten ein Wirbelstrom induziert, der für eine zusätzliche Dämpfung der mechanischen Schwingungen sorgt. Bei mechanischen und thermischen Einflüssen erweist sich die Anordnung gelegentlich als nicht vollkommen störungsfrei.

Die AFM/STM-Bühne selbst besteht aus zwei Gehäuse-Einheiten. Die eine dient der Rotation und Steuerung der Probe in x- und y-Richtung mittels piezoelektrischer Keramik, die andere beinhaltet das optische Detektionssystem, bestehend aus dem „Position Sensitive Detektor“ (PSD), Lichtquelle (LED) und Spiegeln 1 und 2 (Abb. 3.2). Der an der AFM/STM-Kammer angebrachte Wobblestick dient zum Probentransport vom Probenhalter des Manipulators in die Probenhalterung des AFM. Des Weiteren befindet sich am hinteren Ende der AFM/STM-Kammer ein Karussell mit acht Plätzen zur Speicherung weiterer Proben und Sensoren.

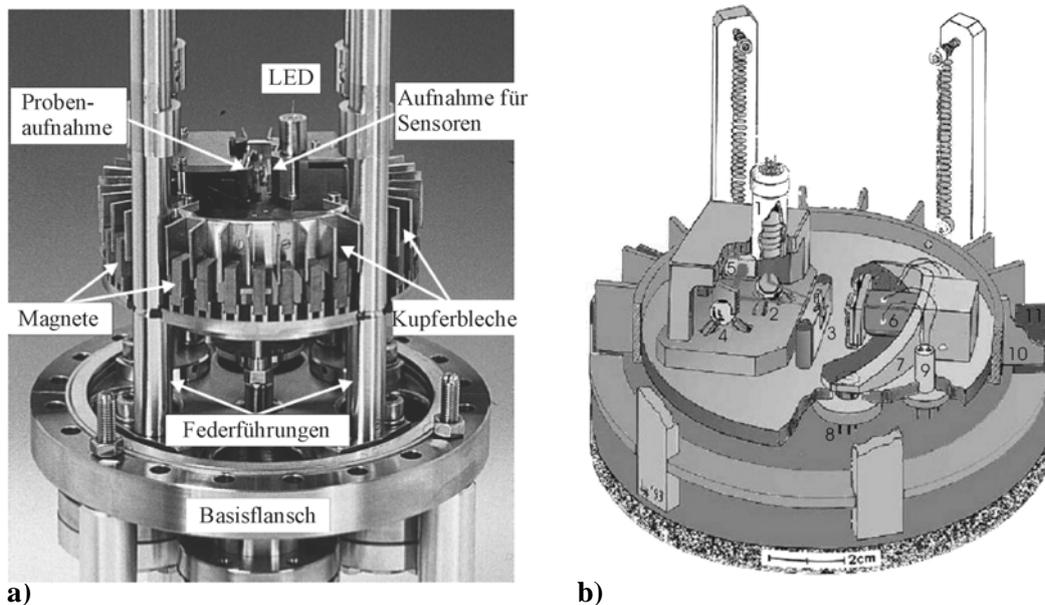


Abb.3.2 Der Aufbau der verwendeten AFM/STM - Einheit der Firma Omicron

- a) Die äußere Anordnung der für die UHV-Bedingungen geeigneten AFM/STM-Einheit [Sch 06].
 b) Der innere Aufbau der verwendeten AFM/STM-Einheit [Gö 03].
 1: Lichtquelle; 2: Spiegel 1; 3: Cantilever; 4: Spiegel 2; 5: Photodiode; 6: Piezo-Röhrchen;
 7: Piezoschlitten; 8: Ansteuerung des Piezoschlittens; 9: Kontaktierung des Piezo-Röhrchens;
 10 und 11: Wirbelstrombremse.

3.2 Die eingesetzten Molekularstrahlapparaturen (MBE)

Die MBE-Bedampfungskammer ermöglicht es, gezielt Schichten einer Substanz auf einen Kristall aufzudampfen. Die Ergebnisse dieser Arbeit beruhen dabei auf Messungen an zwei unterschiedlichen MBE-Apparaturen. Zum einen diente die Bedampfungskammer von Dabringhaus am Mineralogischen Institut der Universität Bonn (Apparatur 1) zur Durchführung zahlreicher kinetischer Experimente, die dieser Arbeit zu Grunde liegen. Eine weitere MBE-Anlage (Apparatur 2), welche im Laufe dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der mechanischen sowie elektronischen Werkstatt des Instituts für Physikalische-Chemie der Universität Bonn angefertigt wurde, ermöglicht es hingegen, Bedampfungen mit anschließender Rasterkraftmikroskopie (AFM) in ein und demselben UHV-System zu vereinen.

Beide MBE-Apparaturen bestehen jeweils aus zwei UHV-Rezipienten, dem Haupt- und dem Präparationsrezipienten, die durch ein UHV-Ventil voneinander separierbar sind und getrennt voneinander evakuiert werden können.

Der Hauptrezipient der Apparatur 1 besteht dabei aus zwei zylindrischen Stahlrohren von jeweils 30 cm Durchmesser, die durch einen Wheeler-Flansch mit Schraubklappen verbunden werden.

Eine mechanische Drehschieberpumpe (Trivac D8A der Firma Leybold) und eine Turbomolekularpumpe (Turbovac 360 der Fa. Leybold) erzeugen das für die Messungen nötige UHV.

Das Vorvakuum wird durch ein Pirani-Druckmessgerät (TPG031 der Fa. Balzers) angezeigt, das Hauptvakuum hingegen mit einem Ionisationsmanometer (Varian Dual Range VT 971-0015) gemessen.

An der linken Seite des Hauptrezipienten befindet sich ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) des Typs QMA 150 der Firma Balzers. Eine Drehdurchführung an der Kammerdecke ermöglicht es, den Kristallofen vor dem Probentransfer vertikal anzuheben und nach Versuchsende wieder abzusenken.

Um die Messanordnung mit ausreichend Strom zu versorgen, befinden sich an der unteren Hälfte des Hauptrezipienten zwei Flansche mit elektrischen Durchführungen (Abb.3.2a). Links davon befindet sich ein Feindosierventil für Gase. Durch einen mit flüssigem Stickstoff (N_2) gefüllten Stahltopf, an welchem die Messanordnung befestigt ist, wird die Reduzierung des Gas-Untergrundes während der Messungen mit dem QMS realisiert. Der Probentransfer erfolgt über den Präparationsrezipienten, von wo aus die Proben entweder in den Hauptrezipienten oder in einen „Vakuumkoffer“ geschleust werden können, der zum Transport der Probe in das Physikalisch-Chemische Institut diente.

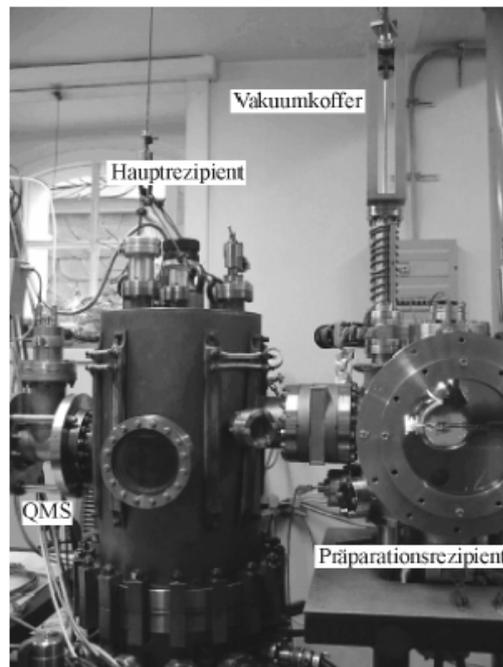


Abb.3.3 Die MBE-Apparatur I am Mineralogischen Institut der Universität Bonn [Sch 06].

Die Molekularstrahlanlage bestehend aus Kristallofen, Grundplatte mit quadratischer Aussparung, Massenspektrometer (QMS) und Molekularstrahlquelle (MQ) befindet sich im Innern des Hauptrezipienten (Abb. 3.4).

Der an dem Kühltopf befestigte Kristallofen baut sich aus zwei übereinander angeordneten Wicklungen aus Tantaldraht (Durchmesser 0,25 mm) auf. Die Wicklungen sind wiederum von jeweils einer Korundplatte mit Schlitz von 0,3 mm Breite umgeben. Zusätzlich werden die Wicklungen zur Proben-Vorder- sowie -Rückseite hin mit Deckplatten aus Korund abgeschirmt. Ein Gestell aus Tantal fixiert die Stapelung mehrerer Korundplatten, wodurch eine thermische Abschirmung zur Umgebung, außer zur Probe, zusätzlich gewährleistet wird.

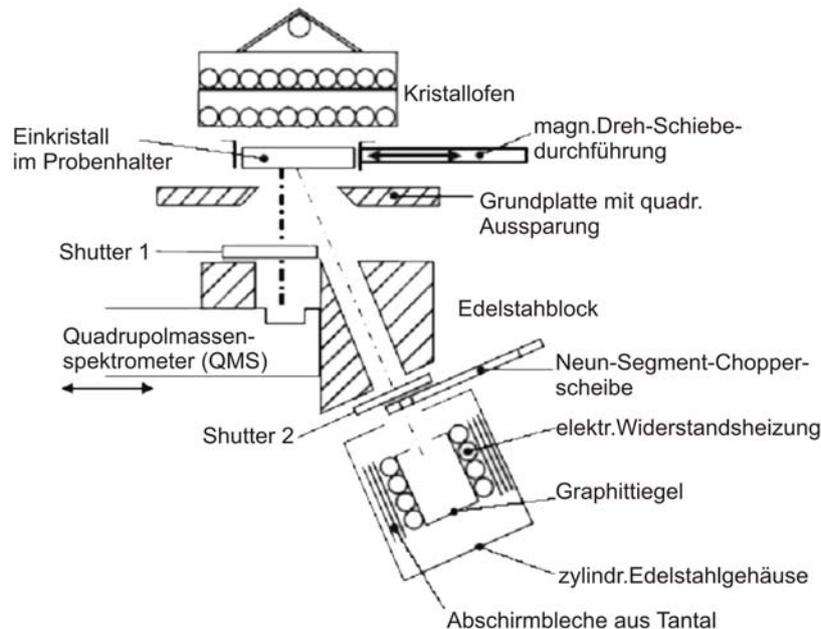


Abb.3.4 Die Molekularstrahlanlage (Apparatur 1) im Innern des Hauptrezipienten [Schi 06].

Im Gegensatz zur MBE-Apparatur 1 werden die Kristallproben innerhalb der im Laufe dieser Arbeit selbst entwickelten MBE-Kammer (Apparatur 2) mit einer Heizplatte (Firma Tectra) geheizt (Abb.3.5). Für die Stromversorgung ist die Heizplatte über zwei Cu-Drähte und eine elektrische Durchführung mit dem Heizsteuergerät HC3500 sowie einem Netzteil mit eingebautem PID-Regler außerhalb des Rezipienten verbunden. Über ein Thermoelement (TE), welches durch die Seitenwände der Heizplatten führt, kann die jeweilige Heiztemperatur registriert werden.

Die zu verdampfende Substanz wird über die Molekularstrahlquelle auf den Kristall aufgetragen. Die Molekularstrahlquelle ist aus einem Verdampfungsgefäß (V) aus Graphit und einem Ofen aufgebaut (Abb.3.5).

Das Verdampfungsgefäß besteht aus einem zylindrischen Topf (Durchmesser: 11 mm, Länge: 13 mm) und einem Deckel, in dessen Mitte sich das Verdampfungsloch (Durchmesser: 2 mm) befindet. Der Topf hat an seiner Unterseite eine Fortsetzung mit einer Öffnung, so dass er auf einen Degussitstab DS (Durchmesser: 2 mm) geschoben werden kann.

Der Degussitstab besitzt zwei durchgehende Bohrungen, in denen sich die Drähte eines Ni/NiCr-Thermoelements (Durchmesser: 0,3mm) befinden.

Die Schweißperle des Thermoelements, die am oberen Ende des Stabes sitzt, wird durch eine Keramikperle gegen den Boden des Verdampfungsgefäßes elektrisch isoliert. Der Ofen besteht aus einem 40mm-langen Degussitrohr (DR, Außendurchmesser: 17 mm, Innendurchmesser: 14 mm), das mit Längsbohrungen für den Heizdraht versehen ist (gestrichelte Linie in Abb.3.5). Als Heizleiter wird ein 0,25 mm-dicker Kanthal-D-Draht verwendet. Eine Wicklung aus 0,1 mm-dickem Tantalblech (W) reduziert die abgegebene Wärmestrahlung. Degussitrohr und Drahtwicklung werden an beiden Enden von je einem Degussitring (D) abgeschlossen, der den Kanthal D-Heizdraht dort gegen die Tantalelemente des Ofens elektrisch isoliert.

Den äußeren Mantel bildet ein 0,5mm-dickes Tantalblech (M). Der Befestigung dient ein Ring aus Tantal (T), der mit mehreren Schrauben in einem Ring aus Edelstahl (E) mit größerem Radius fixiert ist. An dem Edelstahlring befindet sich eine Haltevorrichtung (H) für den Degussitstab (DS), an dem ein Thermoelement sowie eine weitere Halterung angeschweißt sind. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, die Molekularstrahlquelle im Rezipienten zu montieren.

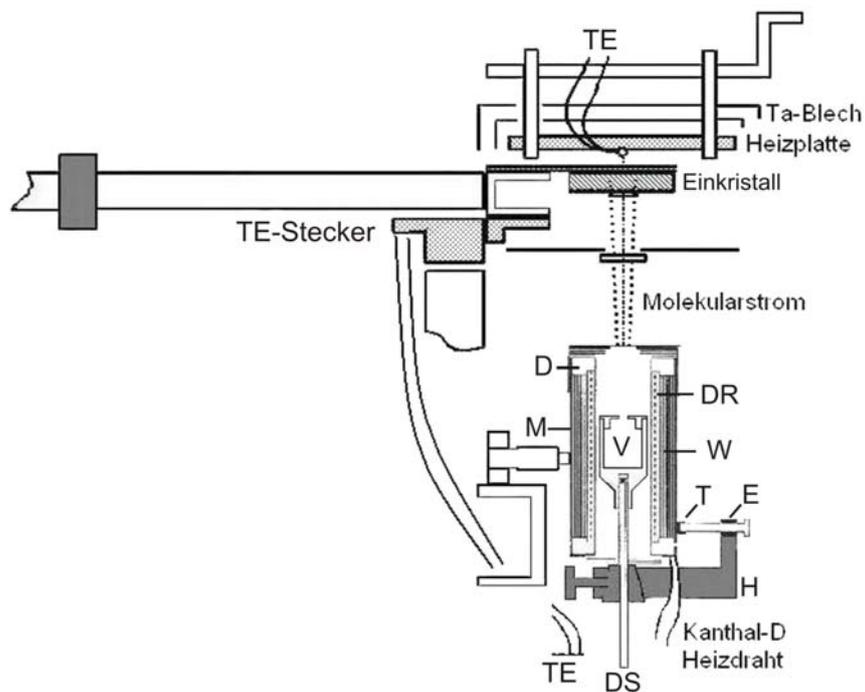


Abb.3.5 Die experimentelle Anordnung der verwendeten Molekularstrahlapparatur 2 mit schematischer Darstellung des inneren Aufbau einer Knudsen-Zelle.

3.3 Das Quadrupol - Massenspektrometer (QMS)

Das an der Hauptkammer von Apparatur 2 montierte Quadrupol-Massenspektrometer (QuadStar 421, Firma Balzers) besteht aus vier hyperbolisch geformten, parallel zueinander liegenden Stabelektroden (Abb.3.6). Zwei jeweils gegenüberliegende Elektroden besitzen das gleiche Potential. Dahinter befindet sich ein System zur Erzeugung eines fein fokussierenden Elektronenstrahls, bestehend aus einer W-Kathode und einem Elektronen-Kollektor.

Thermisch emittierte Elektronen aus dem Filament werden zum Elektronen-Kollektor hin beschleunigt und ionisieren dabei Gasteilchen. Diese werden durch die Eintrittsöffnung in den Quadrupol gesaugt und dort nach ihrer Masse pro Ladung selektiert. Ein dahinter anliegender Detektor mit Messverstärker misst somit nur die Teilchen einer definierten Masse. Der gemessene Ionenstrom wird dann von der Computersoftware zur Zählrate bzw. zum Partialdruck umgerechnet. Durchfährt man den gewünschten Massenbereich erhält man ein sogenanntes Massenspektrum.

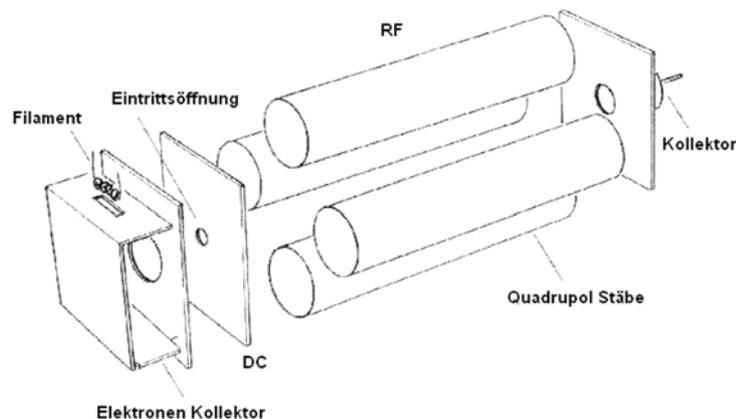


Abb.3.6 Die Messanordnung innerhalb eines Quadrupol-Massenspektrometers [Bal 95].

Die Abb.3.7 zeigt das Beispiel eines aufgenommenen QMS-Spektrums von Butanon (C_4H_8O). Üblicherweise wird ein Massenspektrum als Strichspektrum dargestellt, wobei die einzelnen Peaks jeweils auf ganzzahligen Massen aufgetragen werden. Den intensivsten Peak bezeichnet man als Basispeak, dessen Höhe auf 100% angesetzt wird. Alle anderen Peaks werden relativ dazu dargestellt, wodurch eine gut vergleichbare Darstellung der Spektren erzielt wird. Der Basispeak ist nur bei sehr stabilen Verbindungen (wie z. B. polyzyklische Aromaten) gleichzeitig auch der Molekülpeak. Verbindungen die weniger stabil sind und durch die Elektronenstoßionisierung „gecrackt“ werden, haben oft nur einen kleinen Molekülpeak. Bei manchen Substanzklassen kann der Molekülpeak auch fehlen [Leh 98].

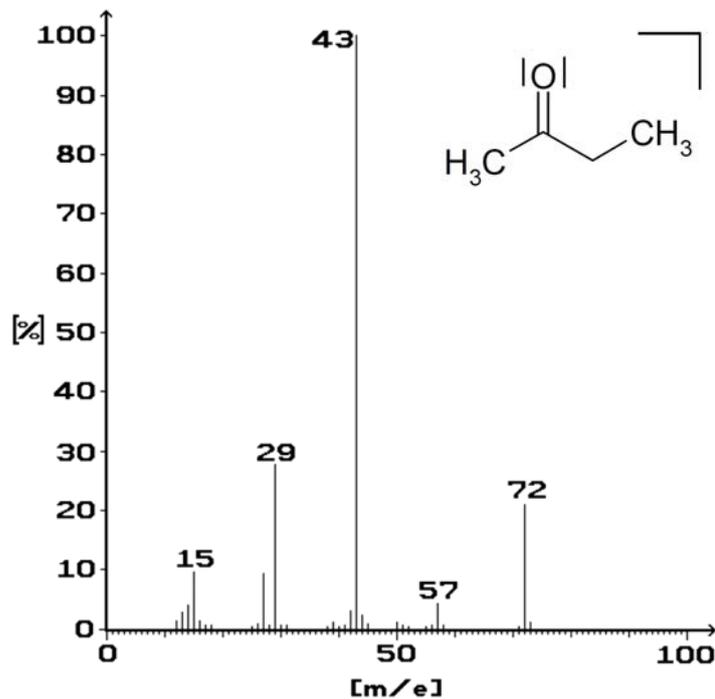


Abb.3.7 Das Beispiel eines aufgenommenen QMS-Spektrums von Butanon (C₄H₈O) mit dazugehöriger Strukturformel [Leh 98].

3.4 Die Elektronenstrahlheizung

Um die Probe zu tempern, wird sie durch Elektronenbeschuss geheizt. Hierzu wird eine W-Glühkathode (Filament) durch einen elektrischen Strom soweit aufgeheizt, bis sie Elektronen emittiert. Durch Anlegen einer weiteren Spannung zwischen Filament und Anode werden diese in Richtung Probe beschleunigt und erhitzen so die Probe. Hierdurch können Temperaturen von bis zu 1173 K (900 °C) erreicht werden.

Es ist darüber hinaus ein neuer Probenhalter (Fa.VG) angeschafft worden, der allerdings so modifiziert worden ist, dass eine direkte Elektronenstrahlheizung der Probenträgerplatte möglich wurde.

Zur Temperaturmessung sind am Probenhalter zwei Thermoelemente (Cr/NiCr) seitlich des Probenträgers festgeschraubt. Ein dazu gehöriges Netzgerät mit einem integrierten Temperaturregler (Eurotherm) dient der Energieversorgung der Probenheizung, was zusätzlich für eine zuverlässige Temperaturmessung und -regelung sorgt. Dies ist z.B. für definierte Temperexperimente oder zur thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) notwendig.

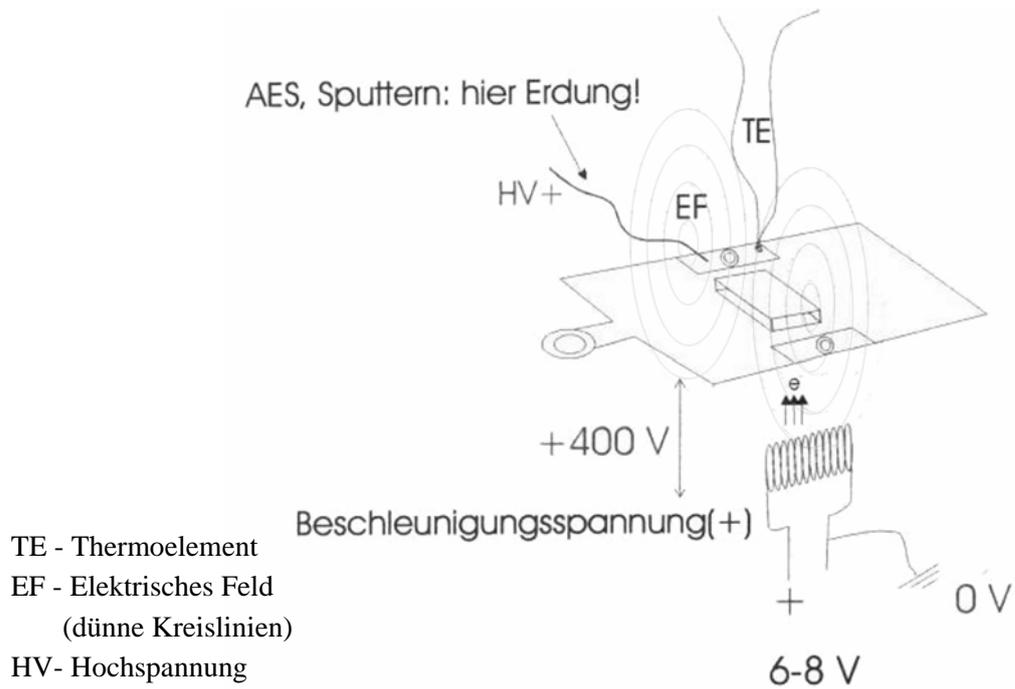


Abb.3.8 Aufbau und Heizprinzip der verwendeten Probenheizung durch Elektronenbeschuss [VG 94].

Kapitel 4

Mess- und Analysemethoden

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Messmethoden vorgestellt. Hierbei werden die für das Verständnis der Methoden notwendigen theoretischen Aspekte beleuchtet. Zunächst wird dabei ausführlich auf die Rasterkraftmikroskopie eingegangen. Im Anschluss folgt eine Methode zur experimentellen Bestimmung mittlerer Verweilzeiten von Adteilchen mit Hilfe des Quadrupolmassenspektrometers (QMS).

4.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

In der Rasterkraftmikroskopie werden durch Messungen der Kräfte, die durch die Wechselwirkung zwischen einem Cantilever (Kraftsensor) und der Probeoberfläche auftreten, strukturelle und materialspezifische Informationen gewonnen. Da die Rasterkraftmikroskopie (AFM) auch auf nicht-leitende Materialien anwendbar ist, hat sich diese Methode seit ihrer Einführung durch Binnig [Bin 82] insbesondere bei der Untersuchung von Isolatoren etabliert.

Das Rasterkraftmikroskop besteht aus einem Cantilever (Hebelarm), auf dem sich eine einkristalline pyramidale Spitze mit einem Öffnungswinkel von 20–25° befindet, sowie einem optischen Detektionssystem, welches die infolge der Kraftwechselwirkung auftretenden Auslenkungen des Cantilevers misst. Die in dieser Arbeit verwendeten Cantilever der Firma Nanosensors bestehen aus n⁺-Si Spitzen mit einem Radius von ca. 10 nm und verlaufen entlang der <100>-Richtung. Zudem wurden auch solche Spitzen eingesetzt, die auf der Rückseite des Federbalkens eine Reflexbeschichtung aus Aluminium besitzen. Die Resonanzfrequenz f und die Federkonstante c eines Cantilevers gehören im AFM neben einer idealen Beschaffenheit der Spitze (scharfe Spitze mit einem kleinen Krümmungsradius und einem kleinen Öffnungswinkel) zu den wichtigen technischen Parametern. In Abhängigkeit von ihrem Abstand wirken zwischen Probenoberfläche und der jeweiligen Rasterspitze unterschiedlich starke Kräfte. Man unterscheidet daher zwischen den kurzreichweitigen, repulsiven und den langreichweitigen, attraktiven Kräften, deren Gesamtheit durch das Lennard-Jones Potential (Abb.4.1) beschrieben wird.

Der Verlauf in Abhängigkeit vom Abstand r ist durch die Gleichung 4.1 beschrieben.

$$V(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (4.1)$$

Hierbei sind A und B Konstanten.

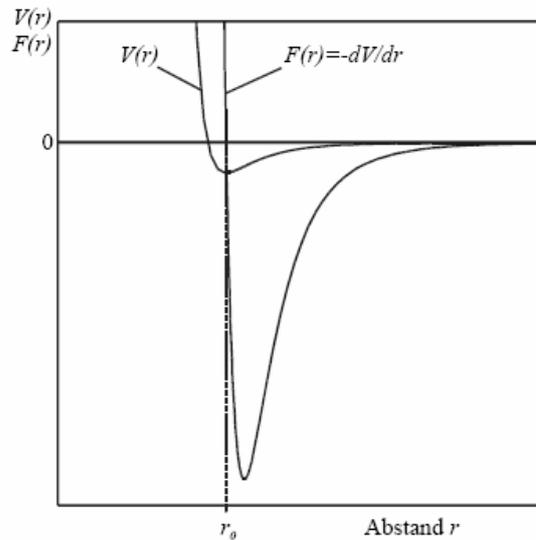


Abb.4.1 Das Lennard-Jones Potential $V(r)$ sowie die aus dessen Ableitung ermittelte Kraftkurve $F(r)$. r_0 gibt den energetisch günstigsten Abstand an [Sch 06].

Der Beitrag $-\frac{A}{r^6}$ der langreichweitigen attraktiven Kräfte ($r > r_0$) wird durch die Van-der-

Waals-, die makroskopischen elektrostatischen und die magnetischen Kräfte bestimmt. Die Van-der-Waals Kräfte treten dabei zwischen allen Atomen und Molekülen auf. So können sie einerseits bei Molekülen mit permanenten Dipolmomenten aus der elektrostatischen Dipol-Dipol Wechselwirkung entstehen, andererseits kann ein permanenter Dipol bei einem ursprünglich ungeladenen Teilchen ebenfalls ein Dipolmoment induzieren, wodurch sie sich anziehen. Weiterhin können zeitliche Fluktuationen der Ladungsdichte der Elektronenwolken von Atomen bzw. Molekülen einen momentanen Dipol erzeugen und somit zu attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen zwei ungeladenen Teilchen führen. Die kurzreichweitigen repulsiven Beiträge ($r < r_0$) werden durch den

zweiten Term $\frac{B}{r^{12}}$ beschrieben. Nähert man zwei Atome auf einen Abstand, welcher der

Summe ihrer Atomradien entspricht, an, so führt dies zu einer Überlappung ihrer Elektronenhüllen. Da nach dem Pauli-Prinzip zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen, muss es für Elektronen zu einer energetischen Anhebung in höhere, unbesetzte Energieniveaus kommen. Hierauf sowie auf den Coulomb-Abstoßungen zwischen den Ladungen der nicht mehr vollständig abgeschirmten Atomrümpfe beruhen die zwischen den beiden Atomen wirkenden repulsiven Kräfte.

Die *Kraftkurve*, die an der Stelle $r = r_0$ eine Nullstelle besitzt, ergibt sich aus der negativen Ableitung des Potentials $V(r)$ nach dem Abstand r .

Die Rasterkraftmikroskopie bietet zwei Betriebsmodi, den Kontaktmodus (contact-mode) und den Nichtkontakt-Modus (non-contact mode), welche die Wechselwirkungen zwischen Sensor und Probe in jeweils einem der beiden Bereiche des zusammengesetzten Lennard-Jones-Potenzials vermessen.

4.1.1 Die Betriebsmodi

Im Kontaktmodus befindet sich die Spitze des Cantilevers im repulsiven Kontakt zur Probenoberfläche. In diesem Bereich des Lennard-Jones Potentials hat die Änderung des Spitze-Probe Abstands eine große Änderung der Kraft zur Folge. Das zeilenweise Abrastern der unebenen Probe führt zu einer Auslenkung des Federbalkens in z-Richtung. Gemäß dem Hook'schen Gesetz ist diese Auslenkung der auslenkenden Kraft proportional. Die in der Probenebene (x,y-Richtung) hervorgerufene Reibungs- und Lateralkraft (F_L) bewirkt eine Torsion des Federbalkens. Beide Auslenkungen des Federbalkens (in z- und in x, y-Richtung) werden mit Hilfe eines von einer Laserdiode LED (Light Emitting Diode) erzeugten Lichtstrahls detektiert (Abb. 4.2). Hierfür wird zunächst der Infrarotlicht-Strahl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 820 \text{ nm}$ über einen Spiegel 1 auf die Rückseite des Cantilevers (Hebelarm mit der Rasterspitze am vorderen Ende) justiert. Nachdem der Cantilever dann so positioniert ist, dass der Lichtstrahl dort maximale Intensität aufweist, wird dieser von dort aus über einen zweiten Spiegel 2 auf das Zentrum (Nullstellung) eines positionsempfindlichen Vier-Segment-Photodetektor (PSD) Detektors reflektiert. Als Maß für die Auslenkung des Federbalkens in z-Richtung und x,y-Richtung dient dann die entstandene Intensitätsdifferenz zwischen der oberen und unteren bzw. rechten und linken Hälfte des PSD.

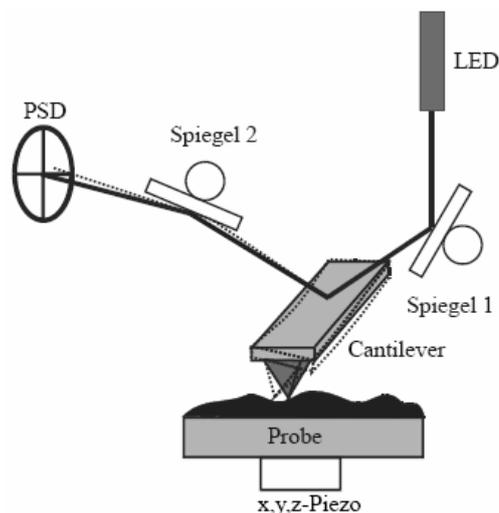


Abb. 4.2 Die schematische Darstellung des Lichtdetektionssystems während der Messung von Normal- und Lateralkräften mit dem AFM im Kontaktmodus [Sch 06].

Analog zur Rastertunnelmikroskopie lässt sich im Kontaktmodus des AFM zwischen den beiden Fällen constant force- und constant height Modus unterscheiden.

Im constant force Modus ist über die gesamte Messung hinweg eine konstante Auflagekraft F_0 vorgegeben. Sobald die vertikale Auslenkung des Cantilevers diesen Sollwert über- oder unterschreitet, wird der Abstand zwischen Spitze und Probe durch einen elektronischen Reglerkreis (loop gain) aus Piezo-Scannern korrigiert. Eine zweidimensionale topographische Darstellung der Oberfläche lässt sich dann aus den Informationsparametern der Abstandsänderungen realisieren. Zusätzlich lässt sich auch das Lateral- bzw. Reibungskraftbild sowie das Bild der Abweichung zwischen Normalkraft und Sollwert $\Delta F = (F_N - F_0)$ (Kraftbild) darstellen.

Im constant height Modus wird die Probe in einem konstanten Abstand zur Oberfläche gerastert. Dies wird durch eine sehr kleine Regelschleifenverstärkung (loop gain) ermöglicht, indem die Abstandsregelung plötzlicher Abstandsänderungen nicht mehr folgt. Die Position der Spitze bleibt in z-Richtung unverändert. Der sich beim Rastern ständig verändernde Spitze-Probe-Abstand bewirkt einen ständigen Wechsel an gemessenen Normal- und Lateralkraft- Werten. Dabei weist das Kraftbild, welches die Differenz zwischen der aktuellen Normalkraft und dem Sollwert darstellt, den besten Kontrast auf.

Im Gegensatz zum Kontaktmodus befindet sich die Cantileverspitze im Nichtkontakt-Modus in einem bestimmten Abstand zur Probenoberfläche.

Die hierbei wirkenden langreichweitigen attraktiven Kraftwechselwirkungen werden durch Schwingungen des Federbalkens in z-Richtung registriert.

Die Eigenfrequenz f_0 dieser harmonischen Schwingung ist durch die Gleichung 4.2 gegeben.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{c/m} \quad (4.2)$$

mit:

c : Kraftkonstante des Federbalkens (typisch sind Werte von 48 N/m)

m : Masse des Cantilevers mit Spitze.

Aufgrund der bei diesem Abstand vorherrschenden attraktiven Wechselwirkung zwischen Cantiliver und Probe kommt es zu einer anharmonischen Schwingung, deren Frequenzänderung sich durch folgende Gleichung beschreiben lässt

$$\Delta f = f - f_0 \quad (4.3)$$

Die Frequenzverschiebung Δf wird nach der von Albrecht [Alb 87, 91] entwickelten frequency-modulation (FM)-detection-Methode bestimmt. Die Abb.4.3 gibt einen Überblick über die Funktionsweise der Elektronik im Nichtkontaktmodus.

Ein Frequenzmischer vergleicht die momentane Schwingungsfrequenz f mit einer Referenzfrequenz des Cantilevers. Die letztendliche Differenzfrequenz wird anschließend durch ein Band-Pass-Filter herausgefiltert.

Zur Abstandsregelung ermittelt ein FM-Demodulator die zu Δf proportionale Gleichspannung und vergleicht diese mit dem Sollwert.

Da die Schwingungsfrequenz bei Messungen im Nichtkontakt-Modus auch von der Amplitude abhängt, wird diese durch einen elektronischen Oszillatorkreis mit Amplitudenregelung konstant gehalten.

Im Nicht-Kontaktmodus kann man in Analogie zum Kontaktmodus die beiden Fälle constant height- und den constant Δf -Modus unterscheiden. Wie im Kontaktmodus wird durch eine sehr kleine Regelschleifenverstärkung (loop gain) die Probe in einem konstanten Abstand zur Oberfläche gerastert. Der Kontrast im Frequenzbild ist hierbei am größten.

Im Vergleich dazu werden beim constant Δf -Modus hohe loop-gain-Werte verwendet, wodurch eine Regelung des Spitze-Probe Abstands bis zum vorgegebenen Sollwert für Δf_0 erfolgt. Dadurch wird die Oberflächentopographie mit dem meisten Informationsgehalt wiedergegeben.

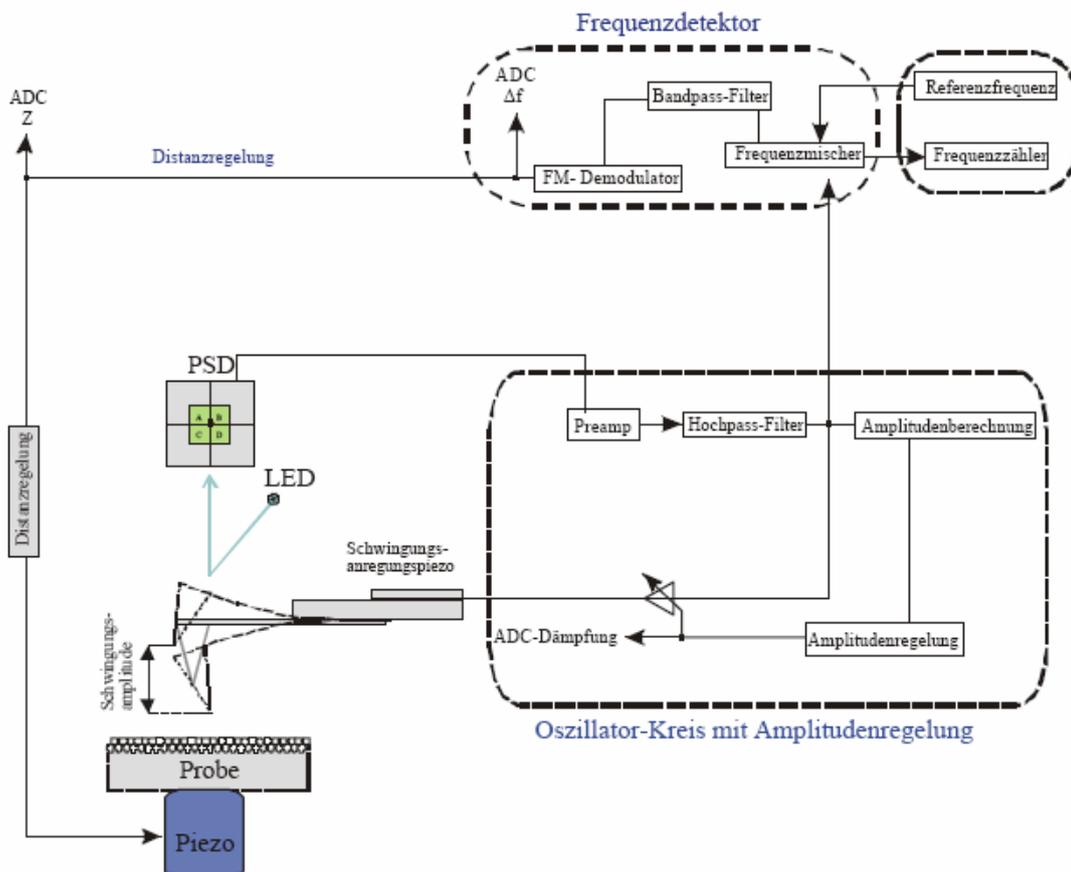


Abb.4.3 Die Funktionsweise des AFM-Nichtkontaktmodus mit Lichtdetektionssystem und Reglerelektronik [Ost 02a].

4.1.2 Die Kraftspektroskopie

Bei der Kraftspektroskopie wird an einer wählbaren Position auf der Probenoberfläche eine lokale Kraft-Abstand-Kurve registriert. Diese dient der Messung von abstandsabhängigen und statischen Kraftwechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Cantilever.

Hierzu wird der Spitze-Probe Abstand soweit verringert bis die auf den Cantilever ausgeübte Kraft einen vorgegebenen Maximalwert erreicht. Aus der Verbiegung z des Cantilevers und der bekannten Federkonstante berechnet sich die Normalkraft F_N zu :

$$F_N = c \cdot z \quad (4.4)$$

Im Anschluss wird die Prozedur in umgekehrter Richtung fortgesetzt.

Mit Hilfe der Mess- und Auswertesoftware (Scala Pro, Firma Omicron) kann das Ergebnis durch eine Kraft-Abstandskurve (force-distance-curve) dargestellt werden.

Die in Abb.4.4 dargestellte Kraft-Abstandskurve zeigt dies an einem Beispiel. Am Punkt A liegt aufgrund zu großer Abstände zwischen Probe und Cantilever keine Kraftwechselwirkungen vor. Da der Federbalken während der schrittweisen Annäherung in Schwingung gerät kommt es zu einer entsprechenden Ablenkung des Lichtstrahls auf dem PSD. Die darin umgesetzte Kraftinformation äußert sich in einer sichtbaren Modulation in dem Diagramm. Bei weiterer Annäherung der Probe kommt es infolge der zunehmenden attraktiven Kräfte (Van-der-Waals-Wechselwirkungen) zu einer Verbiegung des Cantilevers, bis an Punkt B der Kraftgradient dF/dz größer wird als die Rückstellkraft des Federbalkens. Dadurch springt die Spitze auf die Probenoberfläche (jump into contact). Ab Punkt C werden auch repulsive Kräfte wirksam (Beginn des linearen Bereiches), bis der Cantilver an der Stelle D seine Gleichgewichtsposition einnimmt, d.h. sich die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen kompensieren. Verringert sich der Spitze-Probe-Abstand weiter, wirkt auf den Kontakt eine zusätzliche Auflagekraft, was eine Verbiegung der Cantileverspitze in positiver Richtung zur Folge hat. Die repulsiven Wechselwirkungen erreichen an Punkt E den vorgegebenen Maximalwert.

Von da an wird die Bewegungsrichtung umgekehrt. Durch die kontinuierliche Entfernung der Probe von der Oberfläche nimmt die Normalkraft soweit ab, bis nach Überschreitung des Kräftegleichgewichts nur noch die attraktiven Kräfte wirksam sind. An Punkt F erreicht die Rückstellkraft des Cantilevers ihr Maximum und übersteigt die attraktiven Adhäsions- sowie die an der Luft auftretenden Kapillarkräfte. Dies hat den Kontaktverlust zwischen Spitze und Probe zur Folge (jump off contact), so dass der Cantilver wieder seine kräftefreie Gleichgewichtsposition an Punkt A einnimmt. Die daraus resultierende Hysterese beruht sowohl auf inelastischen Effekten zwischen Spitze und Probe als auch auf der Längenänderung der für die Abstandsregelung benötigten piezoelektrischen Keramik („creep“ des Piezos). Anhand der im linearen Bereich auftretenden Steigung lässt sich die Normalkraft F_N bei bekannter Federkonstante c kalibrieren (Abb.4.4).

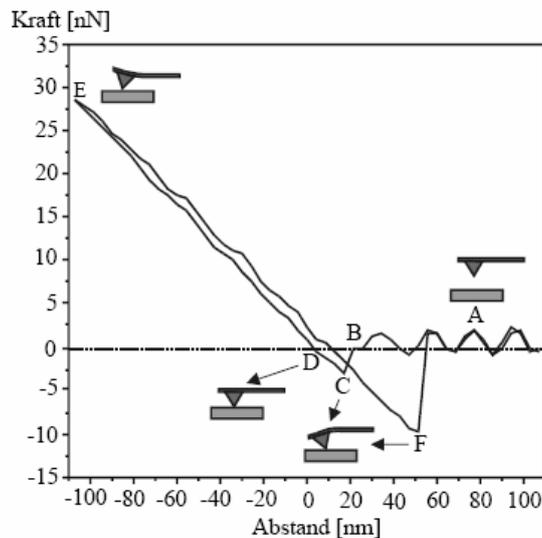


Abb.4.4 Die experimentelle Kraft-Abstandskurve. Markierungen (A-D) entsprechen den im Text beschriebenen wichtigsten Positionen des Cantilevers (A-D) im Verlauf einer Messung [Ost 02a].

4.1.3 Die Paarkorrelations-Analyse

Bei den nachfolgenden Auswertungen werden unter anderem amorphe Oberflächen sowohl hinsichtlich ihrer Defektstrukturen als auch ihrer periodischen Nahordnung miteinander verglichen und qualitativ analysiert.

Zum besseren Verständnis, der mit Hilfe der Computersoftware WONIMAG ausgewerteten AFM-Aufnahmen nach dem Paarkorrelationsverfahren, gibt dieser Abschnitt einen kurzen Überblick auf die Korrelationsfunktion.

Durch die Anwendung radialer Paar-Verteilungsfunktionen auf AFM-Aufnahmen im atomaren Bereich, d.h. ab einer geringeren Bildgröße als $10 \times 10 \text{ nm}^2$, können mittlere Bindungsabstände zwischen den Ionen auf der Kristalloberfläche abgeleitet werden. Amorphe Festkörper sind räumlich homogen und isotrop, wodurch sich ihr mikroskopischer Aufbau im Ortsraum durch die radiale Paar-Verteilungsfunktion $g(r)$ beschreiben lässt. Für periodische Systeme gibt man $g(r)$ üblicherweise in normierter Form an, so dass die Wahrscheinlichkeitsdichte im Falle eines zufälligen Fluids den Wert 1 enthält. Innerhalb eines homogenen Systems lässt sich die radiale Paar-Verteilungsfunktion $g(r)$ durch den Betrag des Abstandsvektors $r = |r|$ zwischen jeweils zwei Teilchen berechnen. Für einen starren Kristall lässt sich somit $g(r)$ als Summe von Delta-Funktionen darstellen:

$$g(r) = \sum z_i(r) \delta(r-r_i) \quad (4.5)$$

mit i : zentrales Atom
 r : Abstandsvektor

Innerhalb einer Materie mit amorpher Struktur werden mehr oder weniger ausgeprägte Korrelationen bestehen, zumindest in einem weitaus geringeren Ausmaß als im kristallinen Festkörper. Für den zweidimensionalen Fall gilt daher [Kö 03]:

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r \rho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle \quad (4.6)$$

Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, wie viele Teilchen man im Umkreis einer Kreisfläche mit dem Radius r findet, normiert auf die Dichte und Teilchenzahl.

Im dreidimensionalen Fall gilt die Oberfläche einer Kugel:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle \quad (4.7)$$

Demnach gilt bei ungeordneten Festkörpern, dass für $r \rightarrow \infty$ $g(r) \rightarrow 1$ geht, d.h. bei unendlich großem Abstand besteht zwischen zwei Teilchen keine Korrelation mehr. Während $g(r)$ im zweidimensionalen Fall um $2\pi r$ proportional mit dem Abstand zunimmt, steigt $g(r)$ im dreidimensionalen Fall mit $4\pi r^2$ quadratisch. In den nachfolgenden Auswertungen wurde deshalb stets ein resultierender Untergrund, hier in Form einer Geraden (2-D Fall), abgezogen. $g(r)$ hat somit für die Beschreibung von Flüssigkeiten bzw. amorphen Festkörpern zentrale Bedeutung. Sie ist direkt durch Streu-Experimente via Fourier-Transformation zugänglich. Abb.4.5 veranschaulicht die zweidimensionale radiale Paar-Verteilungsfunktion $g(r)$ mit Hilfe von monodispersen Scheiben. Aus der radialen Paar-Verteilungsfunktion amorpher Proben lassen sich zum einen aus den Maxima-Positionen häufig auftretende, gemittelte Paar-Abstände zweier Kreismittelpunkte ermitteln. Zum anderen können aus der Peakbreite gemittelte Abstandsfluktuationen bestimmt werden.

Die Fläche unter einem Peak entspricht einer gemittelten Koordinationszahl. Aus dem Abstand, bei dem die auftretenden Dichteschwankungen verschwinden, kann eine Kohärenzlänge L abgelesen werden (Abb.4.5). Die statistisch häufigsten Abstände lassen sich mit den Atomabständen der zutreffenden hkl-Ebene der theoretischen Kristallstruktur vergleichen. Im Normalfall sollte es sich vor allem um die statistisch häufig auftretenden kleinsten Abstände der größten Atome handeln.

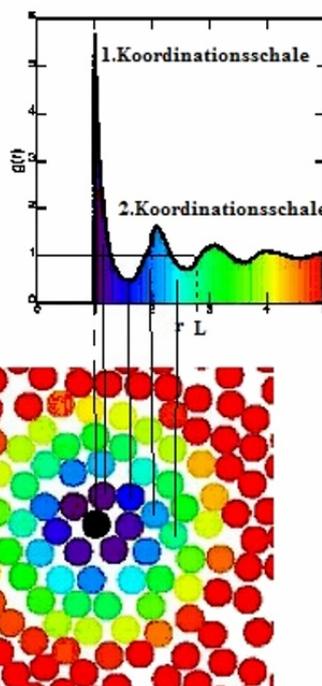


Abb.4.5 Das Messprinzip mittels einer radialen 2D-Paar-Verteilungsfunktion $g(r)$ am Beispiel monodisperser Scheiben. Graphische Betrachtung des Verfahrens sowie Muster einer daraus erhaltenen Zählstatistik. $g(r)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich im Abstand r um den Mittelpunkt einer beliebig herausgegriffenen Scheibe der Mittelpunkt einer anderen Scheibe befindetet [Kö 03].

4.2 Quadrupol-Massenspektrometrie

Das in Kapitel 3.3 beschriebene QMS diente im Laufe der vorliegenden Arbeit zur Ermittlung kinetischer Größen, wie die mittlere Verweilzeit τ_0 bzw. den Haftkoeffizienten s . Die nachfolgenden Abschnitte geben daher einen kurzen Überblick über die angewandten Bestimmungs- sowie Auswertungsmethoden wieder.

4.2.1 Messung der mittleren Verweilzeiten und Diffusionskoeffizienten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem Messungen zur mittlere Verweilzeit τ_0 durchgeführt. Hierzu wird eine aus neun Segmenten bestehende Chopperscheibe zwischen der Öffnung der Molekularstrahlquelle und dem Shutter in die Messanordnung der MB-Apparatur (Abb.3.4) eingesetzt. Die Chopperscheibe wird durch einen Gleichstrommotor mit konstanter Drehzahl angetrieben. Aufgrund der in zeitlich konstanten Sequenzen erfolgenden Wechsel zwischen geschlossenen und offenen Bereichen der Chopperscheibe werden Molekularstrahlpulse erzeugt, die die Form von Rechtecken besitzen.

Die vom Massenspektrometer erfassten Ionensignale werden nach dem Passieren eines Vorverstärkers, eines Kaskadenverstärkers und eines Diskriminators von einer sogenannten Multi-Channel-Scaling (MCS)-Karte über ca. 485 MCS-Kanäle pro Durchlauf mit einer Zeitbasis von $10 \mu\text{s}$ pro MCS-Kanal aufsummiert. Der vor jeder Messung registrierte Untergrund wird bei geschlossenem Shutter mit insgesamt 10.000 – 50.000 Durchläufen pro Messung aufgenommen und von den eigentlichen Messungen abgezogen. Zugleich wird das Minimum auf den Wert 0 sowie des Maximums auf den Wert 1 normiert. Durch die anschließende Auftragung der Zählraten pro Kanal gegen die Kanalnummer erhält man eine grafische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des von der Oberfläche desorbierenden Molekularstroms. Abb.4.6 gibt eine Übersicht über die theoretisch erwarteten Verläufe der Pulse für verschiedene Zeitkonstanten τ .

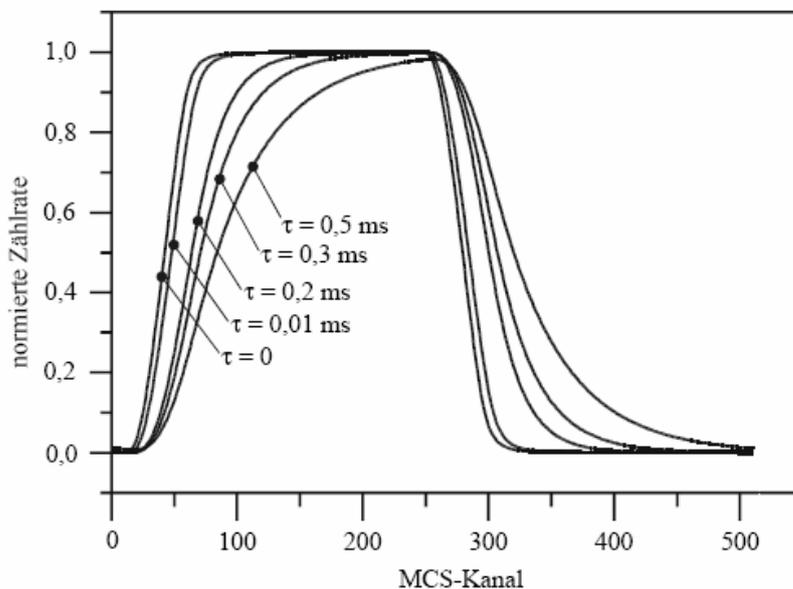


Abb. 4.6 Die theoretisch erwarteten Verläufe der Molekularstrahlpulse in Abhängigkeit von den Verweilzeiten von BaF_2 -Molekülen auf der Oberfläche. Ein Kanal entspricht einer Zeit von $10 \mu\text{s}$ [Sch 06].

Die Steigung solcher Desorptionstransienten lässt sich dabei durch die Funktion

$$F(t) = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (4.8)$$

beschreiben.

Nimmt man an, dass die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den Kristall durch

$1 - \frac{n}{n_{\text{max}}}$ gegeben ist, dann lässt sich die Änderung der Konzentration der Gastionen im

Kristall schreiben als:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(1 - \frac{n}{n_{\max}}\right) j_{on} - \frac{n}{\tau_0} \quad (4.9)$$

mit n_{\max} : maximale Teilchenzahl

Als Lösung ergibt sich für den Anstieg mit $n(0) = 0$

$$n(t) = j_{on} \tau \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right] \quad (4.10)$$

$$\text{mit } \tau = \frac{\tau_0}{1 + \frac{j_{on}}{n_{\max}}} \quad (4.11)$$

Für den Desorptionsstrom der Gastkomponente von der Kristalloberfläche ergibt sich dann:

$$j_{off}^g = j_{on} \frac{n}{n_{\max}} + \frac{n}{\tau_0} = j_{on} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right] \quad (4.12)$$

Die Konzentration der Ionen (hier Kationen) im stationären Zustand der Transienten ergibt sich zu [Sch 06]:

$$n_{\infty} = \frac{n_{\max}}{1 + n_{\max} / j_{on} \tau_0} \quad (4.13)$$

Die mittleren Verweilzeiten τ_0 der Gastionen in der äußersten Oberflächenschicht können somit als die Zeiten für den Rückwärtsaustausch der Gastionen gegen entsprechende Ionen der Wirtionen angesehen werden. Die τ_0 sollten dann umgekehrt proportional zu den mittleren Konzentrationen der adsorbierten Moleküle des Wirtes sein. Die aus der Temperaturabhängigkeit der τ_0 abgeleitete Aktivierungsenergie ist dann die Energie, die nötig ist, um die adsorbierten Moleküle des Wirtes aus der Wachstumsstelle auf die Terrasse zu bringen. Die Verweilzeiten der Moleküle auf den Terrassen gelten für den Idealfall einer glatten Oberfläche ohne Stufen, für die der Kondensationskoeffizient einen niedrigen Wert annimmt [Bur 51; Dab 71, 72a]. Im realen Fall sind stets Stufen auf der Oberfläche vorhanden, sogar noch nach längerem Tempern nahe den Gleichgewichtsbedingungen. Die durch den Molekularstrahlpuls hervorgerufene Konzentrationserhöhung an der Oberfläche wird dann sowohl durch Desorption von den Terrassen, als auch durch Diffusion zu den Stufen wieder abgebaut.

Anstelle von mittleren Verweilzeiten τ_0 , welche für die unter idealen Oberflächenbedingungen gleichmäßig strömenden Moleküle identisch ist, wird dann ein breites Spektrum unterscheidlicher, sogenannter effektiver Verweilzeiten τ_{eff} gemessen, die über den Kondensationskoeffizienten α gemäß der Gleichung:

$$\tau_{eff} = (1 - \alpha) \cdot \tau_0 \quad (4.14)$$

τ_0 = mittlere Verweilzeit unter idealen Oberflächenbedingungen.

Für den gesamten Molekularstrom gleich.

τ_{eff} = effektive Verweilzeit tatsächlich vermessener Molekülflüsse. Breites Spektrum

α = Kondensationskoeffizient

miteinander verknüpft sind [Dab 83c, 92].

Im Falle von $\alpha \approx 1$ ergeben sich folglich sehr kleine effektive Verweilzeiten, welche aus den Messungen nur schwer zugänglich sind.

Die letztendlich resultierenden Verweilzeiten werden aus der Verformung der Molekularstrahlpulsen bestimmt, welche sich ohne Verweilzeiteffekt durch eine Faltung von vier Funktionen beschreiben lässt [Dab 83a].

$$I(t) = C(t) * M1(t) * M2(t) * O(t) \quad (4.15)$$

mit:

Funktion M1(t) Maxwell'sche Flugzeitverteilung zwischen der Chopperscheibe und der Kristalloberfläche.

Funktion M2(t) Flugzeitverteilung zwischen der Kristalloberfläche und der Ionenquelle des QMS.

Die sogenannte Chopperfunktion C(t) wird einzig durch die Geometrie der Messanordnung vorgegeben. Durch die weitere Verformung des aus der Chopperfunktion und den beiden Maxwell'schen Flugzeitverteilungen darstellbaren Pulsverlaufs lassen sich die Verweilzeiten messen. Gleichung 4.16 gibt diese Verformung nach Dabringhaus als Oberflächenfunktion an [Dab 83]:

$$O(t) = \left(\frac{1}{\tau_0} \right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (4.16)$$

Mit Hilfe des Computerprogramms (*Pulan*) ist es so möglich, die Simulation von Pulsverläufen ohne und mit verschiedenen Verweilzeiten, sowie die Fourier-Analyse experimentell erhaltener Pulsverläufe zu ermitteln.

Das hier eingesetzte Verfahren ist geeignet, in Systemen, bei denen ein schneller Austausch der Gastionen an der Oberfläche erfolgt, Diffusionskoeffizienten von Gastionen zu bestimmen. Mit Hilfe der ermittelten Verweilzeiten kann somit die Volumendiffusion der Gastionen in den abdampfenden Wirtkristall genauer untersucht werden. Hierfür ist zunächst die Diffusionsgleichung für die Konzentration $c(x, t)$ der Gastkomponente zu lösen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \omega \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.17)$$

mit:

x: Abstand von der Oberfläche

ω (cm/s): Verdampfungsgeschwindigkeit des Kristalls

Bei einem schnellen Ionenaustausch zwischen Molekularstrahl und Kristall ist die Strombilanz an der Oberfläche gegeben durch [Sch 06]:

$$j_{on} - \beta \omega c(0, t) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} - \omega c(0, t) \quad (4.18)$$

mit:

β = Flüchtigkeitskoeffizient der Gastkomponente relativ zur Wirtkomponente.

Unter der Voraussetzung, dass $c(x, 0) = 0$ und $c(\infty, t) = 0$ ergibt sich der Anstieg der Konzentration der Gastionen an der Oberfläche zu:

$$c(0, \frac{t}{\tau}) = c(0, \infty) v(0, z) \quad (4.19)$$

$c(0, \infty) = \left(\frac{j_{on}}{\beta \omega} \right)$: Die Konzentration der Gastionen an der Oberfläche im stationären Zustand

Für $v(0, z)$ ergibt sich:

$$v(0, z) = \left(\frac{1}{2} \operatorname{erfc}(-\sqrt{z}) + \frac{\beta}{2(\beta-1)} \operatorname{erfc}(\sqrt{z}) - \frac{2\beta-1}{2(\beta-1)} \operatorname{eerfc}[(2\beta-1)\sqrt{z}] e^{-z} \right) \quad (4.20)$$

mit:

$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$

$\operatorname{eerfc}(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$ und $z = \frac{\omega^2}{4D} t = \frac{t}{\tau}$

4.2.2 Bestimmung des Haftkoeffizienten s

Nach der von King und Wells [Ki 72] entwickelten Reflektor-Technik können Haftkoeffizienten zwischen 0,05 und 1,0 mit einer Genauigkeit von circa $\pm 0,03$ bestimmt werden. Der Haftkoeffizient s ist demnach wie folgt definiert:

$$s = \frac{\text{Anzahl adsorbierender Teilchen}}{\text{Anzahl auf die Oberfläche treffender Teilchen}} \quad (4.21)$$

Die Definition gilt sowohl für den vom Bedeckungsgrad abhängigen Haftkoeffizienten $s(\theta)$ als auch für den Anfangshaftkoeffizienten s_0 .

Letzterer gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen an einer reinen Oberfläche adsorbiert wird. Die zweite wichtige Größe ist der Bedeckungsgrad, θ :

$$\theta = \frac{\text{Anzahl adsorbierter Teilchen}}{\text{maximale Anzahl adsorbierter Teilchen}} \quad (4.22)$$

Im Verlaufe der gesamten Bedampfungszeit wird der Partialdruck der zu untersuchenden Komponente innerhalb der Messkammer verfolgt. Der Anteil an nicht haftenden Molekülen wird über das Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers) detektiert, welches sich außerhalb des direkten bzw. des reflektierten Molekularstrahls befindet.

Daraus ergibt sich die in Abb.4.7 schematisch dargestellte Kurve. Nachdem der Molekularstrahl zum Zeitpunkt t_0 geöffnet wird, steigt der in der Kammer herrschende Anfangsdruck p_0 auf $p(t)$ an. Aufgrund der hohen Haftwahrscheinlichkeit wirkt der saubere Kristall wie ein Getter mit einer bestimmten effektiven Pumpleistung für die aufgedampften Moleküle. Durch die zunehmende Bedeckung θ nimmt die Haftwahrscheinlichkeit und folglich die effektive Pumpleistung ab, wodurch das detektierte Signal bis zu einem Sättigungswert bei absinkender Haftwahrscheinlichkeit $s(\theta = \theta_{\text{sat}})$ ansteigt. Nach hinreichender Zeit wird die Oberfläche gesättigt sein, so dass am Punkt p_{sat} der Kammerdruck schließlich seinen Maximalwert erreicht, d.h. im Verlauf der Bedampfung stehen immer weniger freie Adsorptionsplätze auf der Oberfläche zur Verfügung, wodurch der Druck schließlich bei vollständiger Sättigung der Oberfläche seinen Maximalwert erreicht.

Zum Zeitpunkt t_E wird der Strahl wieder geschlossen und der Druck sinkt wieder auf seinen ursprünglichen Wert ab. Diejenigen Teilchen die am Kristall haften bleiben, leisten keinen weiteren Beitrag zur Erhöhung des Druckes in der Kammer.

Die korrigierte Zeitabhängigkeit des Haftkoeffizienten $s(t)$ ergibt sich somit zu:

$$s(t) = \left(\frac{p_{\text{sat}} - p(t)}{p_{\text{sat}} - p_0} \right) \quad (4.23)$$

Da für die Messung nur die durch den Strahl (j_{on}) bedingte Druckerhöhung relevant ist kann unter Annahme, dass der Restgasdruck vor und nach dem Experiment gleich ist, $p_0 = 0$ gesetzt werden.

$$s(t) = 1 - \left(\frac{p(t)}{p_{\text{sat}}} \right) \quad (4.24)$$

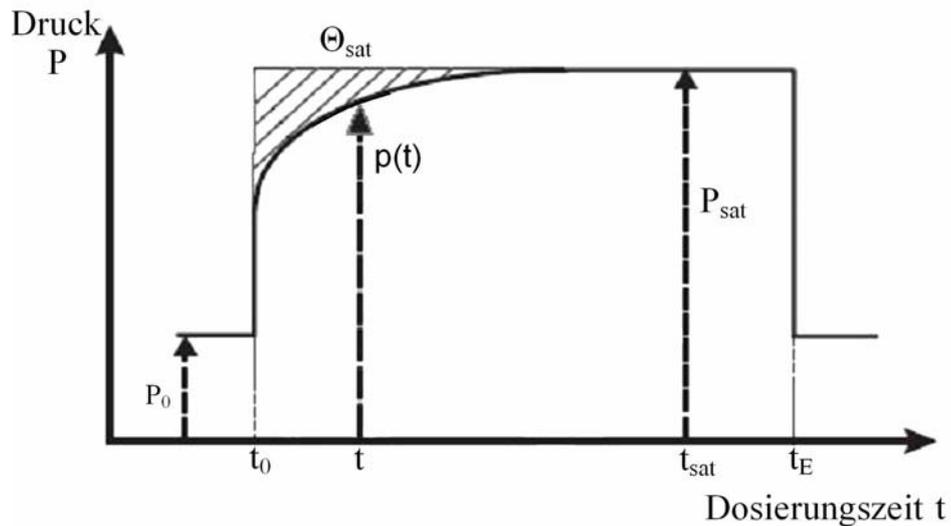


Abb.4.7 Der Verlauf des Partialdruckes innerhalb der Messkammer während der Bedampfung.

Neben der Zeitabhängigkeit ist auch die Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von besonderem Interesse. Die in Abb.4.7 dargestellte schraffierte Fläche über der Kurve entspricht dabei dem Bedeckungsgrad θ und kann durch Integration folgender Gleichung berechnet werden.

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = F \cdot s(t) - k_{\text{des}} \cdot \theta(t) \quad (4.25)$$

Der hintere Ausdruck, welcher die Desorption beschreibt, kann im Fall niedriger Temperaturen, d.h. unterhalb der Desorptionstemperatur vernachlässigt werden. In der Regel wird bei tiefen Temperaturen der Sättigungsbedeckungsgrad auf 1 ML normiert:

$$1 \text{ ML} = \theta_{\text{Sat, norm}} = \int F \cdot s(t) dt \quad (4.26)$$

Kapitel 5

Bariumfluorid (BaF_2) als Gast- und Wirkkomponente

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Präparationsverfahren einer $\text{BaF}_2(111)$ -Spaltoberfläche sowie einer $\text{BaF}_2(100)$ -Probenoberfläche eingegangen.

Unter dem Einfluss der Elektronenbeschuss-Heizung wurden die Kristalloberflächen in mehreren Schritten zwischen $T_{\text{cryst}} = 400 \text{ K} - 1000 \text{ K}$ getempert.

Dabei sollten einerseits die thermisch ablaufenden Prozesse auf den entsprechenden Oberflächen untersucht werden, andererseits die effektivsten Temperaturbedingungen für die späteren Bedampfungsexperimente ermittelt werden. Unter dem Aspekt, dass es sich im Fall von $\text{BaF}_2(100)$ um eine thermodynamisch instabile Oberfläche handelt, werden zwei mögliche Präparationsmethoden vorgestellt, in denen die Oberflächenrauigkeit weitestgehend reduziert werden soll.

Für die Glättung der zu untersuchenden Oberfläche stellte sich zum einen die Aktivierung von Oberflächendiffusionsprozessen, zum anderen das homoepitaktische Wachstum mittels MBE-Bedampfungsverfahren als wirkungsvolle Behandlungsmethode dar.

In den folgenden Abschnitten wird das heteroepitaktische Wachstum innerhalb der Systeme $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2(111)$ sowie $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2(100)$ genauer betrachtet. In Abhängigkeit von Temperatur und Bedampfungszeit wird auf eine mögliche Bildung von BaMgF_4 -Mischkristallen eingegangen.

Abschließend werden die gewonnenen Ergebnisse mit vorausgehenden Untersuchungen an den Systemen $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2(111)$ und $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2(111)$ verglichen. Hierbei wird insbesondere auf die Ionenaustauschprozesse sowie die topographischen Veränderungen in Abhängigkeit von der Anzahl aufgetragener Monolagen (ML) eingegangen. Experimente mit gepulsten Molekularstrahlen sollten die Messung der mittleren Verweilzeiten der Moleküle auf der Terrasse τ_0 ermöglichen.

5.1 Die $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche

Um für die nachfolgenden Bedampfungsexperimente, mittels der MBE-Methode, möglichst saubere sowie flache Substratoberflächen gewährleisten zu können, wird zunächst auf die Präparation einer $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche näher eingegangen.

Bei Kristallen mit fcc-Struktur ist die Erzeugung einer solch geeigneten Oberfläche im Vergleich zu allen anderen Flächen mit einem einfacheren präparativen Aufwand verbunden.

Dies ist auf die in Abschnitt 2.2.1.1 beschriebenen elektrostatisch abstoßenden Wechselwirkungen zweier entlang der $[111]$ -Richtung befindlichen F^- -Schichten bzw. der daraus resultierenden perfekten Spaltbarkeit zurückzuführen. Die präparierte $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche wurde anschließend als Substrat sowohl homoepitaktisch als auch heteroepitaktisch bedampft. Für den letzteren Fall wurde das System $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2(111)$ gewählt, um weiterhin eine Mischkristallbildung des ferroelektrischen BaMgF_4 näher zu untersuchen.

5.1.1 Die Präparation einer $\text{BaF}_2(111)$ - Spaltoberfläche

Als Ausgangsmaterial standen quaderförmige BaF_2 -Einkristalle der Firma MaTeck mit 5 cm Länge und einer in $[111]$ -Richtung orientierten Seitenfläche von (17×17) mm² zur Verfügung. Die nachfolgenden AFM-Untersuchungen wurden mit BaF_2 -Einkristallen von (8×8) mm² Grundfläche sowie 4 mm Dicke durchgeführt. Hierfür mussten die Kristalle zunächst auf eine Molybdän-Proben-trägerplatte mit einer Aussparung von (6×6) mm² befestigt werden. In einem Abstand von 2 mm unterhalb der Oberfläche wurden zwei Löcher mit 0,3 mm Durchmesser durch den Kristall gebohrt (dünne Linien in Abb. 5.1). Durch diese Bohrungen wurden Tantaldrähte mit 0,25 mm Durchmesser geführt, deren äußere Enden mit dem Proben-träger durch Punktschweißung verbunden wurden. Kurz vor dem Transfer in das UHV-System wurde der auf dem Proben-trägerplättchen befestigte Kristall noch mittels einer Heizplatte auf ca. 575 K erwärmt. Nachdem die Endtemperatur erreicht wurde konnte durch eine Schneide parallel zur quadratischen (111) -Fläche ein Kristallplättchen von ca. 4 mm Dicke abgespalten werden. Daraufhin wurden die Kristalle mit destilliertem Aceton gereinigt und unverzüglich in den Probenhalter der AFM-Apparatur eingebaut, die sofort evakuiert wurde.

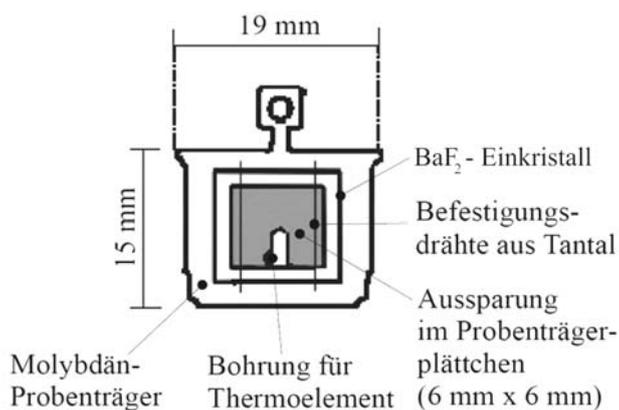


Abb.5.1 Der AFM-Proben-träger mit Probe [Sch 06].

5.1.2 Untersuchung der (111)-Spalttopographie

Die Abb. 5.2 a und c zeigen AFM-Aufnahmen der auf diese Weise behandelten Probe. Man erkennt die Anordnung parallel ausgerichteter Stufen von F⁻-Ba²⁺-F⁻-Tripellagen. Anhand von Höhenprofilen lassen sich Stufenhöhen von etwa 0,34 nm bestimmen, welche dem Abstand von zwei Ba²⁺-Schichten entlang der [111]-Richtung entsprechen (vgl. Abb. 2.6, Abb. 5.2d).

Durch das Aufeinandertreffen zweier oder mehrerer Stufen kommt es zu einer "Blitz"-artigen Stufenanordnung. Diese Art der Bezeichnung wurde erstmals für die charakteristischen Topographien auf Alkalihalogenid-Oberflächen von Bethge [Be 13] eingeführt. Die Spitzen verlaufen dabei parallel zur hervorgerufenen Spaltung sowie der damit verbundenen Rissausbreitung. Wie Abb. 5.2c zeigt lassen sich an einigen wenigen Stellen auf der Probe auch Spaltspitzen beobachten, die um ca. 180° entgegengesetzt orientiert sind (Abb. 5.2c).

Die Stufenkanten der Spaltspitzen weisen bevorzugte kristallographische Richtungen auf. Daher können die Stufen sowie deren Richtungen als Abfolge bevorzugter hexagonaler <110>-Richtungen betrachtet werden.

Aus aufgenommenen AFM-Bildern lassen sich dadurch direkt die Winkel vermessen, mit denen sich die Stufen zu Spitzen formen. Scheitelwinkel von ca. 19°, zeigen, dass die Hauptrichtungen der Spaltstufen entlang der [10 $\bar{1}$]- sowie der [3 $\bar{1}\bar{2}$]-Richtung (blaue Linien in Abb. 5.2a) verlaufen. Abweichungen von der exakten kristallographischen Richtung für die entsprechenden Scheitelwinkel von 19° zwischen [10 $\bar{1}$] und [3 $\bar{1}\bar{2}$] können durch Unsicherheiten in der Bestimmung der exakten Winkel verursacht werden. Sie können aber auch auf physikalische Phänomene, wie zum Beispiel Deformationen in den Stufen während des Spaltungsprozess zurückzuführen sein. Die Deformationsprozesse können sich in Form von Knick- oder Winkelfaltungen bemerkbar machen. Dies sind Falten mit geraden Schenkeln und eng begrenzten Scheiteln. Liegen sie symmetrisch vor, spricht man von Winkel-(Chevron-), sind sie asymmetrisch, werden sie als Knickfalten (kink folds) bezeichnet. Die auch in dieser Arbeit aufgefundenen Spitzen mit einem Winkel von 30° verlaufen zwischen den <112>- und <110>-Richtungen (Abb. 5.2c). Atomar aufgelöste Strukturbilder, die an gleicher Stelle angefertigt wurden, lassen ebenfalls eine Anordnung der Ionen entlang dieser beiden Richtung erkennen und belegen somit die Hauptorientierungen auf der BaF₂(111)-Oberfläche (Abb. 5.2b). Darüber hinaus zeigen die Linien-Profile der durch Fourier-Analyse gefilterten AFM-Bilder eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Strukturmodell von BaF₂ entlang der [111]-Richtung. Die Auswertung mehrerer vermessener Linien-Profile ließ einen mittleren atomaren Abstand von 0,34 (± 0,02) nm erkennen. Dieser Wert liegt nahe am Ba-Ba- bzw. F-F-Abstand zwischen zwei AB-Schichtpaketen entlang der [111]-Richtung (vgl. Abb. 2.6).

Aus den dazugehörigen Power-Spektren, welche zwar eine stark verzerrte hexagonale Symmetrieordnung der Atome entlang der [111]-Richtung widerspiegeln, ließ sich ebenfalls ein mittlerer atomarer Abstand von 0,34 (± 0,02) nm berechnen (Abb.5.2b).

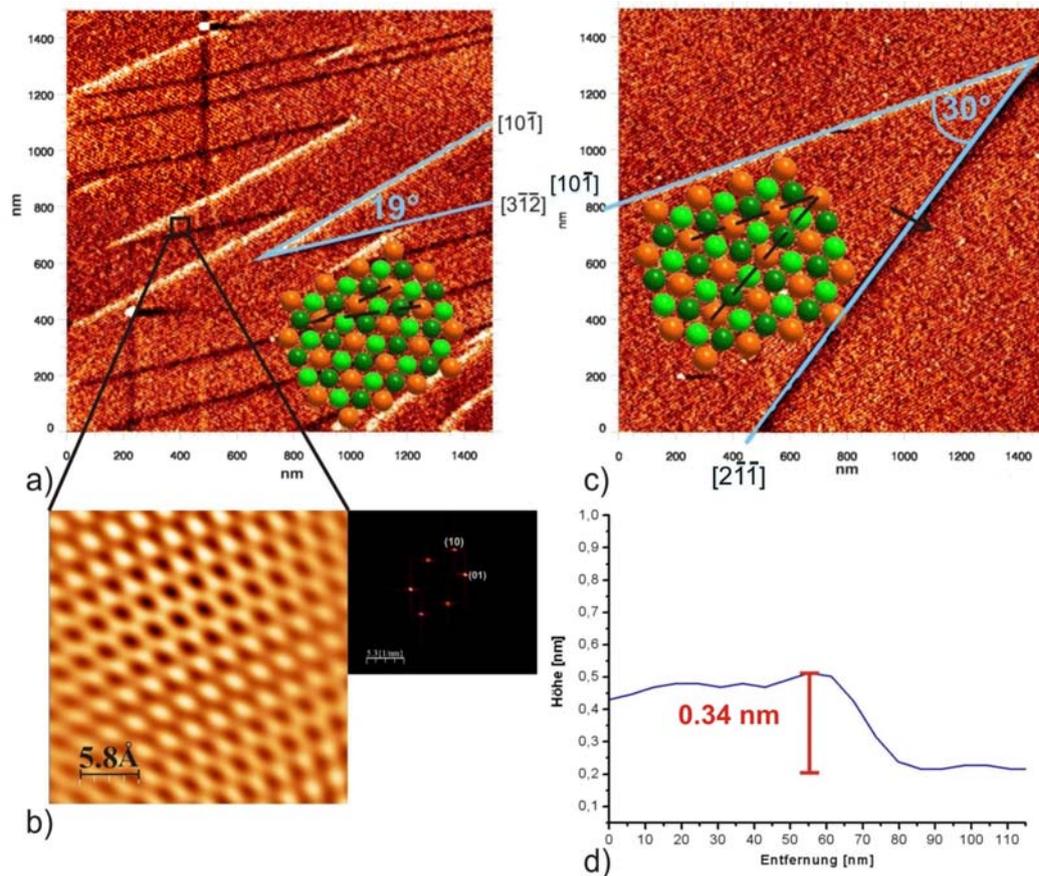


Abb.5.2 Die Stufenverläufe und Strukturanordnung auf einer BaF₂(111)-Kristalloberfläche.

- Die „Blitz“-artige Stufenanordnung mit Spaltwinkeln von ca.19° entsprechend dem unterlegten Strukturmodell entlang der [111]-Richtung zeigt die Hauptorientierungen der Spaltstufen in der $[10\bar{1}]$ - und der $[3\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung.
- Die atomar aufgelöste AFM-Aufnahme aus a) spiegelt den Verlauf der dort gefundenen $\langle 110 \rangle$ -Richtung wieder. Das dazugehörige Power-Spektrum gibt eine verzerrte hexagonale Symmetrie der Oberflächenanordnung wieder.
- Eine zu a) um ca. 180° entgegengesetzte Spaltspitze mit Einfallwinkel von 30° zeigt weitere Hauptrichtungen von Spaltstufen entlang der $[10\bar{1}]$ - sowie der $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung.
- Das Höhenprofil entlang des in c) dargestellten Pfeils zeigt maximale Stufenhöhen von 0.34 nm. Dies liegt im Bereich des Abstandes von zwei Ba²⁺-Schichten entlang der [111]-Richtung.

1.3 Thermische Prozesse auf einer BaF₂(111)-Oberfläche

Die Gesamtrauhigkeit der Oberfläche wird durch die mittlere quadratische Rauigkeit (root-mean-square roughness) angegeben. Die mittlere Rauheit (R_a) entlang einer Linie gibt dabei den mittleren Abstand eines Messpunktes auf der Oberfläche zur Mittellinie an. Innerhalb der Bezugsstrecke schneidet die Mittellinie das Profil so, dass die Summe der Profilabweichungen (bezogen auf die Mittellinie) minimal wird (Abb.5.3).

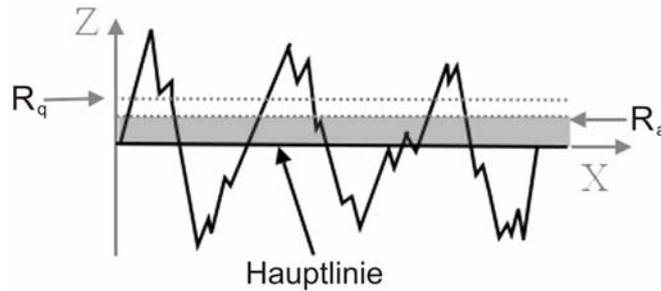


Abb.5.3 Die Vermessung der mittleren quadratischen Rauigkeit (root-mean-square roughness) am Beispiel eines beliebigen Höhenprofils [Ru 12].

R_a entspricht somit dem arithmetischen Mittel der Abweichung von der Mittellinie. Im zwei-dimensionalen Fall berechnet sich R_a aus:

$$R_a = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N |z(x_m, y_n) - \langle z \rangle| \quad (5.1)$$

mit $z(x_m, y_n)$: Profilabweichungen bezogen auf die Mittelebene

M : Bezugsstrecke horizontal in x-Richtung

N : Bezugsstrecke vertikal in y-Richtung

und dem Mittelwert $\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n)$ (5.2)

Die sogenannte quadratische Rauheit R_q (root-mean-squared roughness: Wurzel des Mittelquadrates) wird aus dem Mittel der Abweichungsquadrate berechnet und entspricht dem quadratischen Mittel:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2} \quad (5.3)$$

Im Folgenden setzen sich R_a und R_q ebenso wie alle anderen gemittelten Werte aus den Daten zusammen, welche aus den Vermessungen mehrerer unabhängiger AFM-Aufnahmen über die gesamte Kristalloberfläche hinweg registriert wurden.

Im Fall der in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen BaF₂(111)-Oberfläche liegt R_q bei 0,144 nm. In einer Serie von Temperschritten zwischen 400 und 1000 K sollte die Oberfläche sowohl einer Reinigung als auch einer thermischen Analyse unterzogen werden. Letztere diene

unter anderem zur Ermittlung der maximal möglichen Kristalltemperatur $T_{cryst,max}$ während des Bedampfungsvorgangs, ohne dass BaF₂ nennenswert abdampft. Die BaF₂(111)-Kristalloberfläche erwies sich dabei über weite Temperaturbereiche als thermisch stabil. In Abb.5.4 ist ein AFM-Bild einer BaF₂(111)-Kristalloberfläche zu sehen, die bei einer Kristalltemperatur $T_{cryst} = 800$ K über zwei Stunden getempert wurde. Die Spalttopographie ist nach wie vor erhalten geblieben, jedoch erscheint diese nun deutlich ausgeprägter. Die Stufenhöhen sind bis auf 1 nm angestiegen, wodurch die Gesamtraugigkeit der Oberfläche auf eine mittlere quadratische Rauigkeit von $R_q = 0,39$ nm ansteigt. Um einen besseren Eindruck der unterschiedlichen Stufenverhältnisse auf der entstandenen Oberfläche zu vermitteln, ist das ausgewählte Höhenprofil in Abb.5.4 über einer massiv gestauchten x-Achse dargestellt. Aufgrund dieser stark sensiblen Darstellung erscheinen die auf diese Weise registrierten Stufen anstelle von Plateaus in Form von Peaks.

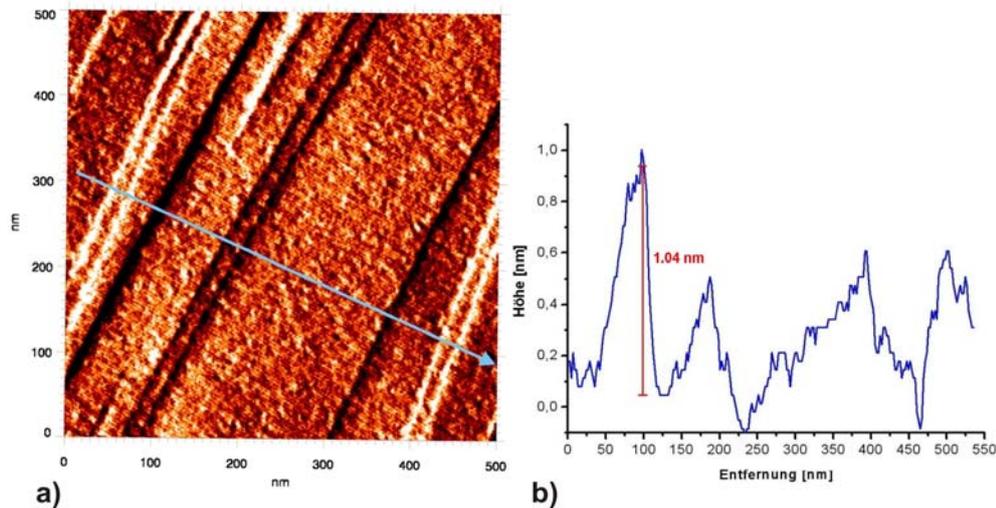


Abb.5.4 Die BaF₂(111)-Oberfläche nach 2 Stunden Tempern bei $T_{cryst} = 800$ K

- a) Ein AFM-Topographiebild (500 x 500 nm²) mit unveränderter Spaltstruktur.
 b) Das Linienprofil entlang blauem Pfeil in a) zeigt eine max. Stufenhöhe von 1.04 nm.

Ab einer Temperatur von $T_{cryst} = 900$ K über zwei Stunden lässt sich eine Änderung der Oberflächentopographie erkennen.

Infolge der erhöhten thermischen Oberflächendifusionsprozesse kommt es zum Wachstum von BaF₂-Nanokristalliten. Die Spaltspitzen ziehen sich dadurch scheinbar zurück und hinterlassen eine abgerundete „Inseltopographie“. Die Kristallite überdecken nahezu die komplette Spalttopographie der Oberfläche und besitzen durchschnittliche Größen von 16,3 ($\pm 3,4$) nm Durchmesser und 0,17 ($\pm 0,08$) nm Höhe (Abb.5.5). Diese Erscheinungsform ist bereits aus früheren Untersuchungen an NaCl(100) bekannt [HöB75].

Als mögliche Erklärung dienen Löcher (bzw. Senken) sowie Plateaus, welche sich mit den schon bekannten F⁻-Ba²⁺-F⁻-Monostufen überlagern.

Um nun für die nachfolgenden Versuche sowohl die höchst mögliche Beweglichkeit der aufgedampften Moleküle als auch eine von Oberflächendiffusionsprozessen freie Kristalloberfläche gewährleisten zu können, wurde die verwendete Kristalltemperatur von BaF₂ zu $T_{\text{cryst}} = 800$ K gewählt.

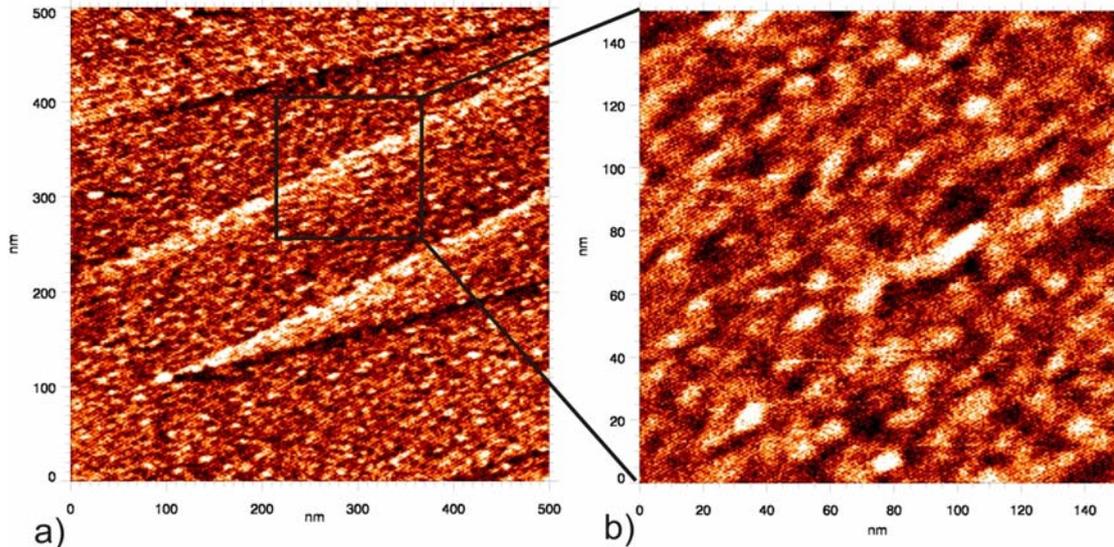


Abb.5.5 Die BaF₂(111)-Oberfläche nach 2 Stunden Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 900$ K.

- a) AFM-Topographiebild ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) zeigt die von Kristalliten überdeckte Oberfläche.
- b) Aus a) vergrößerter Bereich ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) lässt die Form und Größe der Kristallite erkennen.

5.1.4 Homoepitaktisches Wachstum

Das Wachstumsverhalten auf einer BaF₂(111)-Oberfläche wurde anhand der Bedampfung mit mehreren Monolagen BaF₂ genauer untersucht. Hierfür wurde eine BaF₂(111)-Kristalloberfläche entsprechend der nach Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Präparation hergestellt. Basierend auf den zuvor durchgeführten Temper-Experimenten wurden die Versuchsbedingungen auf eine Kristalltemperatur von $T_{\text{cryst}} = 800$ K sowie einen Molekularstrahlstrom von $j_{\text{on}} = 2,76 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ angesetzt.

Bei einer Versuchsdauer von $t_{\text{bed}} = 60$ min. und einer Temperaturschwankung von $T = \pm 5$ K, lag die aufgetragene BaF₂-Menge zwischen 2 und 3 ML.

Die Auftragung resultierte folglich in einer vollständigen Bedeckung der „Blitz“-artigen Spalttopographie durch dreieckförmige Inseln. Ihre Spitzen weisen ebenso wie die zuvor vorherrschenden Spaltspitzen in $[10\bar{1}]$ -Richtung (Abb.5.6a).

Die Vermessungen von Linienprofilen auf unterschiedlichen Positionen der bedampften Kristalloberfläche ergaben eine mittlere Kristallausdehnung von $75,6 (\pm 3,4)$ nm Breite und $29 (\pm 1,3)$ nm Höhe (vgl. Abb.5.6 b,c).

Der markierte Bereich in Abb.5.6b wurde im AFM-Kontaktmodus hoch aufgelöst abgerastert und anschließend durch Fourier-Filterung bearbeitet. Hieraus lässt sich die strukturelle Anordnung der aufgewachsenen Kristalle gut erkennen (Abb.5.6d).

Das dazugehörige Power-Spektrum lässt zudem eine verzerrte hexagonale Symmetrie der BaF₂(111)-Oberfläche erkennen. Sowohl anhand der aufgenommenen Power-Spektren als auch durch zahlreich vermessene Linienprofile (Abb.5.5e) konnten Ba-F Abstände von durchschnittlich 0,26 (± 0,01) nm registriert werden. Dieser Wert liegt nahe an dem Ba-F Ionenabstand (0,262 nm) aus den Untersuchungen von Leger et al. [Le 68].

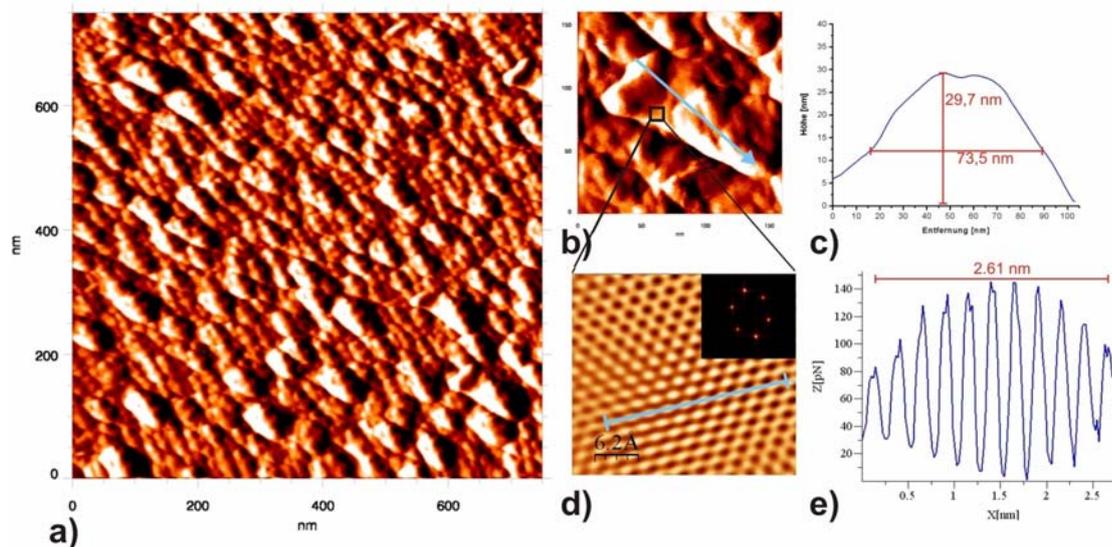


Abb.5.6 Die BaF₂(111)-Oberfläche nach homoepitaktischem Wachstum bei $T_{cryst} = 800$ K und $j_{on} = 2,76 \times 10^{11}$ Moleküle/cm²s.

- AFM-Aufnahme (700 x 700 nm²) der bedampften BaF₂(111)-Oberfläche.
- Vergrößerung (160 x 160 nm²) eines aufgewachsenen dreieckigen Kristallits.
- Die Vermessung von Höhenprofilen, hier am Beispiel des Profilschnitts entlang der blauen Pfeilmarkierung in b).
- Hoch aufgelöste AFM-Aufnahme der quadratischen Markierung in b) nach Fourier-Filterung mit dazugehörigem Power-Spektrum.
- Das vermessene Linienprofil entlang der blauen Markierung in d).

Die Ergebnisse zeigen die thermodynamische Stabilität der BaF₂(111)-Oberfläche. Die Ausbildung von Kristallen mit der gleichen Oberflächenorientierung wie das Substrat, zeigt die Dominanz dieser Flächenorientierung.

Kristallographisch hat sich die Oberfläche demzufolge nur geringfügig verändert. Die Richtungen der gebildeten Dreiecke zeigen, dass eine Anpassung zwischen Substrat und der aufdampfenden Molekülschicht erzielt werden konnte.

5.2 Das System MgF₂ / BaF₂ (111)

Aufgrund der gewonnenen Informationen über die auf einer BaF₂(111)-Oberfläche ablaufenden thermischen Prozesse konnte nun eine Serie von *heteroepitaktischen* Bedampfungsexperimenten durchgeführt werden. Durch die Auftragung von MgF₂ auf BaF₂(111) bei verschiedenen Kristalltemperaturen zwischen $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K} - 1125 \text{ K}$ sollte neben den unterschiedlichen Wachstumsformen zugleich die mögliche Bildung des ferroelektrischen Bariummagnesiumfluorids (BaMgF₄) erforscht werden.

Unter Verwendung des Molekularstrahlverfahrens (MBE) sowie der Atomkraftmikroskopie (AFM) wurden Ergebnisse erzielt, die Aussagen über die Morphologie sowie Strukturanordnungen der aufgewachsenen Partikel zulassen.

5.2.1 Wachstumsformen nach Bedampfung mit MgF₂

Insgesamt wurden die Oberflächen von drei BaF₂(111)-Proben, welche nach dem in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Verfahren präpariert wurden, für jeweils 2 Stunden bei einer Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 600 \text{ K}$ getempert und anschließend heteroepitaktisch mit MgF₂ bedampft. Während alle drei Proben unter demselben Molekularstromfluss von $j_{\text{on}} = 8.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ standen, variierte deren Kristalltemperatur T_{cryst} . Im Verlauf des ersten Versuchs lag die an der Substratoberfläche gemessene Temperatur bei $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$ und damit an der Grenze erster beobachteter Eigendiffusionsprozesse. Nach einer Versuchszeit von $t_{\text{bed}} = 60 \text{ min}$. ergab sich somit eine Bedeckung von ca. 6 ML. Abb.5.7a illustriert dazu anhand von AFM-Aufnahmen die entstandene Oberflächentopographie.

Man erkennt das Wachstum dreieckiger Kristallite. Ihre Höhen reichen bis zu 10,5 nm und ihre maximale laterale Ausdehnung erstreckt sich bis zu einer Länge von ca. 62 nm (Abb.5.7b). Die Spitzen der dreieckigen Grundfläche dieser Kristallite weisen dabei in die gleiche Richtung. Strukturbilder geben die Anordnung der Ionen innerhalb der MgF₂(110)- bzw. (100)-Ebene wieder (Abb.5.7c). Die vermessenen Ionenabstände in Linienprofilen liegen mit 0,3 nm nahe am F-F-Abstand, welcher nach Vidal-Valat ermittelt wurde (vgl. Abb.2.10, 2.11). Zusätzlich lassen sich anhand von Power-Spektren die zweizähligen Symmetrieverhältnisse widerspiegeln (Abb.5.7e).

Auf jedem dieser Kristallite lassen sich innerhalb des Spitzenbereichs wiederum kleinere, spitzenförmige Partikel erkennen. Hoch aufgelöste AFM-Bilder dieser Objekte geben jedoch keine kristalline Strukturanordnung wieder (Abb.5.7f).

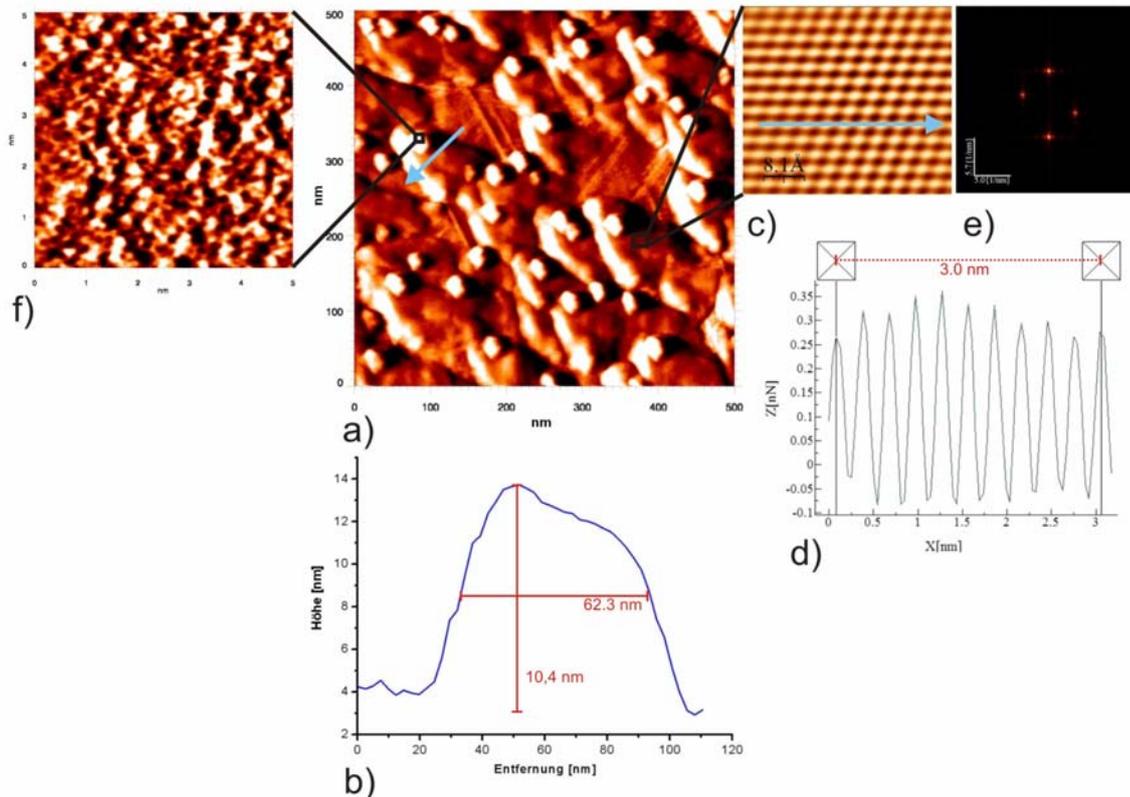


Abb.5.7 Die thermisch präparierte BaF₂(111)-Probe nach Bedampfung mit MgF₂ bei $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 8.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- AFM-Aufnahme ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) zeigt die vollständige Bedeckung der BaF₂(111)-Oberfläche mit dreieckigen Kristalliten, auf denen sich wiederum kleinere, spitzenförmige Partikel befinden.
- Ein Kristallitquerschnitt entlang des in (a) blau markierten Pfeils.
- Hoch aufgelöstes AFM-Bild zeigt Oberflächenstruktur eines dreieckigen Kristallits.
- Das Linienprofil entlang des in (c) blau markierten Pfeils gibt die Ionenabstände innerhalb der MgF₂(110)-Fläche wieder.
- Das Power-Spektrum spiegelt monokline Symmetrieverhältnisse entlang der MgF₂[110]-Richtung wieder.
- Atomar aufgelöstes AFM-Bild ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) zeigt die amorphe Struktur eines ausgewählten Partikels auf der Dreiecksflächenspitze.

Die beiden anderen Bedampfungen, die bei Kristalltemperaturen von $T_{\text{cryst}} = 960 \text{ K}$ und $T_{\text{cryst}} = 1125 \text{ K}$ durchgeführt wurden, standen dagegen unter einem deutlich größeren Einfluss an aktivierten Oberflächendifusionsprozessen. In Folge dessen lassen sich in beiden Fällen keine, der noch bei $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$ gewachsenen, dreieckigen Kristallite beobachten. Stattdessen zeigt die für ebenfalls $t_{\text{bed}} = 60 \text{ min.}$, jedoch bei einer Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 960 \text{ K}$, bedampfte BaF₂(111)-Oberfläche eine Vielzahl kleiner amorpher Partikel (Abb.5.8a).

An Linienprofilen dieser amorphen Objekte lassen sich mittlere Höhen von 1,8 (± 0,87) nm sowie maximale Ausdehnungen von ca. 27 nm bestimmen (Abb.5.8b).

Im Gegensatz zur vorherigen Bedampfung bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K lassen sich nach der bei $T_{\text{cryst}} = 960$ K bedampften Oberfläche zwischen den einzelnen Partikeln größere Flächenbereiche erkennen, die nur sehr geringfügige Erhebungen aufweisen. Die dort gewachsenen Objekte erscheinen äußerlich innerhalb der obersten Flächenschicht hineinzudiffundieren.

Mit zunehmender Temperatur erstrecken sich diese Bereiche auf immer größere Flächen. Nach der MgF₂-Bedampfung für $t_{\text{bed}} = 60$ min. bei einer BaF₂(111)-Oberflächentemperatur von $T_{\text{cryst}} = 1125$ K zeigen AFM-Aufnahmen eine zunehmende Abflachung der zahlreichen Kristallite (Abb.5.8c). Die Kristalle ragen spitzenförmig aus der obersten BaF₂-Schicht heraus und besitzen mittlere Höhen von 0,58 (± 0,17) nm bei einer maximalen Ausdehnung von bis zu 66 nm (Abb.5.8d). Des Weiteren zeigt sich an einigen Stellen der Beginn einer linienförmigen Wachstumsanordnung.

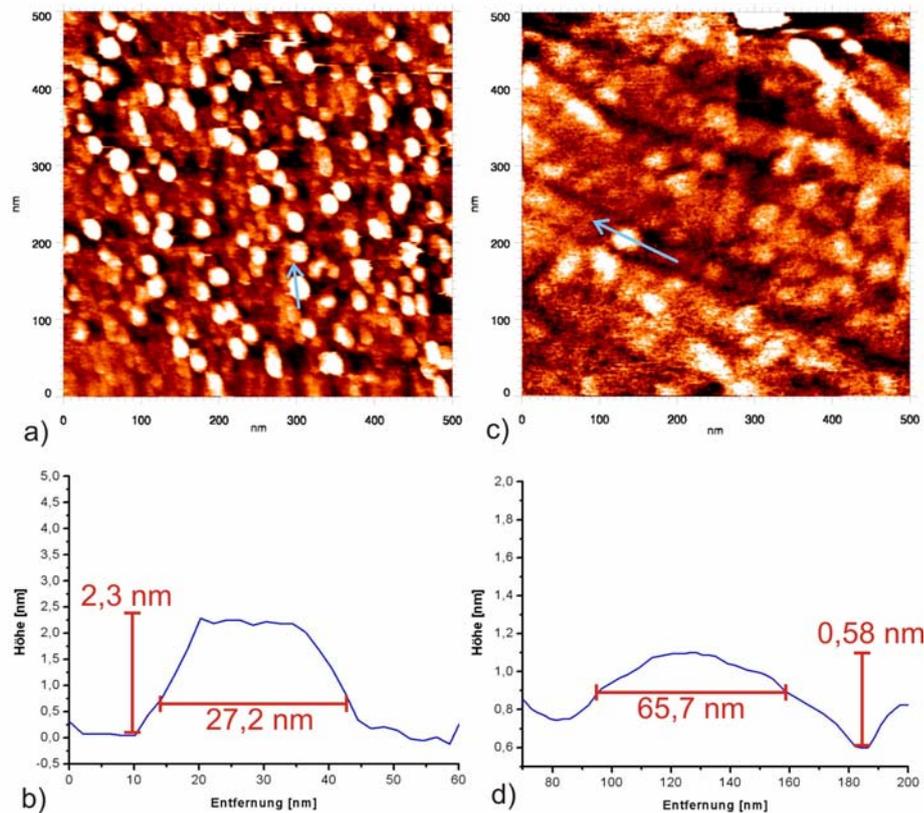


Abb.5.8 Vergleich der BaF₂(111)-Oberflächentopographien nach Bedampfung mit MgF₂ bei unterschiedlichen Kristalltemperaturen T_{cryst} .

- AFM-Topographiebild (500 x 500 nm²) nach Wachstum bei $T_{\text{cryst}} = 960$ K.
- Querschnitt eines Kristallits durch den in (a) blau markierten Pfeil.
- AFM-Topographiebild (500 x 500 nm²) nach Wachstum bei $T_{\text{cryst}} = 1125$ K.
- Profilschnitt entlang der blauen Pfeilmarkierung in (c).

Atomar aufgelöste AFM-Bilder lassen im Falle der bei einer Kristalltemperatur von $T_{\text{cryst}} = 960$ K aufgewachsenen Partikel lediglich eine von Defektstrukturen geprägte Ionenanordnung erkennen (Abb.5.9a). Das in Abb.5.9b dargestellte Strukturbild zeigt die Ionenkonfiguration eines bei $T_{\text{cryst}} = 1125$ K gewachsenen Kristallits. Die von Fehlstellen gezeichnete Struktur besitzt jedoch periodische Abstände von 0,4 nm. Diese liegen nahe am Wert einer Elementarzellen-Einheit in [010]-Richtung der Mischkomponente BaMgF₄. Erstaunlicherweise waren die hier herrschenden Bedingungen ausreichend, um eine Mischkristallbildung hervorzurufen. Der nach Rolin [Ro 67] bzw. Okamoto [Ro 35] prognostizierte Transformationspunkt lag ca. 50 K höher als die hier angewandte Temperatur. Aufgrund ihres weitaus geringeren Ionenradius gegenüber den auf der Oberfläche anwesenden Ba²⁺-Ionen gelingt es den adsorbierten Mg²⁺-Ionen schon bei niedrigeren Temperaturen in die *Oberfläche* des BaF₂-Kristallgitters hinein zu diffundieren und somit eine Mischung innerhalb der Kristallschicht herbeizuführen.

Auf Bedampfungen bei höheren Kristalltemperaturen musste verzichtet werden, da die dafür nötigen Bedingungen innerhalb der MBE-Kammer nicht eingestellt werden konnten.

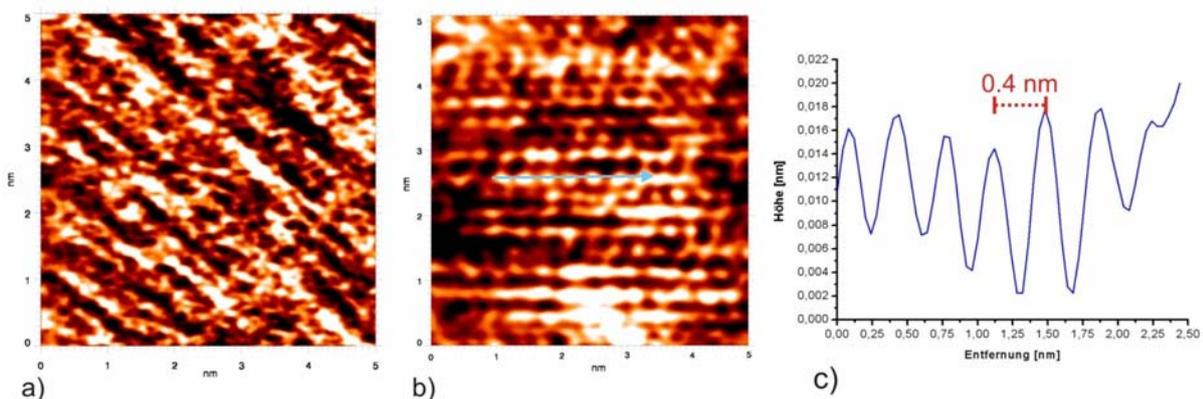


Abb.5.9 Ein Vergleich zwischen den strukturellen Ionenanordnungen auf den mit MgF₂ bedampften BaF₂(111)-Oberflächen bei unterschiedlicher T_{cryst} .

- Eine von Defektstrukturen geprägte Oberflächenkonfiguration nach Wachstum bei $T_{\text{cryst}} = 960$ K
- Erste Kristallisierungen der Mischkomponente BaMgF₄ bei $T_{\text{cryst}} = 1125$ K.
- Die in b) vermessenen Ionenabstände liegen in guter Übereinstimmung mit den nach Gingle berechneten Ionenabständen für BaMgF₄ [Gi 97].

5.2.2 Paarkorrelations-Analysen zur Mischkristallbildung

Eine weitere Möglichkeit, um das Wachstum der Mischkristallkomponente BaMgF₄ mit steigender Kristalltemperatur nachzuweisen, bietet das in Kapitel 4.1.3 erläuterte Paarkorrelations-Verfahren.

Für dieses statistische Verfahren wurden von jeder bedampften Probe jeweils 20 atomar aufgelöste Strukturbilder verwendet. Zur Gewährleistung eines unabhängigen Maßstabes wurden alle Bilder unter den gleichen Parameter-Einstellungen analysiert.

Nach Abzug des Untergrundes und Addition aller einzelnen Histogramme ergaben sich die in Abb.5.10 dargestellten Gesamt-Histogramme. Die Summe aller analysierten atomar aufgelösten AFM-Bilder, welche aus der bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K bedampften Probe stammen, zeigt zwei Maxima bei 0.31 nm sowie 0.66 nm. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von Vidal-Valat [Vi 75] berechneten Abständen von 0.31 nm sowie 0.66 nm innerhalb der MgF₂(110)-Fläche (vgl.Abb.2.10).

Im Vergleich dazu macht sich im Gesamt-Histogramm der ausgewerteten Strukturbilder nach der Bedampfung bei $T_{\text{cryst}} = 960$ K ein Rückgang dieser charakteristischen Bindungslängen bemerkbar. Stattdessen zeigen sich erste Maxima im Bereich um 0,4 nm sowie 0.58 nm, welche mit den Einheitslängen einer BaMgF₄-Elementarzelle in [010]-Richtung übereinstimmen [Gi 96]. Die nach dem heteroepitaktischen Wachstum bei $T_{\text{cryst}} = 1125$ K aufgenommenen Strukturbilder der BaF₂(111)-Oberfläche zeigen, dass diese beobachteten Maxima mit fortschreitender Bedampfungstemperatur weiter zunehmen. Es kommt demnach zu einer zunehmenden Anzahl an beobachteten Bindungsabständen im Bereich der BaMgF₄-Elementarzelle in [010]-Richtung. Weiterhin zeigt sich, dass die noch bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K hervortretenden Peaks bei 0.30 nm und 0.66 nm gänzlich verschwinden. Wie schon aus den vorherigen Untersuchungen nahe gelegt, lässt sich auch anhand der Paarkorrelations-Analyse auf ein Wachstum der Mischkristallkomponente BaMgF₄ schließen. Die damit einhergehende Temperaturabhängigkeit lässt sich durch die Zunahme an vermessenen Bindungsabständen im Bereich von 0.4 nm sowie 0.58 nm erkennen.

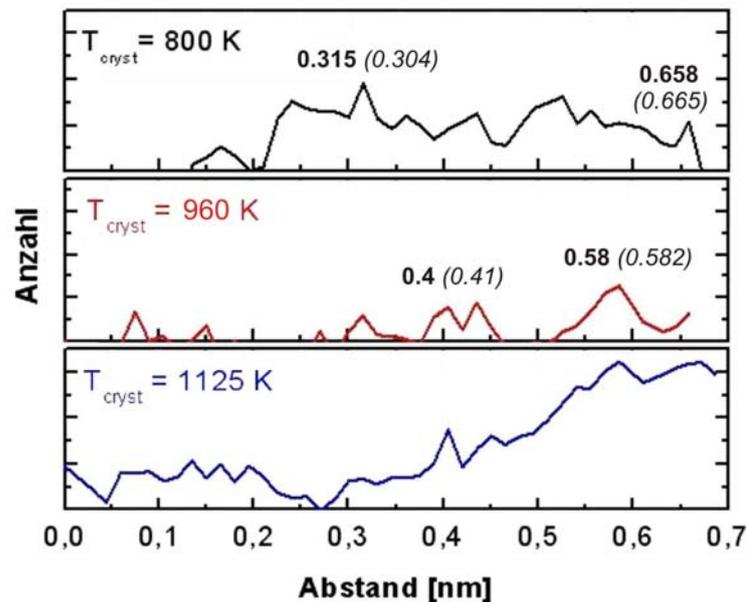


Abb.5.10 Die Gesamt-Histogramme aller drei analysierten Oberflächenpräparationen nach der Bedampfung mit MgF₂ bei unterschiedlichen Kristalltemperaturen. Es zeigt sich eine Zunahme der Häufigkeit an beobachteten Bindungslängen in den Bereichen einer BaMgF₄-Elementarzelle bei gleichzeitiger Abnahme der für MgF₂ charakteristischen Bindungsabstände.

5.3 Die $\text{BaF}_2(100)$ - Oberfläche

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Präparation einer schlecht spaltbaren BaF_2 -Kristalloberfläche. Als Beispiel wurde die $\text{BaF}_2(100)$ -Fläche gewählt. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, eine allgemeine Methode zu entwickeln, mit der eine möglichst flache Kristalloberfläche erzeugt werden kann. Weiterhin soll in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur die ideale Oberflächenbedingung für das Wachstum auftreffender Moleküle ermittelt werden. Die dafür notwendige Temperatur sollte dabei einerseits niedrig genug sein, um keine frühzeitige Oberflächeneindiffusion zu aktivieren, andererseits hoch genug gewählt sein, damit die Mobilität der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle gewährleistet ist.

Eine so hergestellte flache Oberflächenschicht bietet die Möglichkeit, für nachfolgende Bedampfungsexperimente als Substrat zu fungieren. Hierfür wird das System $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2(100)$ hinsichtlich der Mischkristallbildung des ferroelektrischen BaMgF_4 genauer analysiert.

5.3.1 Erzeugung einer $\text{BaF}_2(100)$ - Fläche

Aufgrund der schlechten Spalteigenschaften senkrecht zur $\text{BaF}_2[100]$ -Richtung war die Präparation einer entsprechenden (100)-Oberfläche mit einem deutlich höheren Aufwand verbunden. Hierfür wurde zunächst von der Firma MaTeck ein in [100]-Richtung gewachsener quaderförmiger BaF_2 -Einkristall mit 5 cm Länge und einer Seitenfläche von $(17 \times 17) \text{ mm}^2$ produziert. Von diesem wurden dann mit einer Präzisionsdiamantsäge (Firma @well) Kristallplättchen von ca. 3–4 mm Dicke parallel zur (100)-Fläche abgeschnitten.

Um die Oberflächenrauigkeit der gesägten Kristallstücke weitestgehend zu reduzieren war eine Reihe aufeinander folgender Schleif- und Polierprozesse von Nöten. Die Kristalle wurden dafür zunächst in einen kreisförmigen Probenhalter mit 40 cm Durchmesser eingebettet. Als Einbettungsmittel stand hierbei Technovit 5071 der Heraeus Kulzer GmbH zur Verfügung. Unter Verwendung von SiC-Pulver mit abnehmenden Korngrößen von 200 μm bis 20 μm wurde die zu polierende Oberfläche dann grob geschliffen. Darauf schloss sich das Feinschleifen auf einer Poliermaschine (Planpol 2) der Firma Struers an.

Unter Verwendung eines Diamantsprays (DP -Spray) mit Partikelgrößen von 3 μm –1 μm wurde die Oberfläche dann mit einem Seidentuch gründlichst poliert. Um das Einbettungsmittel wieder vollständig vom Kristall zu lösen wurde dieser für 12 Stunden in Aceton gelegt. Anschließend wurde der Kristall, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, auf einem Probenhalter befestigt und in das UHV-System eingebracht. Die so vorbereitete (100)-Oberfläche zeigt eine Vielzahl unreiner, rauer Stellen.

In AFM-Topographiebildern lassen sich daher zahlreiche Gräben, die von den Schleif- und Poliervorgängen der mechanischen Probenpräparation stammen, erkennen. Die Gräben verlaufen in diagonaler Richtung durch das Bild (Abb.5.11a).

Während die Bereiche zwischen den Vertiefungen mit maximalen Höhenunterschieden von ca. 10,5 nm relativ glatt sind, weisen die Gräben dagegen mittlere Tiefen von 26,8 (± 3,7) nm auf (Abb.5.11b).

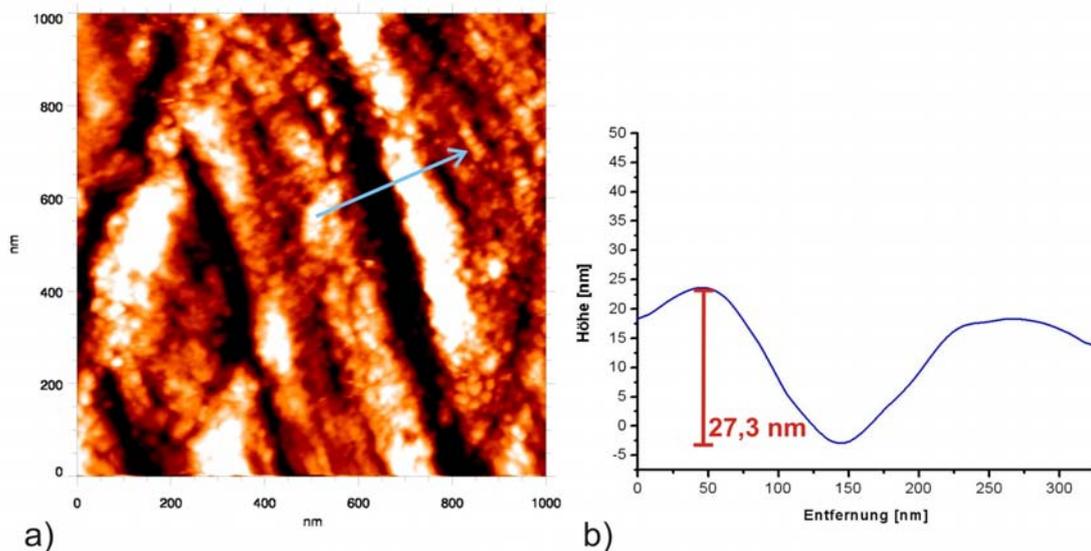


Abb.5.11 Die mechanisch präparierte BaF₂(100)-Oberfläche nach den Schleif- bzw. Poliervorgängen.

- a) AFM-Bild (1000 x 1000 nm²) der Oberfläche zeigt die durch die Präparation hervorgerufene Grabenstruktur.
- b) Das Höhenprofil entlang der in a) markierten Pfeilrichtung zeigt max. Höhe von 27.3 nm.

Als Konsequenz der schlechten Spalteigenschaft senkrecht zur [100]-Richtung zeigen hoch aufgelöste AFM-Bilder eine ungeordnete Oberflächenstruktur. Aufgrund eines nicht exakt parallelen Schnitts zur (100)-Fläche kann es auf der erzeugten Oberfläche auch zur Fusion unterschiedlich indizierter Flächen kommen. Nur in vereinzelt Regionen geben hoch aufgelöste Strukturbilder der behandelten Oberfläche die Nahordnung innerhalb einer vorherrschenden Fläche wieder. Charakteristische, über die gesamte Oberfläche vermessene Abstände reichen von 2,3 Å - 6.8 Å (Abb.5.12).

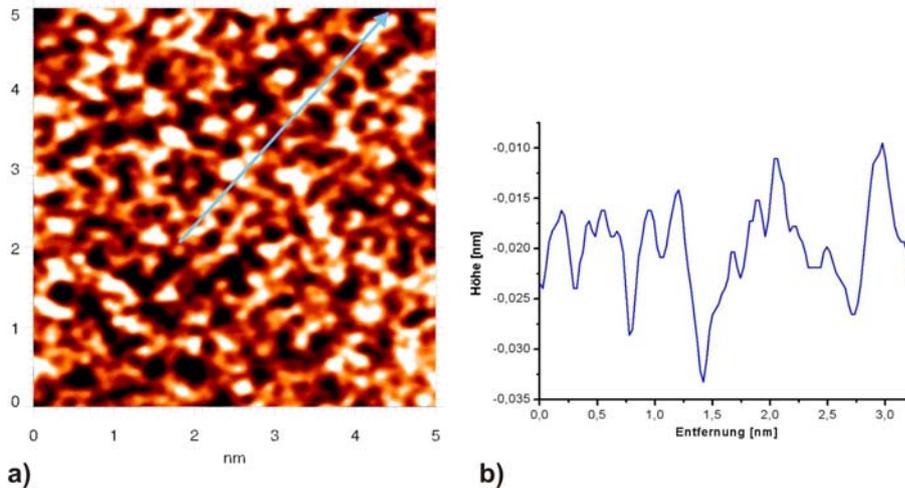


Abb.5.12 Oberflächenstruktur der mechanisch präparierten BaF₂(100)-Oberfläche.

- a) Hoch aufgelöstes AFM-Bild (5 x 5 nm²) nach Fourier-Filterung.
 b) Linienprofil entlang des in a) blau gekennzeichneten Pfeils.

5.3.2 Glättung der (100) - Oberfläche durch Tempern

Um die BaF₂(100)-Oberfläche sowohl zu reinigen als auch so glatt wie möglich zu erhalten, wurden Heizzyklen zwischen T_{cryst}= 670–870 K durchgeführt. Wie schon im Falle der BaF₂(111)-Oberfläche wurde dies mit Hilfe der in Kapitel 3.4 beschriebenen Elektronenstrahlheizung möglich. Hinreichend aktivierte Diffusionsprozesse auf der Oberfläche sollten zum Auffüllen der Gräben und Löcher führen.

Das Einsetzen erster Oberflächendiffusions-Prozesse machte sich bereits nach zwei Stunden Tempern bei T_{cryst}= 670 K bemerkbar. Abb.5.13 zeigt die resultierende Topographie sowie die atomare Struktur der Oberfläche. Die durch die Politur erzeugten Makrostufen beginnen sich durch die Bildung kleinster BaF₂-Ablagerungen aufzufüllen. Mit einem mittleren Durchmesser von 39,5 (± 7,6) nm sowie einer mittleren Höhe von 2,2 (± 1,2) nm bewirken die Nanopartikel eine Abflachung der Morphologie auf der (100)-Oberfläche (Abb.5.13 b, c). Höhenprofile weisen nun eine mittlere Grabentiefe von 9,3 (± 2,7) nm auf. Daraus lässt sich schließen, dass bei dieser Temperatur die Oberflächendiffusion bereits aktiviert ist, damit ein merklicher Materialtransport einsetzen kann, der zum Auffüllen der Gräben führt. Die bei dieser Temperatur erzeugten Teilchen zeigen jedoch überwiegend amorphe Anordnungen. Nur in bestimmten Regionen lassen sich zumindest über kurze Distanzen regelmäßige Anordnungen von Ionen erkennen (Abb.5.13d).

Gleichmäßige Abstände im Bereich von 0,26 nm stimmen mit der Bindungslänge zwischen Ba-F überein (Abb.5.13e).

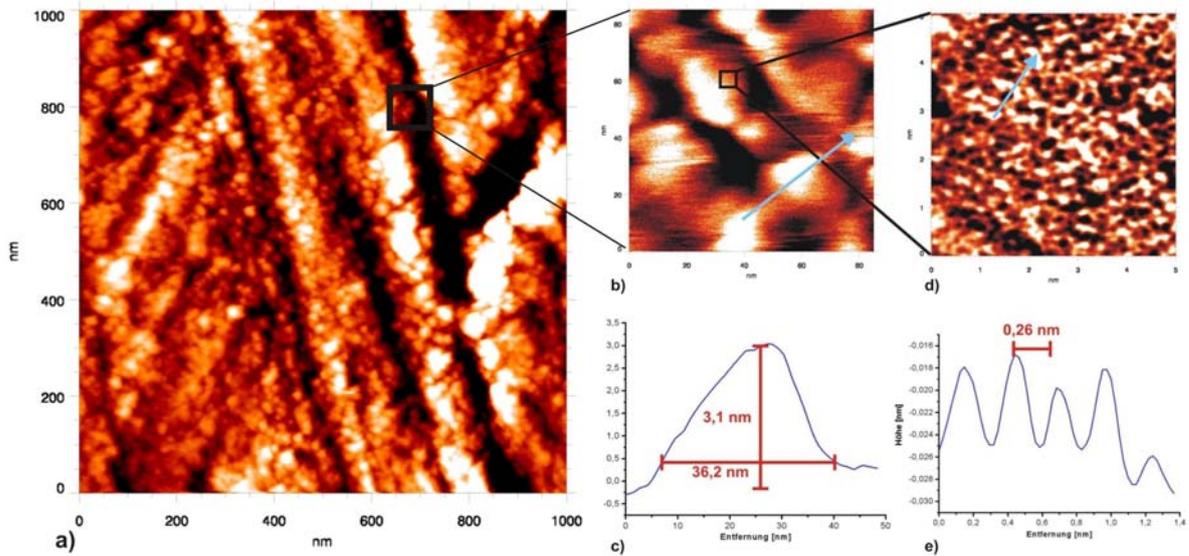


Abb.5.13 Die BaF₂(100)-Oberfläche nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$.

- a) AFM-Topographiebild ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$) zeigt die infolge der Temperaturerhöhung aufgefüllten Gräben durch Kristallite.
- b) Vergrößerung des in (a) markierten Bereichs ($80 \times 80 \text{ nm}^2$) zeigt die im Grabenninnern gewachsenen Kristallite.
- c) Höhenprofil eines in (b) ausgemessenen Kristallits.
- d) Hoch aufgelöstes Strukturbild eines in (c) aufgenommenen Kristallits nach Fourier-Filterung.
- e) Das Linienprofil entlang des blauen Pfeils in d) zeigt offenbar atomare Auflösung

Behandelt man die Probe für zwei Stunden bei $T_{\text{cryst}} = 770 \text{ K}$, so kommt es zu einer Akkumulation der BaF₂-Teilchen. Dies führt zwar zu einer vollständigen Überdeckung der von dem Schleifverfahren herrührenden Gräben, jedoch lassen sich infolge der Anhäufungen von Clustern neben lateralen Ausdehnungen auf bis zu 122 nm auch eine Erhöhung der mittleren Höhenunterschiede auf $14,1 (\pm 3,2) \text{ nm}$ vermessen (Abb.5.14a).

Anstelle der bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ erkennbaren Periodizität, verdeutlichen hoch aufgelöste AFM-Bilder der Cluster, infolge eines breiten Spektrum an vermessenen Abständen, einen amorphen Charakter. Die Abstände reichen von $0,26\text{--}0,45 \text{ nm}$ (Abb.5.14 b, c). Die an der Oberfläche herrschenden Temperaturbedingungen waren daher nicht ausreichend genug, um eine oberflächendeckende Strukturordnung zu erzielen. Eine damit einhergehende Glättung der Oberfläche konnte somit ebenfalls nicht erzielt werden.

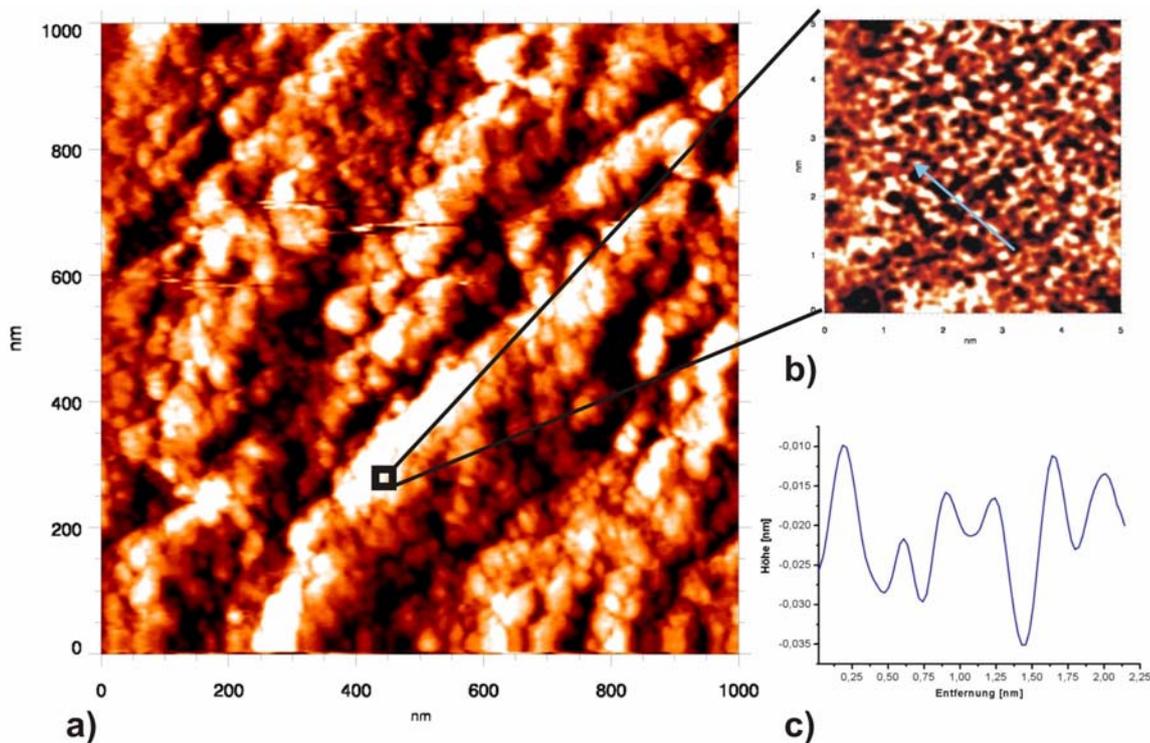


Abb.5.14 Die BaF₂(100)-Oberfläche nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 770$ K.

- Das AFM-Topographiebild ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$) zeigt den Zusammenschluss von Molekülanlagerungen zu Clustern (Mitte), welcher zur weitgehenden Überdeckung der Grabenstruktur führt.
- Ein hoch aufgelöstes AFM-Bild zeigt eine von Defektstrukturen durchsetzte Oberfläche.
- Ein vermessenes Linienprofil aus b).

Eine Temperaturerhöhung auf $T_{\text{cryst}} = 870$ K für zwei Stunden resultiert in einem weiter fortschreitenden Zusammenschluss von Molekülen an der Oberfläche. Die laterale Ausdehnung der Cluster liegt nun zwischen 150 und 180 nm, ihre mittlere Höhe beträgt $22,4 (\pm 8,1)$ nm (Abb.5.15a).

Ähnlich wie auf der (100)-Oberfläche von CaF₂ lässt sich vermuten, dass Oberflächendiffusion bei dieser Temperatur bereits so stark aktiviert ist, dass eine Entwicklung der Topographie in [100]-Richtung auf die Gleichgewichtstopographie hin eingesetzt hat [Sch 06]. Der Temperatureinfluss wirkt sich auf die gesamte Oberflächenstruktur in Form von Überlagerungen und Verwachsungen unterschiedlicher Facettenrichtungen aus.

In einer Ansammlung von nanokristallinen Partikeln entspringen aus den Akkumulationen stufenförmige Gebilde. Hoch aufgelöste AFM-Bilder und deren Profile spiegeln die strukturelle Anordnung innerhalb der Nanokristallite wieder (Abb.5.15 b, c).

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass man bei der relativ hohen Kristalltemperatur von $T_{\text{cryst}} = 870$ K die Verdampfung von BaF₂-Material von der Kristalloberfläche im Zeitraum von 120 min. berücksichtigen muss. Diese ist bei Berücksichtigung des Dampfdruckes mit 0,1 ML(100) hier noch sehr gering.

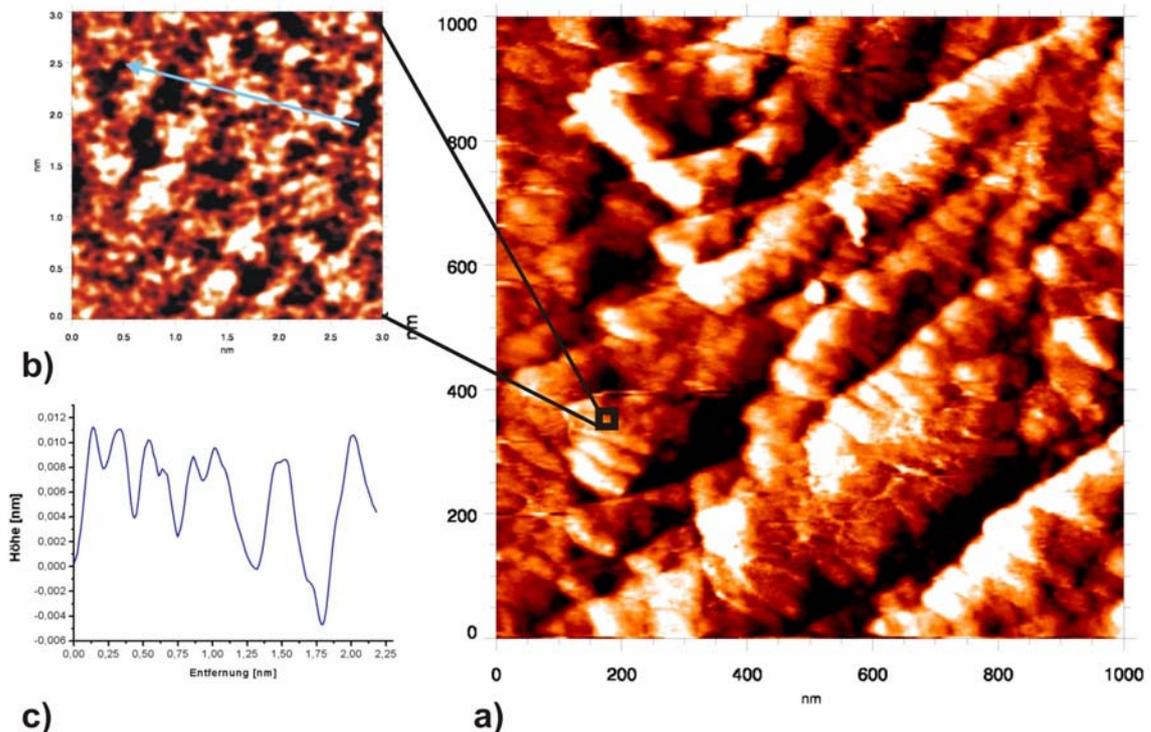


Abb.5.15 Die BaF₂(100)-Oberfläche nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 870$ K.

- AFM-Topographiebild (1000×1000 nm²) zeigt eine fortschreitende Akkumulation von BaF₂-Partikeln, welche stufenförmige Gebilde hervorruft.
- Hoch aufgelöste AFM-Aufnahme nach Fourier-Filterung zeigt erste kristalline Bereiche
- Ein aus (b) vermessenes Linienprofil lässt die periodische Ionenanordnung erkennen.

5.3.3 Oberflächenglättung durch Bedampfung

Eine weitere Möglichkeit, die von Gräben und Rillen befallene BaF₂(100)-Probenoberflächen zu glätten, besteht im homoepitaktischen Wachstum mehrerer Monolagen BaF₂. Hierfür wurde eine entsprechende BaF₂(100)-Probe nach dem in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Verfahren präpariert und in die für die Bedampfung vorgesehene MBE-Apparatur eingebracht.

Aufgrund der aus den thermischen Untersuchungen erhaltenden Ergebnisse, wurde der Kristall während der Bedampfung auf eine konstante Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 670$ K geheizt.

Um die Beweglichkeit der adsorbierenden BaF₂-Moleküle so stark wie möglich zu aktivieren, war dies die höchst mögliche Kristalltemperatur, bei der gleichzeitig die Facettierung der Oberfläche noch nicht zu ausgeprägt war.

Alle Messungen fanden unter einem BaF₂-Molekularstrom von $j_{\text{on}} = 7,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ statt. Es wurden jeweils zwei Versuchsreihen durchgeführt, in denen die Probe mit unterschiedlicher Dauer bedampft wurde. Während im ersten Fall die Versuchszeit bei $t_{\text{bed}} = 10 \text{ min.}$ lag, betrug die Bedampfungszeit des zweiten Versuchs $t_{\text{bed}} = 30 \text{ min.}$ Unter Berücksichtigung der vorhandenen Temperaturungenauigkeiten entspricht dies im ersten Fall einer Bedeckung von ca. 10–12 ML und im zweiten einer Auftragung von ungefähr 28–30 ML. In beiden Fällen wurde die jeweils entstandene Topographie sowie Struktur auf der Oberfläche mittels AFM-Bildern untersucht.

Abb. 5.16a zeigt ein AFM-Kraftbild, (1000 x 1000) nm², der Probenoberfläche nach Wachstum unter den ersten Versuchsbedingungen. Man erkennt Kristallite unterschiedlicher Größe und Gestalt, die die gesamte Kristalloberfläche bedecken (Abb.5.16a). Die lateralen Maße der Kristallite reichen von 20 bis 35 nm, während die Höhen einen Mittelwert von 2,3 (± 0,7) nm haben. Die von der Polierung hervorgerufenen Gräben sind nach wie vor zu erkennen, jedoch lassen sich in ihnen Ansammlungen kleinster Wachstumskristallite erkennen. Höhenprofile zeigen zudem, dass die Grabentiefe abgenommen hat. Es konnten maximale Tiefen von nur noch 14 nm vermessen werden (Abb.5.16c).

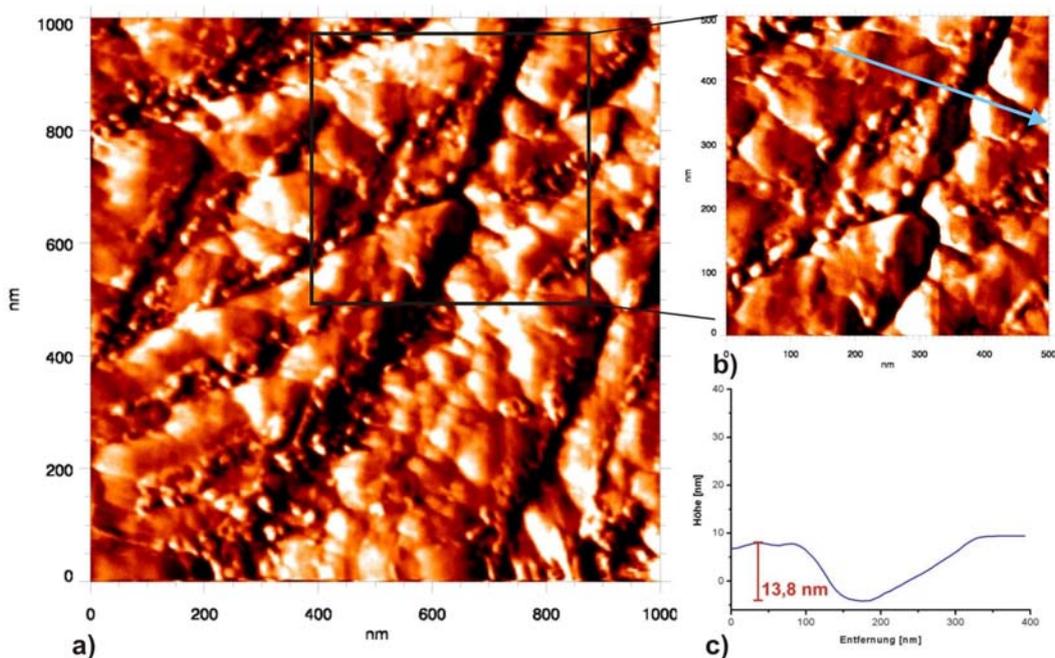


Abb.5.16 Die BaF₂(100)-Oberfläche nach Bedampfung mit BaF₂ bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 7,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

- AFM-Kraftbild, (1000 x 1000 nm²), lässt eine Vielzahl von BaF₂-Kristalliten erkennen.
- Vergrößerung innerhalb der Gräben gibt Form der gewachsenen Kristallite wieder.
- Das Höhenprofil folgt dem blauen Markierungspfeil aus b). Die Stauchung der Höhenachse hebt vor allem das tiefe Tal hervor.

Nach der Bedampfung von BaF₂ bei $t_{\text{bed}} = 30$ min. lassen sich über die gesamte Oberfläche Kristallite mit dreieckiger Grundfläche beobachten (Abb.5.17 a, c).

Zudem zeigt die Oberfläche keinerlei Stellen mehr, die auf eine von der Präparation stammende Grabenstruktur hindeuten. Die Ausdehnung der Kristallite in lateraler Richtung beträgt bis zu 77 nm, die mittlere Höhe, berechnet aus zahlreichen Höhenprofilen, beträgt $3,3 (\pm 1,05)$ nm (Abb.5.17b). Die Winkel der schräg stehenden Seitenflächen entsprechen denen der {111}-Flächen zur (100)-Oberfläche. Gleiche Kanten dieser Facetten verlaufen in gleichen Richtungen, wobei es sich um die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen handeln dürfte. Die Kristallite sind also homoepitaktisch auf der (100)-Oberfläche aufgewachsen.

Der Anstiegswinkel der schrägen Seitenflächen lässt sich mit Hilfe eines Höhenprofils bestimmen. Die in Abb.5.17b vermessenen Winkel liegen mit 52° bzw. 51° nahe am Erwartungswert des aus theoretischen Berechnungen ermittelten Winkels von $54,7^\circ$ zwischen der (111)- und (100)-Fläche von BaF₂. Kristallite mit geringen Abständen zueinander sind an einigen Stellen miteinander verwachsen, so dass die Grundflächen zusammenfallen. In hoch aufgelösten AFM-Bildern lässt sich nach Fourier-Filterung die Struktur der aufgewachsenen BaF₂-Kristalle deutlicher erkennen (Abb.5.17d). Regelmäßige Abstände von 0.26 nm geben den Ba-F Bindungsabstand entlang der [111]-Richtung wieder.

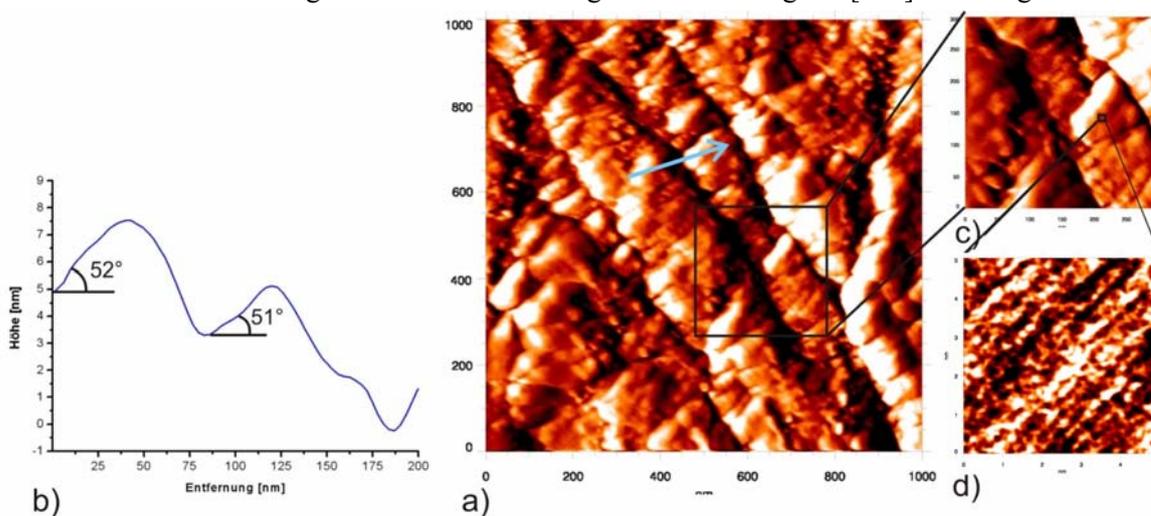


Abb.5.17 AFM-Untersuchungen auf der mit 28–30 ML BaF₂ bedampften (100)-Oberfläche bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K und $j_{\text{on}} = 7,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- a) AFM-Topographiebild ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$) zeigt homoepitaktisch gewachsene dreieckige Kristallite
- b) Profilschnitt entlang dem in a) dargestellten blauen Pfeils zeigen Facettenwinkel von ca. 51° bzw. 52° zwischen Kristallebenen.
- c) Vergrößerte Aufnahme ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) eines auf der BaF₂(100)-Oberfläche gewachsenen Kristallits.
- d) Atomar aufgelöstes AFM-Bild ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) gibt den strukturellen Aufbau des gewachsenen Kristallits wieder.

Durch die Auswertung von insgesamt 50 Höhenprofilen und Bestimmung der Facettenwinkel an unterschiedlichen Stellen der Probe, erhält man einen durchschnittlichen Neigungswinkel von 51,8° (Abb.5.18).

Das Auftreten von Kristalliten mit exakt quadratischer Grundfläche ist selten. Der Grund hierfür ist die häufig auftretende Verwachsung mit den Nachbarn. Die Höhe zwischen benachbarten Facetten beträgt an diesen Stellen zwischen 8 und 14 Tripellagen. Verglichen mit der Ausbildung von Kristalliten auf der ausschließlich thermisch behandelten (100)-Oberfläche bei $T_{\text{crist}} = 670$ K sind deren laterale Ausdehnung und mittlere Höhe nach dem Wachstum der BaF₂ (100)-Fläche kleiner.

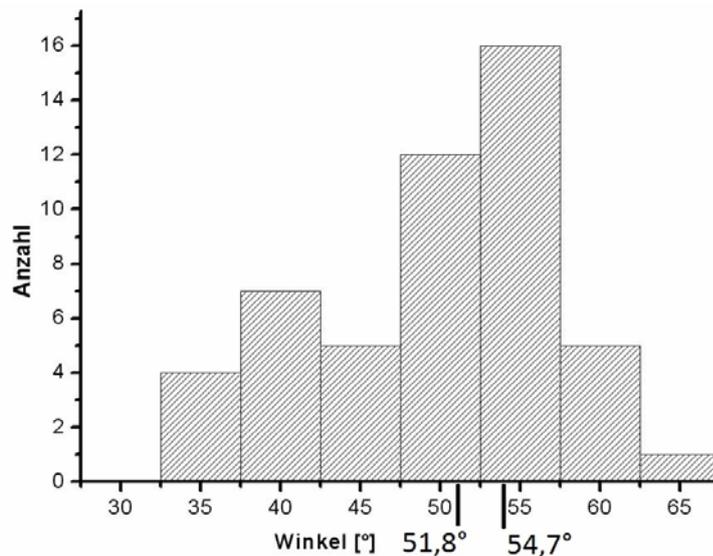


Abb.5.18 Die Häufigkeitsverteilung der an 50 Kristallen vermessenen Neigungswinkel zwischen Facette und der BaF₂(100)-Oberfläche. Der Mittelwert von 51,8° liegt nahe am Erwartungswert von 54,7° für den Winkel zwischen den {111}-Facetten und der (100)-Oberfläche.

Die Abb.5.19 stellt somit das auf diesen Ergebnissen basierende Wachstumsmodell der BaF₂(111)-Fläche graphisch dar. Als Triebkraft für die Ausbildung der {111}-Facetten kann die Verringerung der totalen freien Oberflächenenergie angesehen werden, obwohl der Flächeninhalt der Oberfläche durch die Ausbildung von Facetten vergrößert wird. Dies wird durch die geringere freie Oberflächenenergie der {111}-Facetten überkompensiert. Sowohl nach rein thermischer Behandlung als auch nach Wachstum der (100)-Oberfläche wurden keine glatten Bereiche gefunden, die parallel zur ursprünglichen (100)-Fläche verlaufen. Ein Ersatz der (100)-Oberfläche durch wenige {111}-Facetten von makroskopischer Größe findet jedoch auch nicht statt, so dass die [100]-Orientierung der Oberfläche makroskopisch erhalten bleibt.

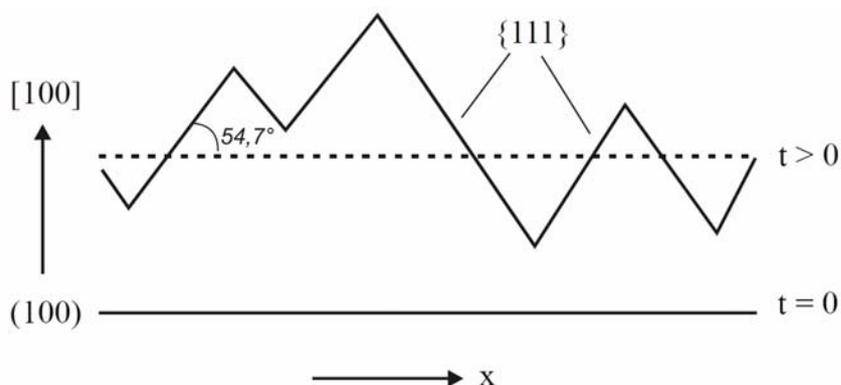


Abb. 5.19 Das Wachstumsmodell der $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche. Es zeigt sich die Ausbildung und das Wachstum zahlreicher Kristallite mit $\{111\}$ -Facetten durch Überlappung der Grundfläche. Die Orientierung der Oberfläche in die $[100]$ -Richtung wird somit makroskopisch beibehalten.

5.3.4 Heteroepitaktisches Wachstum von MgF_2

Unter Anwendung der in den Abschnitten 5.3.1 sowie 5.3.2 beschriebenen Präparationsbedingungen wurde die Oberfläche einer $\text{BaF}_2(100)$ -Probe nach den entsprechenden Schleif- und Poliervorgängen präpariert und anschließend unter UHV-Bedingungen für zwei Stunden bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K getempert. Die daraus resultierende $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche wurde anschließend heteroepitaktisch mit MgF_2 bedampft. Hierfür wurde das entsprechend präparierte Substrat bei einer konstanten Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 670$ K mit einem gleichbleibenden MgF_2 -Molekularstrom von $j_{\text{on}} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bedampft. Im Zusammenhang mit der Erforschung einer BaMgF_4 -Mischkristallbildung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die bedampfte Probe im Anschluss für jeweils zwei Stunden sowohl bei einer Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 800$ K als auch einer Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 1275$ K geheizt. Es stellt sich die Frage, ob und ab welcher Kristalltemperatur die aufgetragenen MgF_2 -Moleküle in das BaF_2 -Kristallgitter eindringen und zur Mischkristallbildung führen. Die in Abb. 5.20a dargestellte AFM-Aufnahme, gibt die Topographie der Oberfläche nach der Bedampfung wieder. Neben den von der Präparation stammenden Unebenheiten erkennt man ein über die gesamte Oberfläche verbreitetes Wachstum von Kristalliten unterschiedlicher Größe (Abb. 5.20a). Über die gesamte Oberfläche hinweg besitzen die Kristallite durchschnittliche Größen von $92,8 (\pm 22,8)$ nm Länge und $0,97 (\pm 0,27)$ nm Höhe (Abb. 5.20b).

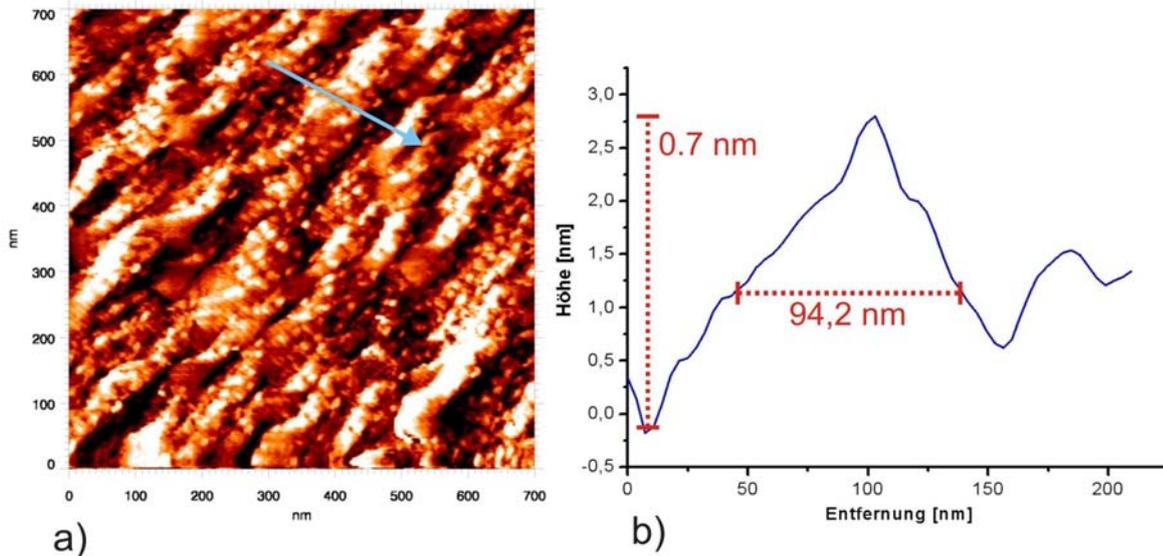


Abb.5.20 Die BaF₂(100)-Probe nach Bedampfung mit MgF₂ bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K und $j_{\text{on}} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- AFM-Topographieaufnahme ($700 \times 700 \text{ nm}^2$) zeigt BaF₂(100)-Oberfläche nach Bedampfung.
- Höhenprofil entlang des in a) blau gekennzeichneten Pfeils zeigt Ausdehnung eines von der Präparation stammenden Hügels.

Der Temperatureinfluss nach zweistündigem Heizen bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K macht sich durch eine morphologische Umwandlung der gewachsenen Kristallite bemerkbar. So zeigen AFM-Aufnahmen an allen Positionen der Oberfläche einen Zuwachs an Kristalliten (Abb.5.21a). Diese besitzen im Vergleich zu denjenigen Kristalliten, welche unter den vorherigen Bedampfungsbedingungen bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K entstanden sind, eine um näherungsweise die Hälfte reduzierte laterale Ausbreitung. Im Mittel lag die aus zahlreichen vermessenen Linienprofilen ermittelte Ausdehnung bei $41,8 (\pm 12,3) \text{ nm}$. In ihren maximalen Höhen sind diese wiederum auf bis zum Vierfachen angewachsen (Abb.5.21b). Die durchschnittlich vermessene Höhe liegt bei $4,87 (\pm 1,1) \text{ nm}$.

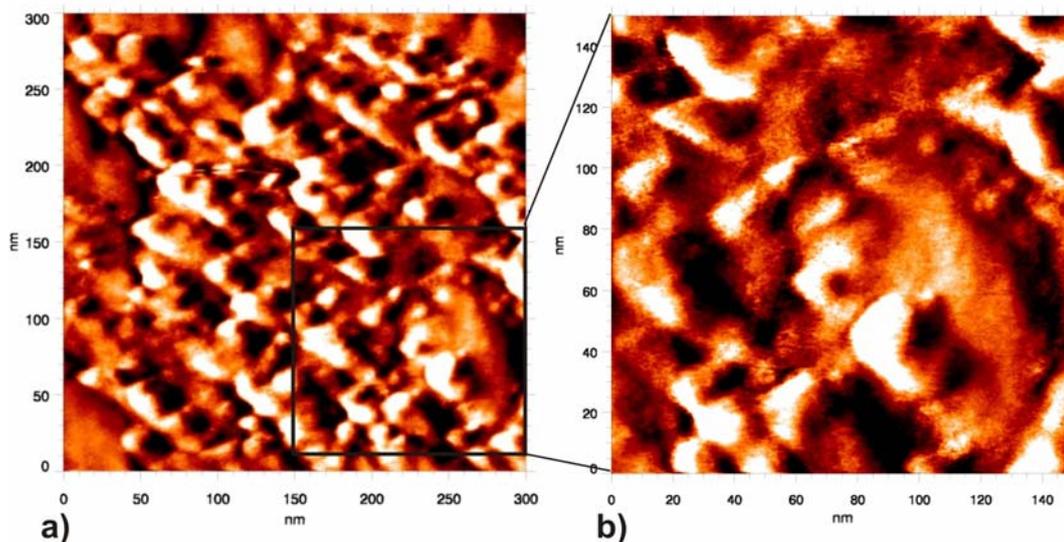


Abb.5.21 Die bedampfte BaF₂(100)-Oberfläche nach zweistündigem Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 800\text{K}$.
 a) AFM-Bild (300 x 300 nm²) zeigt die durch das Heizen entstandene Topographie.
 b) Vergrößerung (150 x 150 nm²) lässt Wachstum und Gestaltänderung erkennen.

Infolge einer weiteren Temperaturerhöhung auf $T_{\text{cryst}} = 1275\text{ K}$ für zwei Stunden zeigen sich erste Anzeichen einer Diffusion der aufgedampften MgF₂-Moleküle in die oberste Kristallschicht. In allen aufgenommenen AFM-Bildern lässt sich eine Abflachung der zuvor bedampften BaF₂(100)-Oberfläche erkennen (Abb.5.22a). Die aufgewachsenen Kristallite haben sich nicht nur in der Anzahl, sondern auch in ihrer Größe verringert. Zwar liegen ihre maximal vermessenen Höhen von $3,1 (\pm 0,8)\text{ nm}$ noch im Bereich der nach der thermischen Präparation bei $T_{\text{cryst}} = 670\text{ K}$ vorhandenen Stufen, jedoch besitzen die umliegenden großflächigen Bereiche höchstmögliche Erhebungen von lediglich $1,2 (\pm 0,33)\text{ nm}$ (Abb.5.22b). Im Vergleich zum vorherigen Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 800\text{ K}$ haben sich alle Kristallite weiter in ihren Längen reduziert.

Die entlang von mehreren Kristalliten vermessenen Linienprofile ergeben eine mittlere laterale Ausdehnung von $22,4 (\pm 2,14)\text{ nm}$.

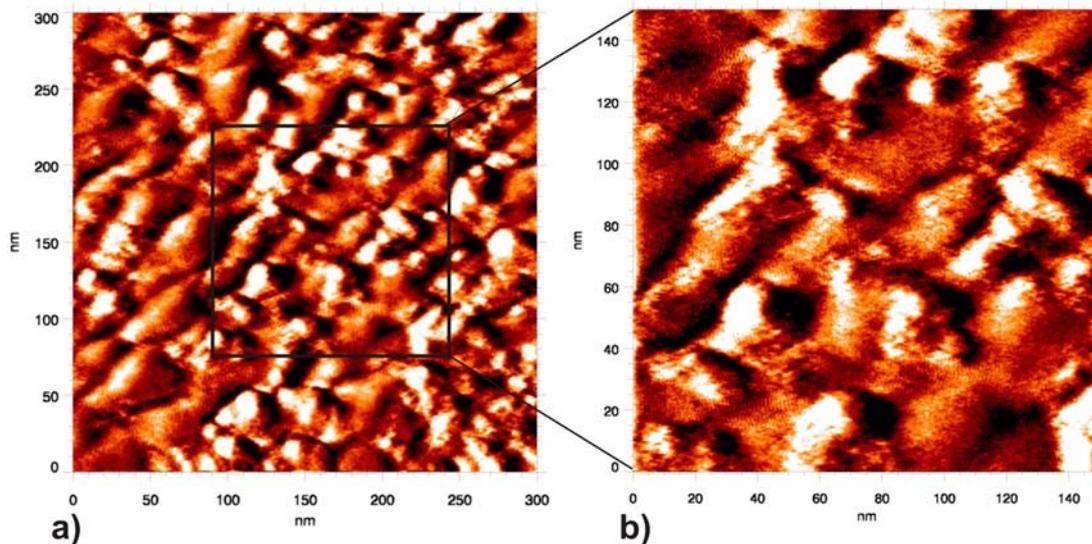


Abb.5.22 Diffusionsprozesse auf der bedampften $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach 2 Stunden Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 1275 \text{ K}$.

- a) Ein Überblick auf die bedampfte $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche ($300 \times 300 \text{ nm}^2$).
- b) Vergrößerte AFM-Aufnahme ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) zeigt Abflachung der Oberfläche.

In Bezug auf die strukturelle Anordnung der MgF_2 -Moleküle machen sich ebenfalls die Einflüsse der Temperaturerhöhung bemerkbar. Die Abb.5.23 veranschaulicht anhand einer Serie hoch aufgelöster AFM-Aufnahmen, die nach jedem Versuchsschritt in den einzelnen Kristalliten existierenden Strukturanordnungen. Während die im Verlaufe der Bedampfung gewachsenen Kristallite eine von Defekten durchsetzte Struktur aufzeigen ergeben die hoch aufgelösten AFM-Bilder, welche nach zweistündigem Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$ aufgenommen wurden, eine weitaus weniger von Strukturfehlern geprägte Ionenanordnung (Abb.5.23 a, c). Die nach der Bedampfung vermessenen Linienprofile lassen die Löcher bzw. Fehlstellen erkennen (Abb.5.23b). Das aus Abb.5.23c vermessene Linienprofil (Abb.5.23d) zeigt dagegen zumindest über kurze Distanzen regelmäßige Abstände im Bereich der $\text{MgF}_2(110)$ - bzw. $\text{MgF}_2(100)$ -Schichtabständen (0,26 nm, 0,23 nm). Bei den nach zweistündiger Heizung bei $T_{\text{cryst}} = 1275 \text{ K}$ gebildeten Objekten lässt sich wiederum keine regelmäßige, periodische Strukturanordnung mehr erkennen (Abb.5.23 e,f). Anstelle des im System $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2(111)$ beobachteten Wachstums der ferroelektrischen Mischkomponente BaMgF_4 lassen sich hier keinerlei Hinweise auf eine Mischkristallbildung bestätigen. Die hier gewählten Bedingungen führten zu einer vollständigen Amorphisierung der bedampften $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche.

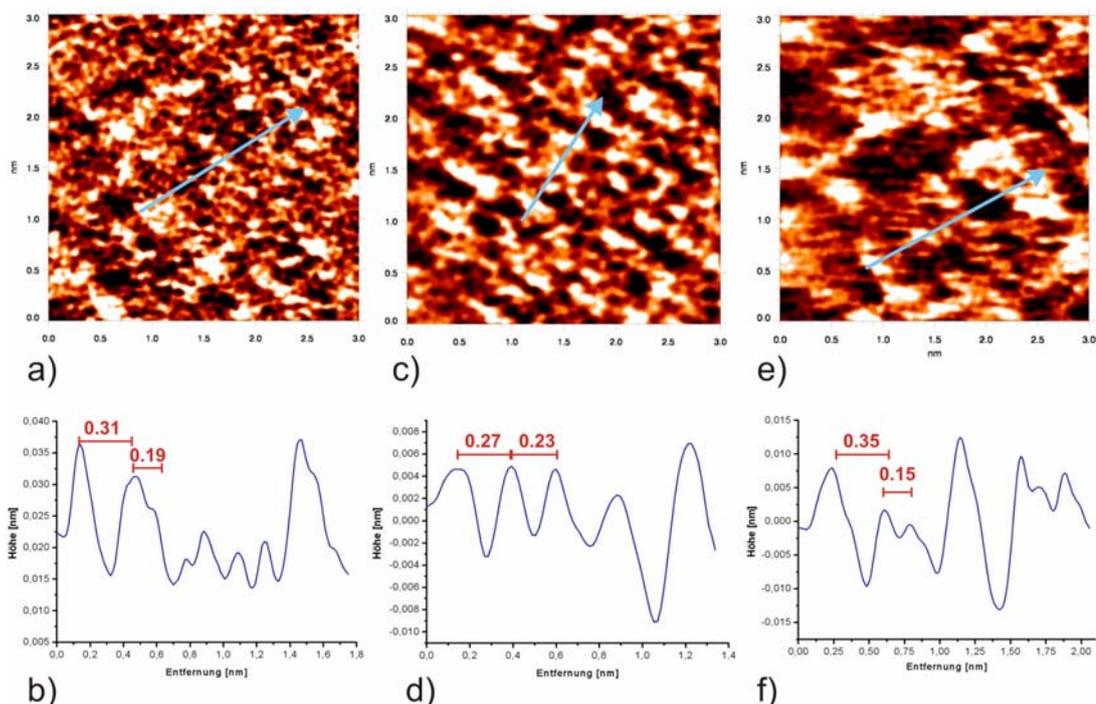


Abb.5.23 Serie hoch aufgelöster AFM-Bilder der Oberflächenanordnungen nach den einzelnen Behandlungsstadien.

- a) Strukturbild ($3 \times 3 \text{ nm}^2$) nach Bedampfung mit MgF₂ bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- b) Ein vermessenes Linienprofil in Richtung des in a) blau markierten Pfeils.
- c) Hoch aufgelöste AFM-Aufnahme ($3 \times 3 \text{ nm}^2$) der bei $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$ behandelten Oberfläche.
- d) Das Linienprofil entlang der blauen Pfeilrichtung in c).
- e) Atomar aufgelöste AFM-Oberflächenaufnahme nach Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 1275 \text{ K}$.
- f) Das Linienprofil entlang der blauen Pfeilrichtung in e).

5.4 Das System BaF₂ / CaF₂ (111)

Die Untersuchungen an ionische Kristallen hinsichtlich ihres Wachstumsverhaltens aus der Gasphase wurden bereits von Bethge [Höc 76; Höc 81] und Meyer [Mey 80; Ste 80 a, b; Dab 72 a, b, Dab 83 a-c, Dab 85, 86, 89, 90, 92 a, b, 93a, b; Hel 91] durchgeführt.

Bei solchen Untersuchungen an Alkalihalogeniden liefen sämtliche Prozesse, wie die Oberflächendiffusion, Desorption und der Ionenaustausch, auf der Terrasse um einige Größenordnungen schneller ab, als an Stufen oder Kanten einer Kristalloberfläche.

Hieraus ergab sich die Schlussfolgerung, dass die Konzentrationen der Gast- und Wirtmoleküle auf der Terrasse in einem stationären Zustand sind, welcher mit der auftreffenden Molekularstromdichte j_{on} , der Konzentration der Gastkomponente in der äußersten Oberflächenschicht und an den Stufen korreliert.

Somit entsprechen die von der Kristalloberfläche desorbierten Molekularströme den jeweiligen Konzentrationen in der äußersten Oberflächenschicht und an den Stufen.

Die Messungen transientscher Desorptionsströme von der Kristalloberfläche sind daher ein geeignetes Mittel zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung dieser Konzentrationen bzw. der Kinetik der entsprechenden molekularen und ionischen Prozesse. In den von Achtelik und Dabringhaus [Ach 07] durchgeführten Bedampfungen bei Untersättigung war es das Ziel, die Kinetik der Kondensations- und Desorptionsphänomene von BaF₂-Molekularstrahlen mit einer CaF₂(111)-Oberfläche und umgekehrt zu erforschen und aufzuklären. Hierfür wurde zunächst das BaF₂-Wachstumsverhalten auf einer CaF₂(111)-Spaltoberfläche in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad untersucht. Anschließend wurden hinsichtlich der zu untersuchenden Ionenaustauschprozesse transiente Desorptionsströme der beiden Systeme BaF₂/CaF₂(111) sowie CaF₂/BaF₂(111) vermessen.

5.4.1 Die Topographien bei unterschiedlichem Bedeckungsgrad

Die CaF₂(111)-Oberflächentopographie wurde nach Auftragung einer unterschiedlichen Anzahl an BaF₂-Monolagen in zwei verschiedenen Sättigungszuständen ($S = 9$ und $S = 30$, siehe Gleichung 2.9) für $T_{\text{cryst}} = 1078$ K mit AFM (contact-mode) untersucht. Die CaF₂-Kristalle wurden dafür, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, vorbereitet und demzufolge nach der gleichen Präparation wie die BaF₂(111)-Oberfläche behandelt. Eine Übersicht über Wachstumszeiten, Sättigungsverhältnisse sowie insgesamt aufgewachsene Mengen Tripellagen [TL] für die durchgeführten Untersuchungen gibt Tab. 5.4.1 wieder. Die verschiedenen Topographien, die sich hierbei einstellten, werden im folgenden Kapitel genauer betrachtet.

Sättigungsverhältnis S	Wachstumszeit [min.]	Menge [TL]
9	60	16
9	140	38
30	95	121

Tab.5.4.1 Übersicht über die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen von BaF₂ auf CaF₂(111) bei $T_{\text{cryst}} = 1078$ K

Durch die Auftragung von 16 TL BaF₂ findet ein Wachstum zweidimensionaler Inseln auf der CaF₂(111)-Oberfläche statt, die von Tripelstufen begrenzt werden.

Die AFM-Bilder in Abb.5.24 a, b zeigen Kristallite länglicher sowie inselförmiger Morphologie. Letztere mit sowohl sechs- als auch dreizähliger Symmetrie. Mit einer mittleren lateralen Ausdehnung von $42 (\pm 11)$ nm und durchschnittlichen Höhen von $1,3 (\pm 0,7)$ nm erscheinen die gewachsenen Kristalle sehr mächtig. Die entstandenen Kristallfacetten sind mit einem durchschnittlichen Winkel von 57° gegen die CaF₂(111)-Oberfläche geneigt. Trotz ihrer thermischen Instabilität deuten die vermessenen Winkel auf eine Ausbildung von BaF₂{100}-Facetten hin.

Durch Überlagerung der ermittelten Strukturmodelle für CaF_2 und BaF_2 nach Bragg [Br 28] und Leger [Le 68] erkennt man, dass die $\text{BaF}_2(100)$ -Fläche die $\text{CaF}_2(111)$ -Fläche unter einem Winkel von $54,7^\circ$ schneidet (Abb.5.24d).

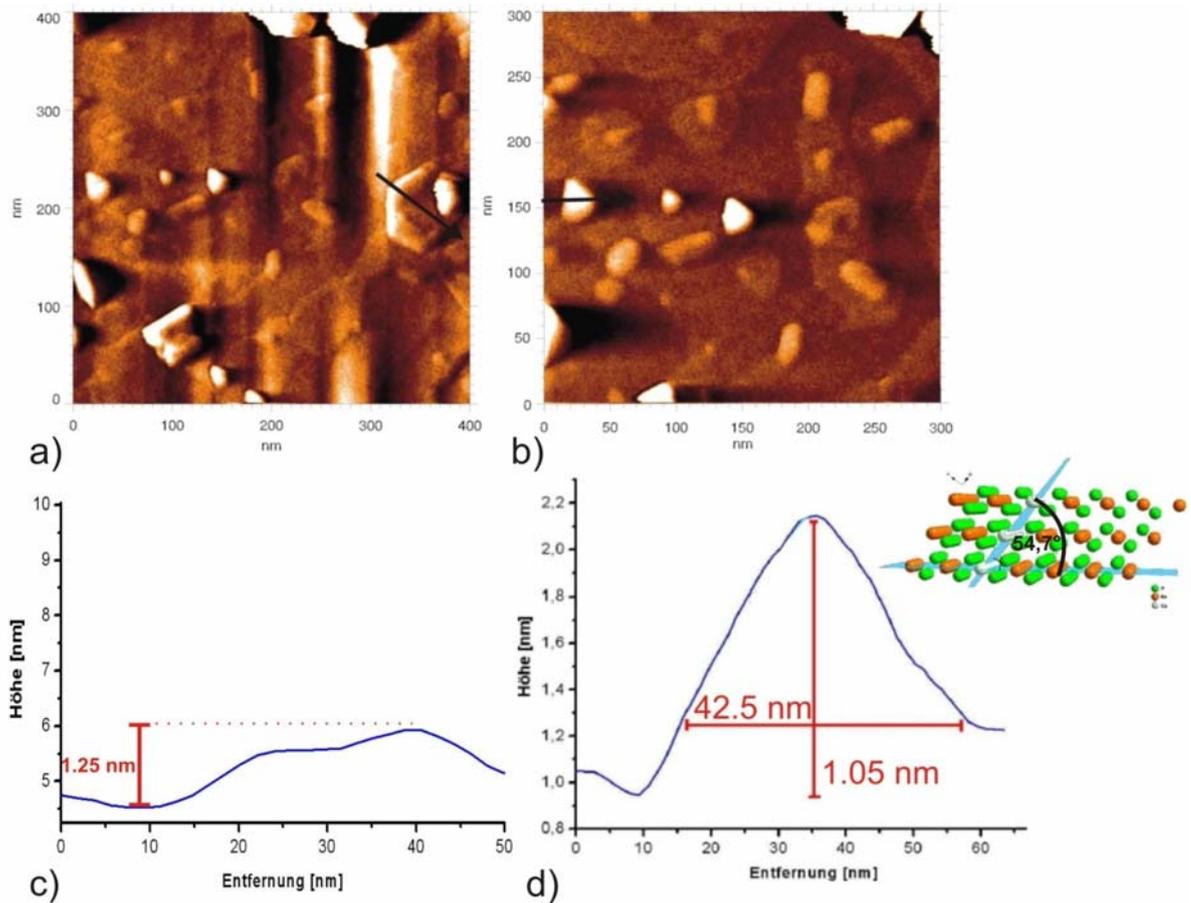


Abb.5.24 Das Wachstum zweidimensionaler, durch Tripelstufen begrenzter, Inseln nach einer Aufdampfung von 16 TL BaF_2 auf $\text{CaF}_2(111)$.

- AFM-Topographiebild ($400 \times 400 \text{ nm}^2$) zeigt eine sechseckig gewachsene BaF_2 -Insel.
- AFM-Aufnahme ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) zeigt vermehrt stengelartige sowie dreieckig gewachsene BaF_2 -Kristallite.
- Ein Querschnitt durch den sechseckigen BaF_2 -Kristallit in Richtung des schwarzen Pfeils.
- Der Profilschnitt eines in b) aufgenommenen spitzenförmigen BaF_2 -Kristalls mit dazugehörigem Strukturmodell durch Überlagerung der ermittelten Strukturen von CaF_2 und BaF_2 nach Leger [Le 68].

Nach Bedampfung mit insgesamt 38 TL lässt sich an einigen Stellen das Zusammenwachsen dieser Inseln zu Schichten beobachten (Abb.5.25).

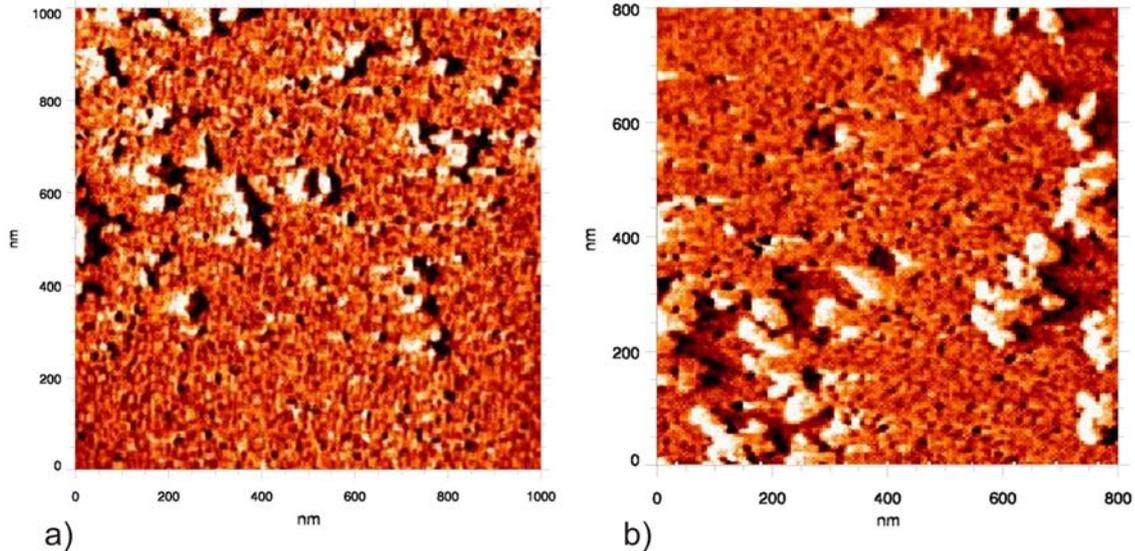


Abb.5.25 Die $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche nach Bedampfung mit 38 TL BaF_2 .

- a) AFM-Topographiebild ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$) zeigt nahezu vollständig zusammengewachsene BaF_2 -Oberflächenschicht.
- b) Vergrößerte Topographieaufnahme ($800 \times 800 \text{ nm}^2$) lässt die Ausbildung von Terrassen deutlicher erkennen.

Bei $S = 30$ und Aufwachsen von insgesamt 121 TL über einen Zeitraum von 95 min. ist neben dem schon für niedrigere Sättigungsverhältnisse beobachteten Wachstum zweidimensionaler Inseln die einsetzende Ausbildung von Wachstumshügeln erkennbar (Abb.5.26). Die Ausbildung von Stufen mit parallel verlaufenden Kanten ist hier bereits weiter fortgeschritten als in den vorherigen Experimenten, jedoch sind auch noch Inseln vorhanden. Die Stufen erzeugen maximale Höhenunterschiede von 3,5 nm.

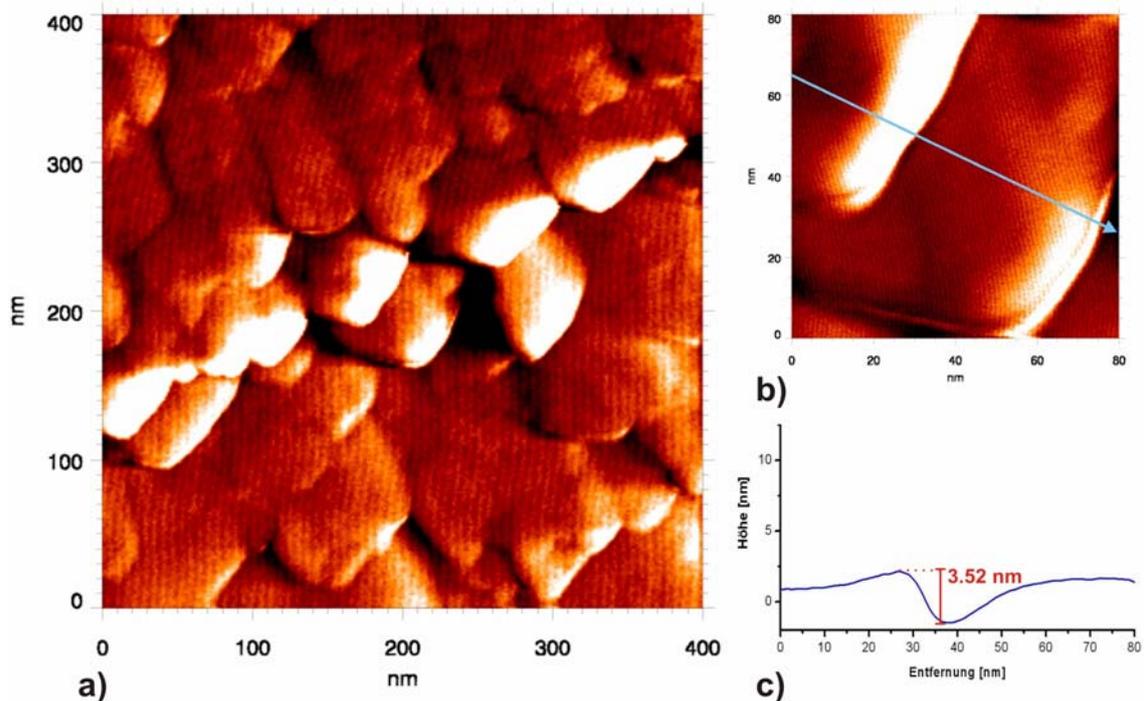


Abb.5.26 Die AFM-Untersuchungen nach einer Bedampfung von CaF₂(111) mit 121 TL BaF₂.
 a) AFM-Topographiebild (400 x 400 nm²) zeigt Ausbildung von Terrassen durch Zusammenwachsen der Inseln.
 b) Vergrößerungsaufnahme (80 x 80 nm²) der auf der Oberfläche gebildeten Terrassen.
 c) Ein Höhenprofil durch die in b) aufgenommenen Terrassen zeigen einen max. Stufenhöhenunterschied von 3.52 nm.

5.4.2 Der Ionenaustausch

Anhand der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Methode ermittelten Dabringhaus und Achtelik für die beiden Systeme BaF₂/CaF₂(111) und CaF₂/BaF₂(111) die Verweilzeiten τ der jeweiligen Gastmoleküle. Ebenso wurde für beide Systeme die Volumendiffusion der Gastionen in den abdampfenden Wirtkristall hinein untersucht. Hieraus konnten weitere kinetische Größen, wie die mittlere Eindringtiefe y , die Verdampfungsgeschwindigkeit ω sowie der Diffusionskoeffizient D abgeleitet werden.

Messungen dieser Art sind bereits von Dabringhaus und Meyer an LiF (100) und CaF₂(111) durchgeführt worden [Dab83 a; Klu 98]. Die Messungen von NaCl (100) und KCl (100) waren aufgrund zu geringer mittlerer Verweilzeiten nicht mehr zugänglich [Dab 92 c]. Die nach Dabringhaus und Wandelt [Dab 03 a] berechnete mittlere Verweilzeit von CaF₂ auf CaF₂(111) bei 1000 K beträgt $\tau_0 = 3,7 \cdot 10^5$ s. Die bis dahin kleinste messbare Verweilzeit von $2 \cdot 10^{-4}$ s konnten Dabringhaus und Schick erstmalig für niedrige Kristalltemperaturen bei günstigem Signal-/ Rauschverhältnis sowie einer geglätteten Kristalloberfläche (niedriger Kondensationskoeffizient α für CaF₂ auf CaF₂(111)) messen.

Abb. 5.27 zeigt die Desorptionstransienten, welche im Verlauf der Bedampfung von BaF₂ auf eine CaF₂(111)-Oberfläche bei $T_{\text{cryst}} = 1153 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 1,34 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ aufgenommen wurden. Durch den schnellen Anstieg der Wirtkomponente nach Freigabe des auf die Oberfläche treffenden Molekularstroms der Gastkomponente ist ein schneller sowie vollständiger Austausch der Kationen zwischen BaF₂-Molekularstrahl und CaF₂-Kristall deutlich zu erkennen (Abb.5.27a). Ein Vergleich der sprunghaften Zunahmen der Desorptionströme der jeweiligen Wirtkomponente mit den stationären Desorptionströmen der Gastkomponenten zeigt, dass dieser Ionenaustausch immer komplett war, d. h. dass direkt nach Freigabe des Molekularstroms auf die Kristalloberfläche alle Ba²⁺-Gastionen gegen die entsprechenden Ca²⁺-Wirtionen ausgetauscht werden (Abb.5.27b). Das bedeutet, dass die Austauschzeiten auch kleiner als die Desorptionszeiten von der Terrasse sind, in diesem Fall $\tau_{\text{ex}} < \tau_{\text{des}}$.

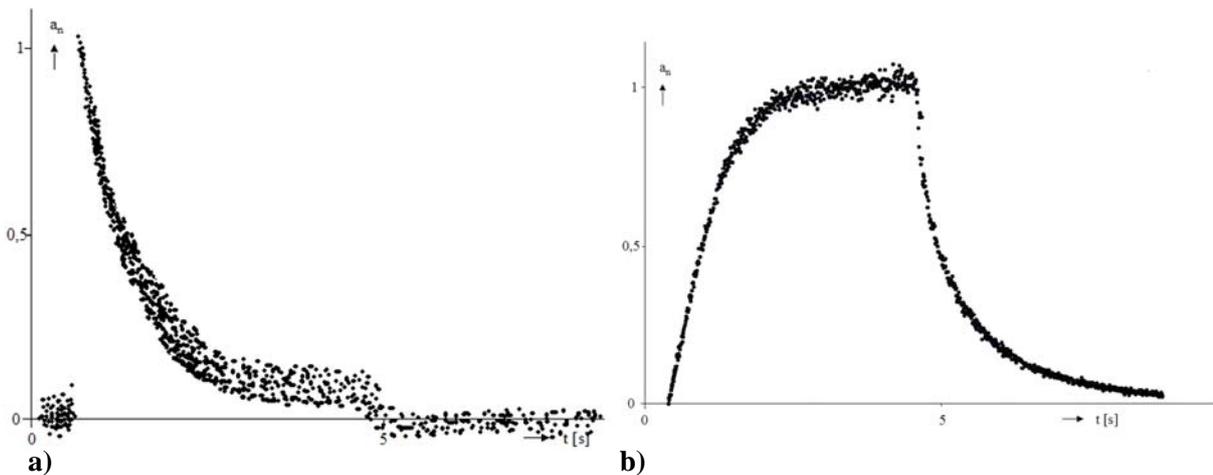


Abb.5.27 Der Ionenaustausch für das System BaF₂/CaF₂(111) bei $T_{\text{cryst}} = 1153 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 1,34 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- a) Die normierte CaF₂-Desorptionstransiente (Wirtkomponente) nach Freigabe des auf die CaF₂(111)-Oberfläche treffenden BaF₂-Molekularstromes.
- b) Der gemessene BaF₂-Pulsverlauf nach Unterbrechung des auf die CaF₂(111)-Oberfläche treffenden BaF₂-Molekularstromes sowie Abzug des Untergrundes und Normierung auf die Werte 0 bis 1 für das Minimum bzw. Maximum.

Aus der Anpassung theoretischer Kurven an die experimentellen Kurvenverläufe lassen sich die Zeitkonstanten τ nach der Formel

$$\tau = \frac{4D}{\omega^2} \quad (5.4)$$

mit D: Diffusionskoeffizient

ω : Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmen.

Abb.5.28 zeigt den Verlauf von BaF₂-Desorptionstransienten nach der Bedampfung bei fünf unterschiedlichen Kristalltemperaturen T_{cryst} . Für die Zeitkonstanten τ wurde dabei eine Abhängigkeit sowohl von der Kristalltemperatur T_{cryst} als auch von der auftreffenden Molekularstromdichte j_{on} gefunden (Abb.5.28). Die Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von j_{on} läßt sich dadurch interpretieren, dass der Kristall nur eine begrenzte Kapazität n_{max} für die eindringenden Gastionen aufweist. Die theoretische Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ von $j_{\text{on}}/n_{\text{max}}$ ist in Abb. 5.28 durch die ausgezogenen Kurven wiedergegeben.

Für jedes ausgetauschte Ba²⁺-Ion wird ein CaF₂-Admolekül auf der Terrasse erzeugt. Von den so erzeugten CaF₂-Admolekülen erreicht der Bruchteil α (α =Kondensationskoeffizient) die Wachstumsstellen, während der Bruchteil $(1 - \alpha)$ desorbiert. Ein errechnetes n_{max} von $2.7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bedeutet, dass maximal 3.0 % der äußersten Oberflächenschicht der Ca²⁺-Ionen durch Ba²⁺-Ionen ersetzt werden können. Daraus folgt, dass die BaF²⁺-Ionen nur in die äußerste Oberflächenschicht eingebaut werden.

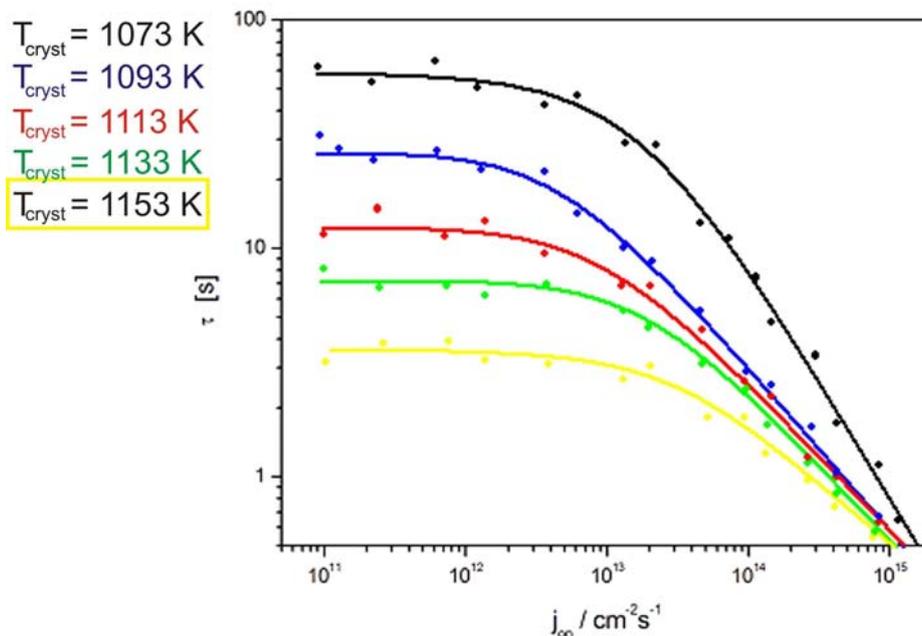


Abb.5.28 Die gemessenen Zeitkonstanten τ für das System BaF₂/CaF₂(111) als Funktion der Molekularstromdichte j_{on} von BaF₂ für verschiedene Temperaturen des CaF₂-Kristalls.

Aus den vermessenen Verweilzeiten τ_0 bei unterschiedlichen Kristalltemperaturen zwischen $T_{\text{cryst}} = 1065 \text{ K} - 1210 \text{ K}$ ergab sich das in Abb.5.29 dargestellte Diagramm.

Für den Fall einer CaF₂-Kristalltemperatur von $T_{\text{cryst}} = 1100 \text{ K}$ beträgt die mittlere Verweilzeit $\tau_0 = 15,65 \text{ s}$. Die CaF₂-Verdampfungsgeschwindigkeit ergibt sich nach der Hertz-Knudsen Gleichung (Gl.2.2) zu $\omega = 1.96 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s}$.

Durch Anwendung von Gleichung 5.4 ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D = 5,65 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die mittleren Eindringtiefen $y = D/\omega$ liegen in dem hier untersuchten Bereich zwischen 10 und 103 Tripellagen, bzw. $9,53 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ und $1,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

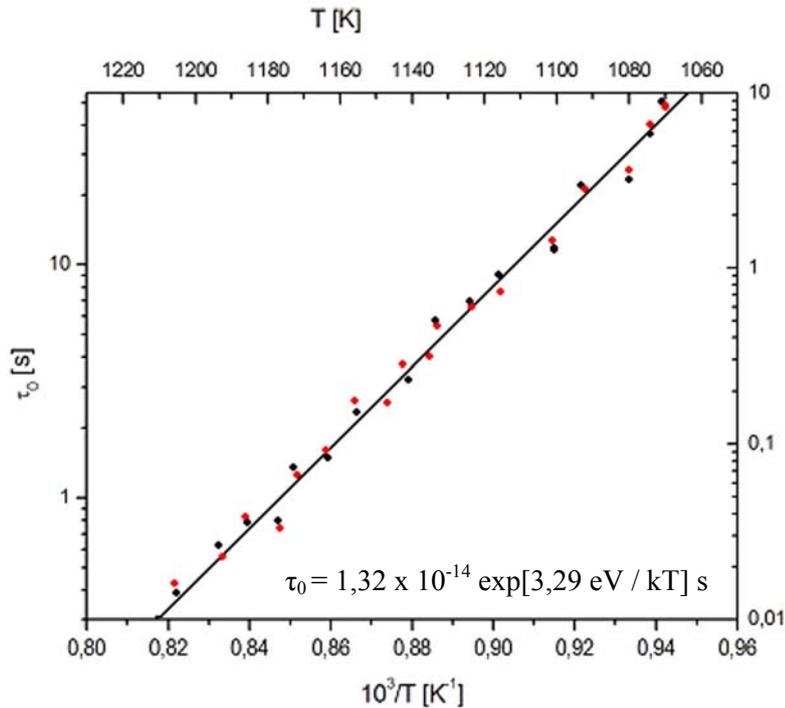


Abb.5.29 Die vermessenen Verweilzeiten τ_0 für die Desorption aus der CaF₂(111)-Oberflächenschicht als Funktion der Kristalltemperatur.

Im Falle des Systems CaF₂/BaF₂(111) konnten bei einer Kristalltemperatur von $T_{\text{cryst}} = 1078 \text{ K}$ und einem Molekularstrom von $j_{\text{on}} = 6,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ die in Abb. 5.30 illustrierten Desorptionstransienten registriert werden. Wie schon im System BaF₂/CaF₂(111) konnte ein schneller sowie vollständiger Austausch zwischen den beiden Kationen Ca²⁺ und Ba²⁺ beobachtet werden.

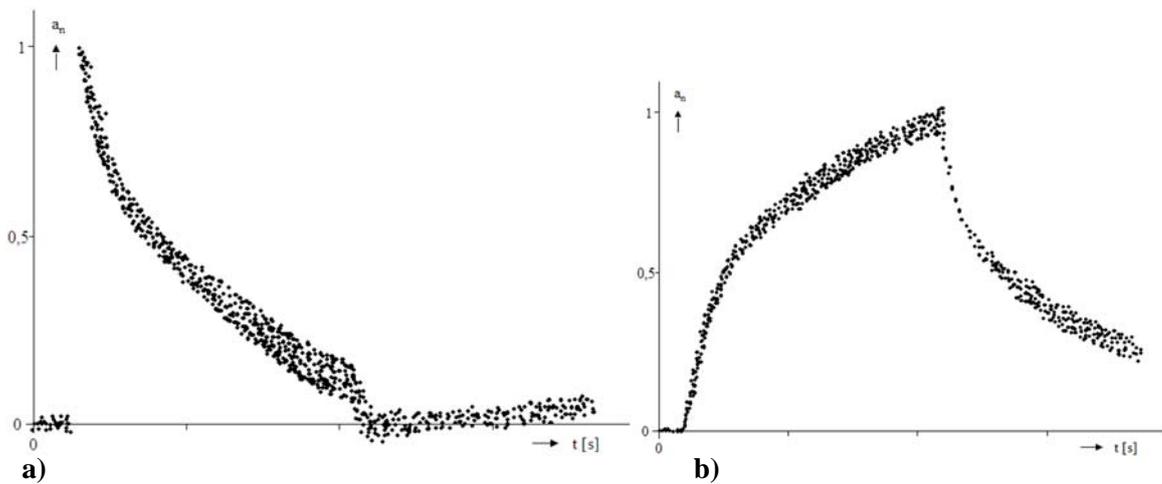


Abb.5.30 Das System CaF₂/BaF₂(111) bei $T_{\text{cryst}} = 1078 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 6.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- Die BaF₂-Desorptionstransiente (Wirtkomponente).
- Der gemessene CaF₂-Pulsverlauf nach Unterbrechung des auf die BaF₂(111)-Oberfläche treffenden CaF₂-Molekularstromes sowie Abzug des Untergrundes und Normierung auf die Werte 0 bis 1 für das Minimum bzw. Maximum.

Die Zeitkonstanten zeigen keine Abhängigkeit von der auftreffenden Molekularstromdichte. Zumindest unter den hier herrschenden Bedingungen ($T_{\text{cryst}} = 1078 \text{ K}$, $j_{\text{on}} = 6.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) stellt der Kristall ein unbegrenztes Reservoir für die eindringenden Gastionen dar.

Im Vergleich zum System BaF₂/CaF₂(111) liegt hier das Ionenradienverhältnis zwischen Gast- und Wirtmolekülen deutlich niedriger. Infolge dessen waren hier sowohl höhere Eindringtiefen y als auch höhere Diffusionskoeffizienten D zu erwarten.

Abb.5.31 zeigt die in einem Temperaturintervall zwischen $T_{\text{cryst}} = 1010\text{--}1120 \text{ K}$ aufgetragenen Verweilzeiten τ_0 . Die daraus ermittelten mittleren Eindringtiefen $y = D/\omega$ liegen zwischen $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm} - 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Im Fall von 1100 K und $\tau_0 = 815 \text{ s}$ beträgt die BaF₂-Verdampfungsgeschwindigkeit $\omega = 1,38 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s}$ und der Diffusionskoeffizient $D = 3,88 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

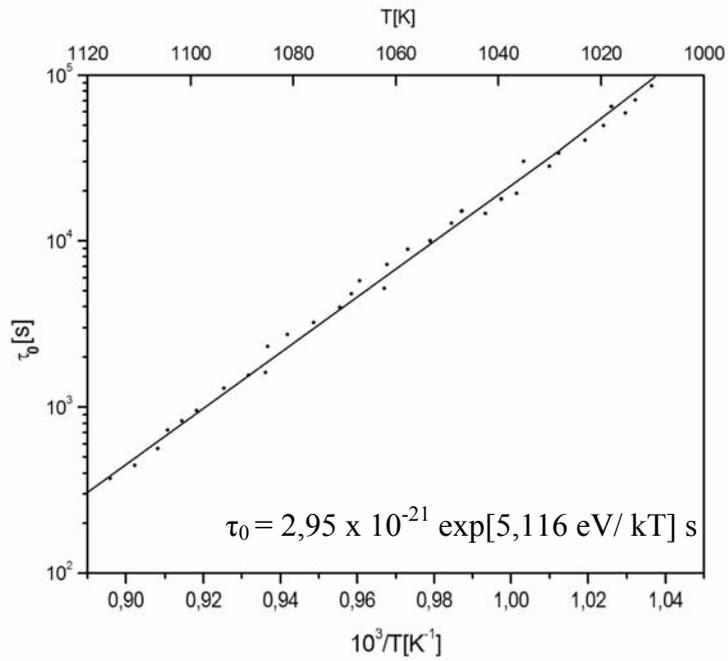


Abb.5.31 Die vermessenen Verweilzeiten τ_0 für die Desorption aus der BaF₂(111)-Oberfläche als Funktion der Kristalltemperatur.

Kapitel 6

Epitaktisches Wachstum auf $\text{MgF}_2(100)$

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer $\text{MgF}_2(100)$ -Kristalloberfläche wurden sowohl nach homoepitaktischem Wachstum als auch nach heteroepitaktischer Beschichtung unter Verwendung der AFM- und MBE-Methode genauer analysiert. In diesem Zusammenhang wurde auch näher auf die Spalttopographie sowie das thermische Diffusionsverhalten von MgF_2 eingegangen.

Die Bedampfung mit MgF_2 sowie im heteroepitaktischen Fall mit BaF_2 wurde dabei bei verschiedenen Kristalltemperaturen betrachtet. Während im homoepitaktischen Fall die thermische Ausbildung bzw. Stabilität definierter Facetten deutlich wird, liegt der Schwerpunkt bei der Bedeckung mit mehreren Monolagen BaF_2 auf der Korrelation zwischen Kristalltemperatur und der BaF_2 -Diffusion in die ersten Schichten des MgF_2 -Kristallgitters.

6.1 Spalt- und Diffusionseigenschaften von $\text{MgF}_2(100)$

Die Präparation der $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche erfolgte durch die Spaltung an Luft. Hierbei wurden Kristallplättchen von 4 mm Dicke, 7 mm Länge und 5 mm Breite abgespalten. Nach der Reinigung mit destilliertem Aceton wurden die Kristalle auf den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Molybdän-Probenrägerplatten befestigt. Im Anschluss erfolgte der Einbau in den Probenhalter der AFM-Apparatur.

Nach dem Transfer in die UHV-Kammer und Evakuierung des Gesamtsystems wurde die $\text{MgF}_2(100)$ Probe für zwei Stunden bei $T_{\text{crist}} = 400$ K getempert. Wie schon im Fall der (111)-Spaltfläche von BaF_2 lassen sich daraufhin die auf Halogenid-Oberflächen charakteristischen Risstopographien in Form "Blitz"-artiger Stufenanordnungen erkennen (Abb.6.1a).

Die maximale Stufenhöhe beträgt 0,46 nm, entsprechend der Länge einer Elementarzelle entlang der [100]-Richtung (Abb.6.1b). Die Richtungen der Spaltspitzen entsprechen der Richtung der Rissausbreitung. Die Werte der Scheitelwinkel dieser Spaltspitzen zwischen 30° und 35° zeigen, dass die Hauptrichtungen der Spaltstufen entlang der [011]- und der [010]-Richtung verlaufen (blaue Linien). Der nach dem Strukturmodell von Vidal-Valat [Vi 75] exakte Winkel zwischen diesen beiden Richtungen beträgt 33° . Abweichungen hiervon können entweder auf ungenaue Winkelvermessungen, oder aber auch auf die Entstehung von Knickfalten in den Stufen während des Spaltprozesses zurückzuführen sein.

Die Übereinstimmung mit dem theoretischen Struktur-Modell von MgF_2 lässt sich anhand von atomar aufgelösten AFM-Bildern (Abb.6.1c) veranschaulichen. Die Linienprofile zeigen zudem mittlere Atomabstände von 0,44 nm, die näherungsweise dem doppelten F-F Abstand in [100]-Richtung entsprechen (Abb.6.1d).

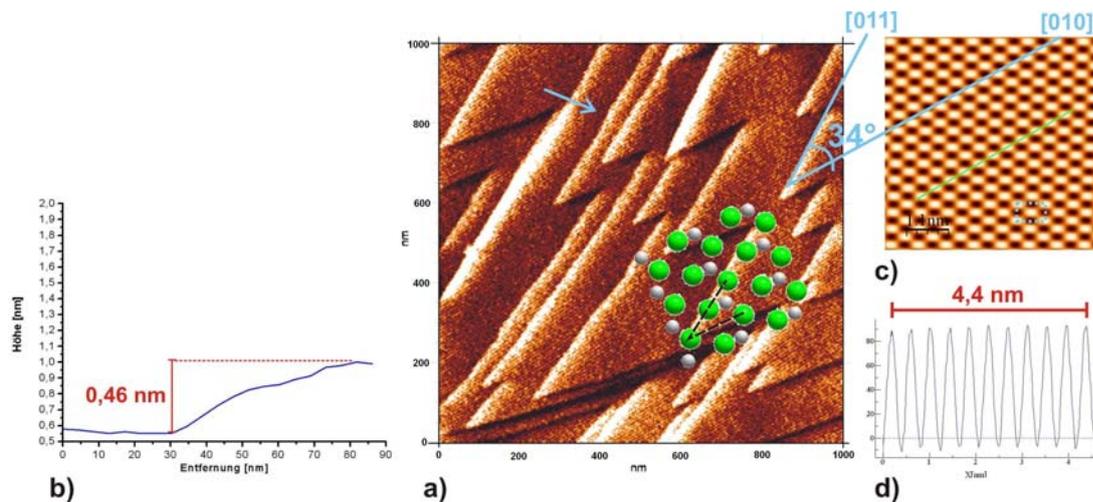


Abb.6.1 Die Spalttopographie der MgF₂(100)-Oberfläche nach Transfer in das UHV-System und Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 400$ K.

- AFM-Bild ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$) zeigt charakteristische „Blitz“-förmige Stufenanordnung mit Verlauf in [011]- und [010]-Richtung in Übereinstimmung mit dem theoretischen Strukturmodell nach Vidal-Valat [Vi 75].
- Die maximal vermessenen Stufenhöhen entsprechen einer Elementarzelleinheit in Richtung [100].
- Hoch aufgelöstes AFM-Bild in Übereinstimmung mit den Stufenrichtungen.
- Das Linienprofil entlang der markierten Linie in c) gibt Ionenabstände von 4.4 \AA wieder.

Im Gegensatz zur BaF₂(111)-Spaltoberfläche zeigen Temperserien mit MgF₂(100) schon ab einer Kristalltemperatur von $T_{\text{cryst}} = 775$ K nach 2 Stunden eine geringere thermische Stabilität als die BaF₂(111)-Spaltoberfläche.

Nahezu alle Stufenhöhen haben sich auf durchschnittlich $0,88 \text{ nm} (\pm 0,17 \text{ nm})$ verdoppelt, wodurch es an manchen Stellen zu einem Zusammenwachsen aneinanderliegender Stufen kommt (step-bunching).

Die für Halogenid-Oberflächen typische Spalttopographie beginnt sich somit nach und nach aufzulösen (Abb.6.2a). Um einen besseren Eindruck der unterschiedlichen Stufenverhältnisse auf der entstandenen Oberfläche zu vermitteln, zeigt das ausgewählte Höhenprofil in Abb.6.2b eine massiv gestauchte x-Achse. Aufgrund dieser stark sensiblen Darstellung erscheinen die auf diese Weise registrierten Stufen anstelle von Plateaus in Form von Peaks.

Der Temperatureinfluss spiegelt sich darüber hinaus auch in der Kristallstruktur wieder. Hoch aufgelöste AFM-Bilder zeigen neben einer weitaus schlechteren Auflösung auch vermehrt Bereiche mit Fehlstellen und strukturellen Defekten. Die vermessenen periodischen Abstände reichen nun von $0,4 \text{ nm}$ bis $0,65 \text{ nm}$ (Abb.6.2 c, d).

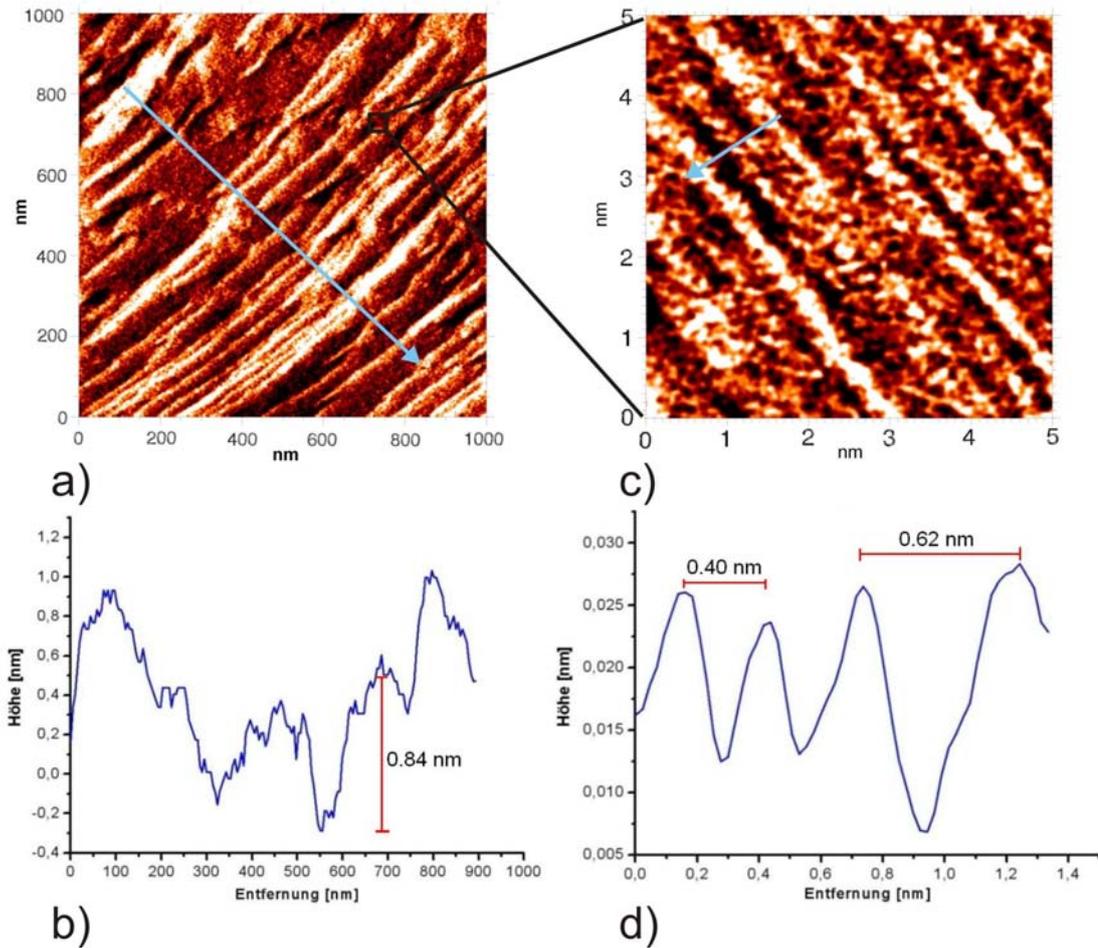


Abb.6.2 Die MgF₂(100)-Oberfläche nach Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 775$ K.

- Durch das Tempern hervorgerufene Verschmelzung aufeinander treffender Spaltstufen mit der Folge eines zunehmenden Höhenunterschieds auf annähernd das Doppelte (Stepp-bunching).
- Das Beispiel eines vermessenen Linienprofils aus a).
- Die Aufnahme der (100)-Oberflächenstruktur zeigt erste Bereiche an Defekten.
- Das in c) ausgewertete Linienprofil zeigt zunehmende Abweichungen in den Abständen.

Nach weiterer Temperaturerhöhung für 2 Stunden auf $T_{\text{cryst}} = 875$ K lassen sich auf den aufgenommenen AFM-Bildern keine weiteren Spaltspitzen mehr erkennen (Abb.6.3a). Während des Heizvorganges kam es, infolge einer deutlichen Zunahme aller Stufenhöhen auf der Oberfläche zu einer vollständigen Verschmelzung der Stufen.

Die maximalen Stufenhöhen betragen nun mit durchschnittlich 1,12 nm (± 0.23 nm) annähernd das Dreifache einer Elementarzellenlänge in [100]-Richtung (Abb.6.3b). Darüber hinaus zeigen atomar aufgelöste AFM-Bilder zunehmende Unregelmäßigkeiten innerhalb der Kristallstruktur.

Neben einem zunehmenden Anstieg an den zuvor schon beobachteten Strukturdefekten des Kristallgitters machen sich verstärkt auch amorphe Bereiche bemerkbar (Abb.6.3c). Die vermessenen Ionenabstände betragen 0.47 nm bis hin zu 0.85 nm (Abb.6.3d). Aufgrund dieser gewonnenen Ergebnisse wurden die nachfolgenden Bedampfungsexperimente bei einer maximalen Substrattemperatur von $T_{\text{cryst}} = 700 \text{ K}$ durchgeführt.

Die Oberflächentemperatur einer $\text{MgF}_2(100)$ -Spaltfläche, die einerseits die höchste Mobilität für die aufgedampften Moleküle gewährleistet, andererseits aber Eigendiffusions-Prozesse weitgehend unterdrückt, liegt somit deutlich unterhalb der entsprechenden Temperatur von $\text{BaF}_2(111)$.

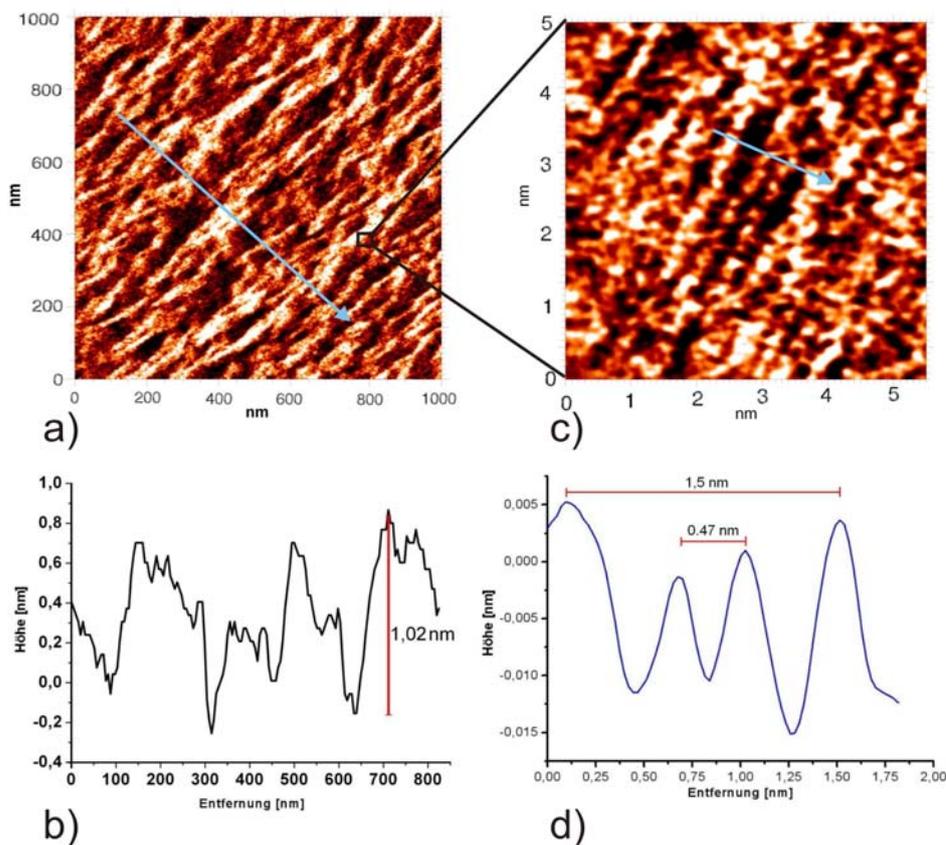


Abb.6.3 Die $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 875 \text{ K}$.

- Die Oberflächentopographie weist keinerlei charakteristische Spaltspitzen mehr auf.
- Das vermessene Höhenprofil verdeutlicht ein weiter zunehmendes Wachstum der mittleren Stufenhöhen.
- Die Kristallstruktur zeigt neben Defektstrukturen nun auch über weite Bereiche erste Amorphisierungen auf.
- Die entlang der blauen Pfeilrichtung in c) gemessenen Abstände lassen noch auf eine Nahordnung schließen.

6.2 MgF₂(100) - Oberflächenstruktur nach homoepitaktischem Wachstum

Für die Untersuchung des Wachstumsverhaltens auf einer MgF₂(100)-Oberfläche wurde zunächst die Deposition mehrerer Monolagen MgF₂ angesetzt. Hierzu wurde eine entsprechende MgF₂(100)-Kristallprobe nach dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen mechanischen Verfahren präpariert und nach dem Transfer in das UHV-System für zwei Stunden bei $T_{\text{crist}} = 400$ K geheizt. Aufgrund des im vorherigen Abschnitts ermittelten thermischen Oberflächenverhaltens wurden die für die Bedampfung akzeptablen Versuchsbedingungen auf eine Kristalltemperatur von $T_{\text{crist}} = 700$ K sowie einen Molekularstrom von $j_{\text{on}} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ festgelegt. Die Auftragung führte zu einer vollständigen Bedeckung der charakteristischen Spalttopographie der MgF₂(100)-Oberfläche durch kleine, kristalline Objekte (Abb.6.4).

Alle Kristallite weisen eine dreieckige Form auf und weisen mit ihren Spitzen in die [101]-Richtung. Sie erstrecken sich bis zu einer maximalen Länge von 15 nm und besitzen mittlere Höhen von 0,47 ($\pm 0,02$) nm (Abb.6.4d).

Durch die Vermessung der Neigungswinkel zwischen Oberfläche und Cluster lässt sich auf die Existenz von {110}-Facetten schließen. Anhand von 50 vermessenen Neigungswinkeln aus unterschiedlichen AFM-Aufnahmen, welche über die gesamte Kristalloberfläche hinweg aufgenommen wurden, konnten überwiegend Winkelwerte zwischen 43° und 48° ermittelt werden (Abb.6.5). Ein berechneter Mittelwert von 46,4° ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Neigungswinkel zwischen der {110}- Facette und der (100)-Oberfläche, der nach dem Strukturmodell von Vidal-Valat bei 45° liegt [Vi 75].

Im Vergleich zur MgF₂(100)-Spaltfläche zeigt die Ausbildung von {110}-Facetten die weitaus höhere thermische Stabilität der MgF₂(110)-Oberfläche im Einklang mit seiner nicht-polaren Oberfläche und seiner sehr guten Spaltqualität senkrecht zur [110]-Richtung.

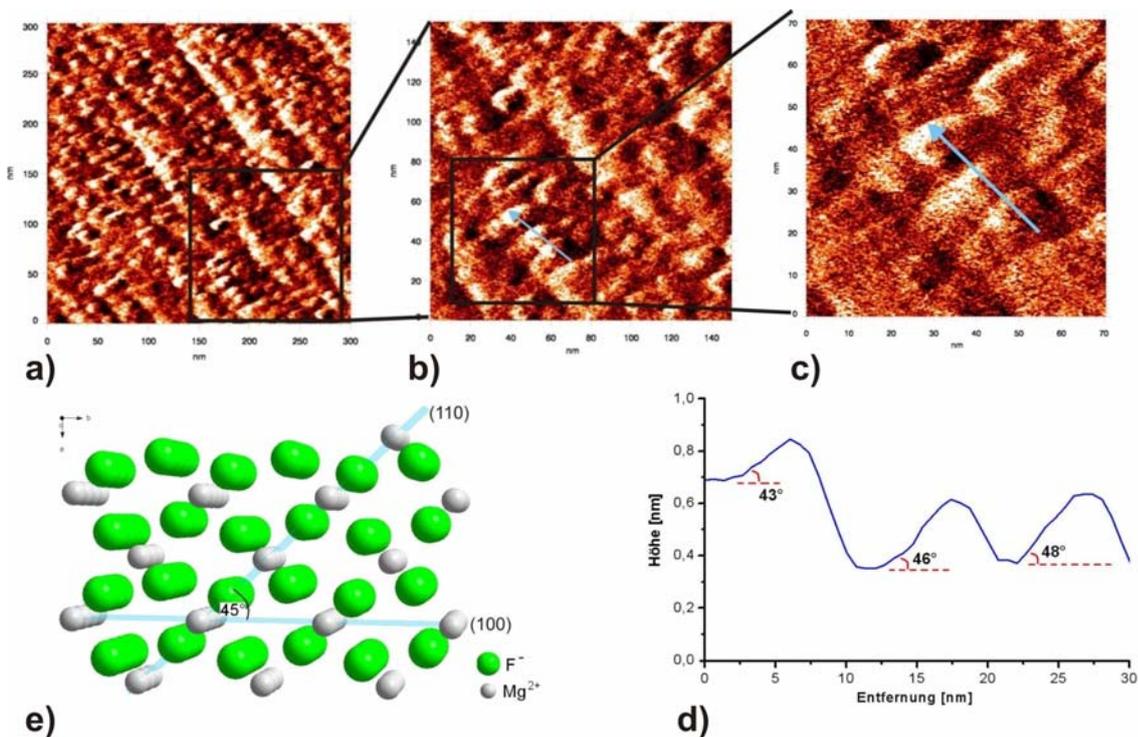


Abb.6.4 Die MgF₂(100)-Oberfläche nach Wachstum von MgF₂ bei $T_{cryst} = 700\text{ K}$ und $j_{on} = 8,1 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$.

- Das AFM-Topographiebild ($300 \times 300\text{ nm}^2$) zeigt die vollständig bedeckte MgF₂(100)-Oberfläche.
- In der Vergrößerung auf $150\text{ nm}^2 \times 150\text{ nm}^2$ lassen sich zahlreiche Kristallite erkennen.
- Eine auf $70 \times 70\text{ nm}^2$ vergrößerte AFM-Aufnahme zeigt Form und Gestalt der aufgewachsenen Kristallite.
- Das Beispiel einer Vermessung von Neigungswinkeln aufgewachsener Kristallite entlang des blauen Pfeils in Abb.c).
- Die Winkel zwischen den (100)- und (110)-Flächen sind im Einklang mit dem gezeigten Strukturmodell nach Vidal-Valat [Vi 75].

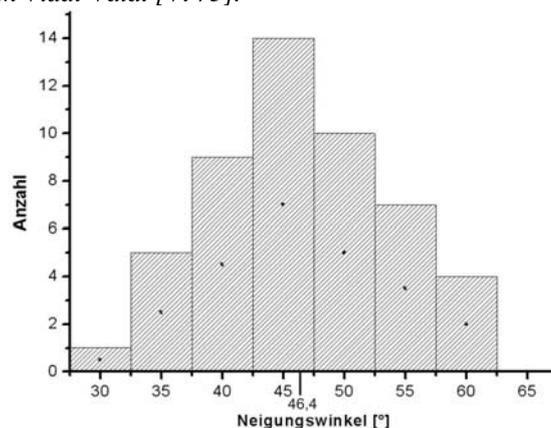


Abb.6.5 Die Auftragung der gemessenen Facettenwinkel (Histogramm) aus insgesamt 50 Höhenprofilen an unterschiedlichen Stellen auf der Kristalloberfläche.

Die Linienprofile atomar aufgelöster AFM-Bilder geben zudem auch die Periodizitäten innerhalb einer (110)-Fläche wieder (Abb.6.6). Hierin lassen sich auch die dazwischen befindlichen Ionen unterhalb der äußersten Oberflächenschicht erahnen.

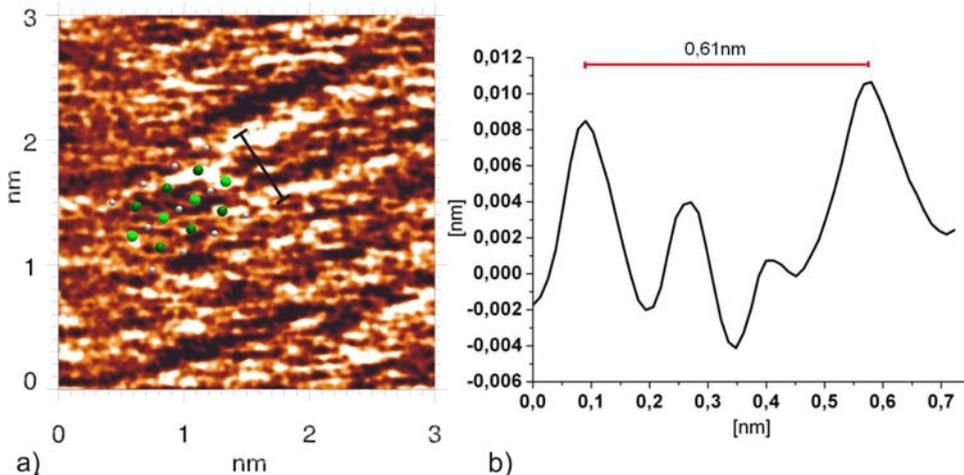


Abb.6.6 Die ionische Strukturordnung der aufgewachsenen Moleküle.

- Hoch aufgelöstes Strukturbild einer (110)-Facette im Vergleich mit theoretischem Strukturmodell einer MgF₂(110)-Oberfläche.
- Das Linienprofil entlang der schwarzen Markierung in a).

Das Tempern der Probe für zwei Stunden bei $T_{\text{crist}} = 920 \text{ K}$ bewirkte ein Wachstum der auf der Oberflächen entstandenen Kristallite. Bei nahezu allen Kristalliten kam es zu einer Vergrößerung sowohl in lateraler Ausdehnung als auch in der Höhe (Abb.6.7). In einigen Fällen dehnten sich die Kristallite bis auf das Vierfache aus. In allen beobachteten Kristalliten blieben die gebildeten {110}-Facetten erhalten. Des Weiteren konnte durch ein weiteres Vermessen der Neigungswinkel zwischen Oberfläche und Kristalliten eine signifikante Ausprägung der vorhandenen Facetten mit dem theoretischen Winkelwert von 45° beobachtet werden. Das Histogramm in Abb. 6.8 gibt die Häufigkeitsverteilung von 50 vermessenen Winkelwerten an unterschiedlichen Stellen, die über die gesamte Oberfläche aufgenommen wurden, wieder. Im Vergleich zu den vermessenen Neigungswinkeln unmittelbar nach Bedampfung lässt sich eine deutliche Zunahme an 45° -Winkeln beobachten (Abb.6.8). Der errechnete Mittelwert von $45,9^\circ$ liegt nun noch näher am theoretischen MgF₂-Strukturmodell nach Vidal-Valat [Vi 75]. Bezüglich der Kristallstruktur einer {110}-Facette lässt sich in hoch aufgelösten AFM-Bildern zwar noch die Periodizität erkennen, jedoch treten erste Gitterfehler wie Verzerrungen und Fehlstellen auf (Fig.6.7c). Dieser Effekt zeigt den Beginn der thermischen Instabilität der beobachteten Facetten bei $T_{\text{crist}} = 920 \text{ K}$. Der Wert liegt damit 220 K über der Temperatur für die beginnende Oberflächendiffusion auf der untersuchten MgF₂(100)-Spaltoberfläche und belegt damit die weitaus höhere thermische Oberflächenstabilität der (110)-Fläche. Dies kommt ebenso in der Spaltqualität der beiden Oberflächen zum Ausdruck.

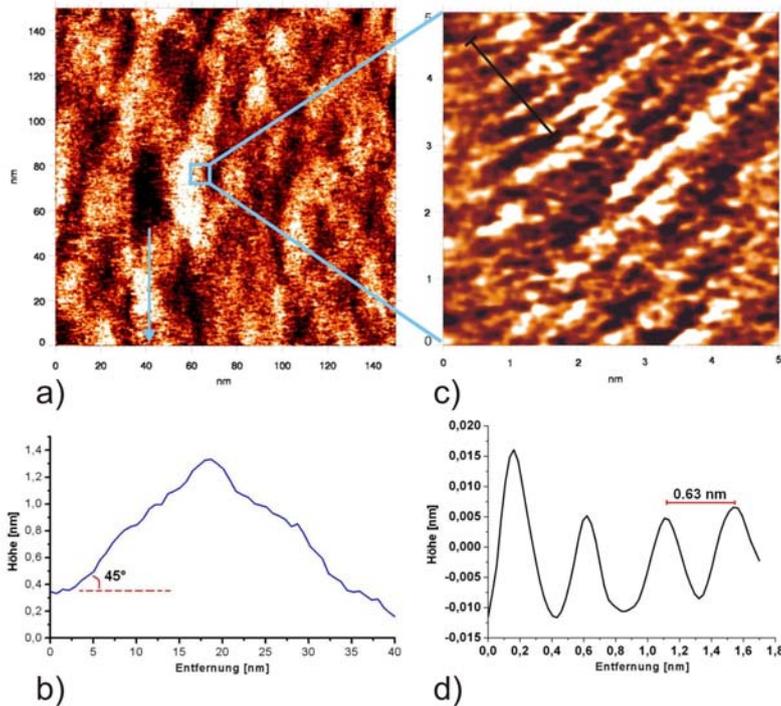


Abb.6.7 Das Wachstum der aufgedampften Kristallite nach Tempern für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 920$ K.

- a) Das AFM-Topographiebild ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) zeigt stark vergrößerte Kristallite.
- b) Der Profilschnitt eines gewachsenen Kristallits entlang blauem Pfeil in a). Neigungswinkel von 45° bleibt erhalten.
- c) Atomar aufgelöstes AFM-Bild ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) zeigt Verzerrungen und Fehlstellen innerhalb der $\{110\}$ -Facettenstruktur.
- d) Die Abstände entlang der in Abb. c) schwarz markierten Linie zeigen eine nach wie vor existierende periodische Ionenanordnung

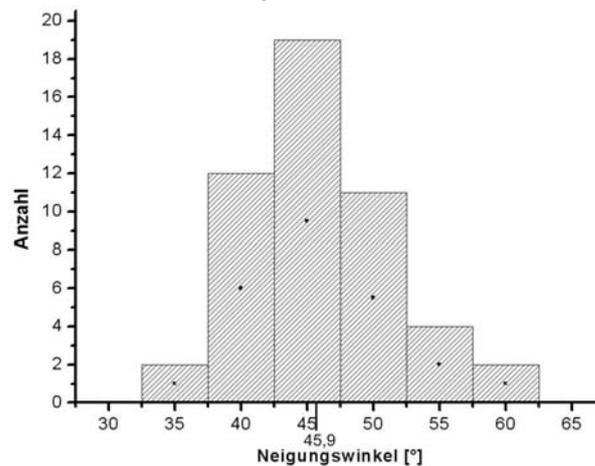


Abb.6.8 Winkel-Verteilungshistogramm nach Auswertung 50 vermessener Höhenprofile an unterschiedlichen Kristallitpositionen. Im Vergleich zu Abb.6.5 lässt sich eine Fokussierung auf den theoretische Erwartungswert für den $\{110\}$ -Facettenwinkel von 45° erkennen.

6.3 BaF₂ auf MgF₂(100)

Am Beispiel der Aufdampfung mehrerer Monolagen BaF₂ auf eine MgF₂(100)-Oberfläche soll der Einfluss der Kristalltemperatur auf den Diffusionsgrad innerhalb der ersten Schichten des MgF₂-Kristallgitters verdeutlicht werden. Hierbei wird innerhalb des gewählten Temperaturintervalls zwischen $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K} - 1275 \text{ K}$ geprüft, ob es zu einer Bildung von BaMgF₄-Mischkristallen kommt. Anhand der durch Fourier-Filterung analysierten, atomar aufgelösten AFM-Bilder, sollen nach jedem Heizschritt die Strukturinformationen auf der Oberfläche gewonnen werden. Darüber hinaus dienen Power-Spektren sowie Paarabstands-Analysen dazu, weitere aussagekräftige Informationen über die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche zu erzielen.

6.3.1 MgF₂(100)-Oberflächenstruktur nach Wachstum von BaF₂

Eine MgF₂(100)-Probe, welche aus der in Abschnitt 6.1 beschriebenen mechanischen Präparation hervorging, wurde wie bereits im homoepitaktischen Fall zunächst für zwei Stunden bei $T_{\text{cryst}} = 400 \text{ K}$ geheizt. Im Verlauf der anschließenden Auftragung von BaF₂ lag die auf der Substratoberfläche herrschende Temperatur konstant bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$. Die bei einem gleichbleibenden BaF₂-Molekularstrom von $j_{\text{on}} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bedampfte Oberfläche zeigt eine vollständige Bedeckung aus kristallinen BaF₂-Partikeln. AFM-Aufnahmen lassen daher keine Spaltstrukturen der MgF₂(100)-Oberfläche mehr erkennen (Abb.6.9a). Die an der Oberfläche aufgewachsenen Einheiten bestehen sowohl aus großflächigen, flachen Gebieten, als auch aus kleinen spitzenförmigen Kristalliten. Unter einem Winkel von $35,3^\circ$ besitzen diese glatt abfallenden Kristallfacetten.

Aufgrund des endlichen Cantileverradius erscheinen die Kanten in den Linienprofilen stark abgerundet. Anhand von vergrößerten Aufnahmen lässt sich aber erkennen, dass die an der Oberfläche gebildeten Kristallite mit ihren Spitzen entlang der [100]-Richtung ausgerichtet sind (Abb.6.9b). Im Gegensatz zum homoepitaktischem MgF₂-Wachstum resultieren hier durchschnittliche Kristallhöhen von $4,73 (\pm 1,3) \text{ nm}$ verbunden mit einem deutlich größeren Anstieg der Oberflächenrauigkeit. Zudem besitzen die Kristallite bei einem mittleren Durchmesser von $41,2 (\pm 6,1) \text{ nm}$ auch eine weitaus größere Ausdehnung. Die molekulare Anordnung innerhalb der Kristallite konnte durch die Bearbeitung zahlreicher AFM-Vergrößerungsaufnahmen mittels Fourier-Filterung entsprechend verdeutlicht werden (Abb.6.9 c, d). Allesamt zeigen interatomare Abstände von durchschnittlich $0,27 (\pm 0,03) \text{ nm}$ und liegen damit im Bereich des Ba-F-Abstandes, welcher aus theoretischen Berechnungen hervorgeht [Le 68] (Abb.6.9e). Darüber hinaus spiegeln sie ebenso wie zahlreiche Power-Spektren eine tetragonale Symmetrie der Kristalloberfläche wieder. Es ist somit anzunehmen, dass es aufgrund des niedrigen Bedeckungsgrades zu einer Anpassung der kristallographischen Orientierung zwischen Bedampfungsmittel und Substratoberfläche kam. Obwohl die (111)-Fläche im Falle von BaF₂ die thermisch stabilste Form darstellt, kam es somit zur Ausbildung der thermodynamisch instabileren (100)-Facetten.

Im Vergleich dazu lassen sich durch AFM-Aufnahmen innerhalb der großflächigen Bereiche keinerlei strukturellen Merkmale erkennen.

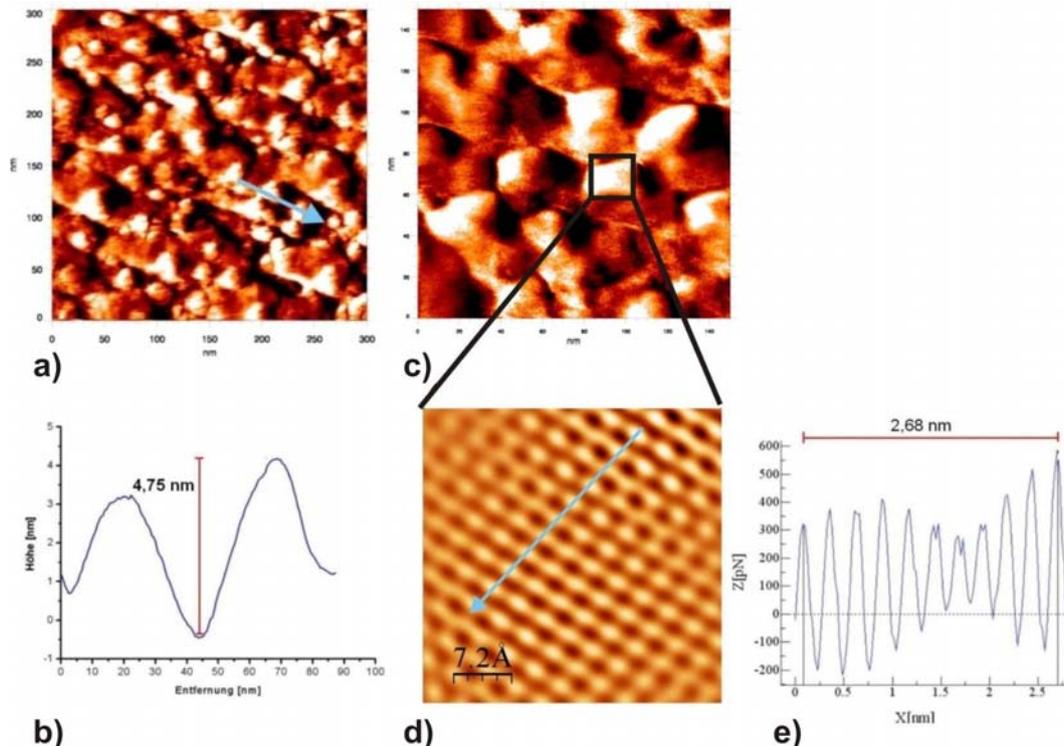


Abb.6.9 Die Topographie sowie Struktur auf einer MgF₂(100)-Oberfläche nach Auftragung von BaF₂ bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- AFM-Übersichtsbild ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) der bedampften Oberfläche.
- Ein in a) vermessenes Linienprofil entlang blauer Pfeilmarkierung.
- Die Vergrößerung der Kristallite ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) zeigt die dreieckige Form mit Spitzenorientierung in $[100]$ -Richtung.
- Eine durch Fourier-Filterung erzielte Strukturauflösung der Kristallit-Facette deutet auf eine rechteckige Ionenanordnung hin. Die vermessenen Abstände entlang des in d) eingezeichneten Pfeils liegen im Mittel bei $0,26 \text{ nm}$ im Einklang mit dem Ba-F-Abstand nach Leger [Le 68].
- Abstandsvermessung am Linienprofil entlang des in d) markierten Pfeils.

6.3.2 Kristallwachstum durch Tempern

Nach der Bedampfung mit BaF₂, wurde die MgF₂(100)-Probe einem vierstufigen Tempervverfahren unterzogen. Für jeweils zwei Stunden wurde die Probe einer Temperatur im Bereich zwischen $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$ – 1275 K ausgesetzt. Die in Abb.6.10 illustrierten AFM-Aufnahmen geben die Entwicklung des topographischen Zustandes der bedampften Oberfläche nach den einzelnen Temperschritten wieder. Dabei kommt es zunächst nach zweistündiger Temperaturerbehandlung bei $T_{\text{cryst}} = 875 \text{ K}$ über die gesamte Oberfläche zu einer Zunahme der zuvor gebildeten Kristallite.

Auf den zuvor vorhandenen großen, flachen und zugleich amorphen Bereichen lassen sich nun dreieckige Kristallite beobachten (Abb.6.10).

Die einzelnen Kristallite besitzen nun eine durchschnittliche Höhe von 6,2 (\pm 1,5) nm sowie eine mittlere Lateralausdehnung von 39,8 (\pm 5,4) nm.

Unter Beibehaltung der Struktur sind alle Facetten weiterhin mit einem Winkel von 35° gegen die Oberfläche geneigt. Im Verlauf weiterer Temperaturerhöhung macht sich ein Rückgang der zuvor ausgebildeten Kristallite bemerkbar. Neben wenigen in ihren Höhen größer gewordenen Kristalliten lassen sich zunehmend Bereiche beobachten, die auf eine Diffusion in das MgF₂-Kristallgitter hindeuten. Erste Diffusionserscheinungen machen sich in einer merklichen Abnahme der mittleren Kristallithöhe bei $T_{\text{cryst}} = 1078$ K von 7,8 (\pm 2,2) nm auf 4,2 (\pm 1,2) nm bemerkbar. Bei der vorgegebenen End-Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 1275$ K lassen sich schließlich keine kristallinen BaF₂-Partikel mehr beobachten. Zudem erscheint die Oberfläche mit mittleren Höhen von nur noch 2,5 (\pm 1,2) nm weiter abgeflacht zu sein.

Die Objekte besitzen dabei weder Form noch Struktur. Atomar aufgelöste AFM-Bilder können ebenso wie Power-Spektren keine Periodizität wiedergeben (Abb.6.11g, h). Wie bereits in Abschnitt 5.1 gesehen weist die BaF₂(111)-Fläche in Folge der einsetzenden thermischen Instabilität bei $T_{\text{cryst}} = 900$ K erste Anzeichen einer Amorphisierung auf. Die vorliegenden Ergebnisse lassen zudem keine Rückschlüsse auf eine ablaufende Mischkristallbildung zu. Die Häufigkeit an vermessenen Bindungsabständen in dem signifikanten Bereich von 0,4 nm war zu gering, um die Existenz der Mischkomponente BaMgF₄ nachzuweisen.

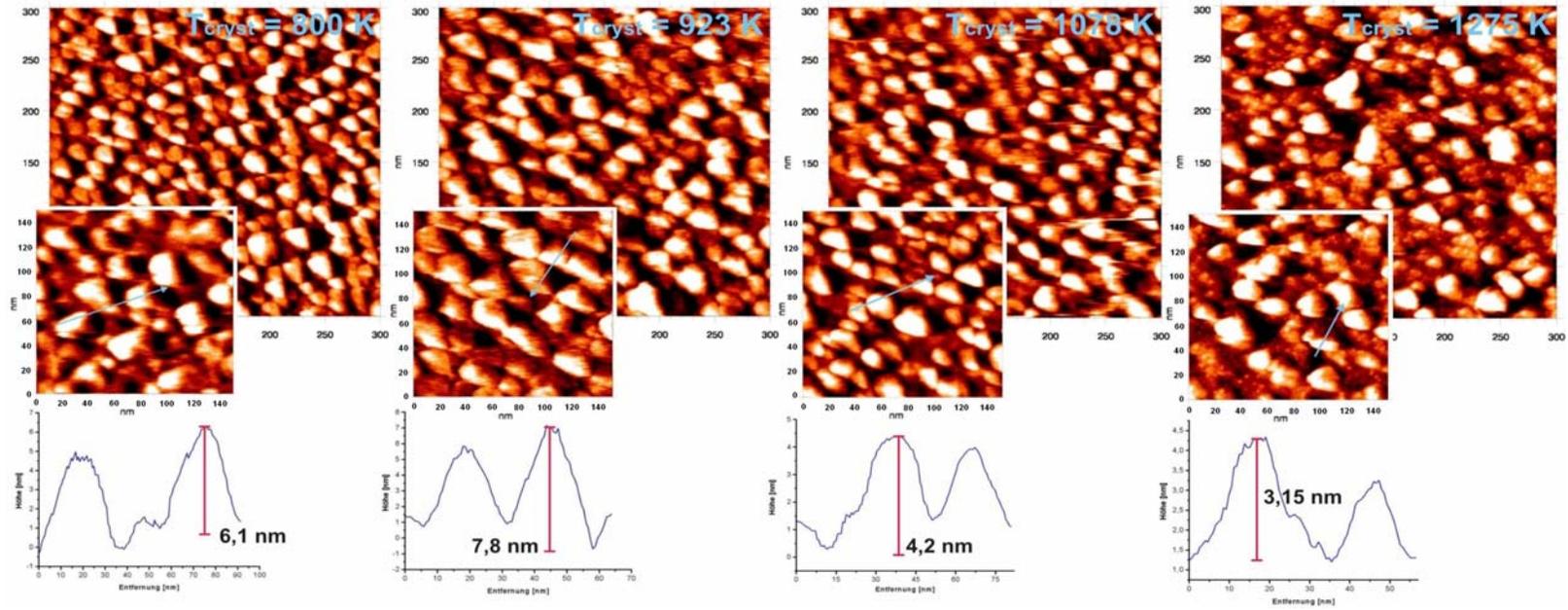


Abb. 6.10 Serie von AFM-Aufnahmen der mit BaF_2 bedampften $MgF_2(100)$ -Oberfläche nach unterschiedlicher Temperbehandlung für jeweils 2h .

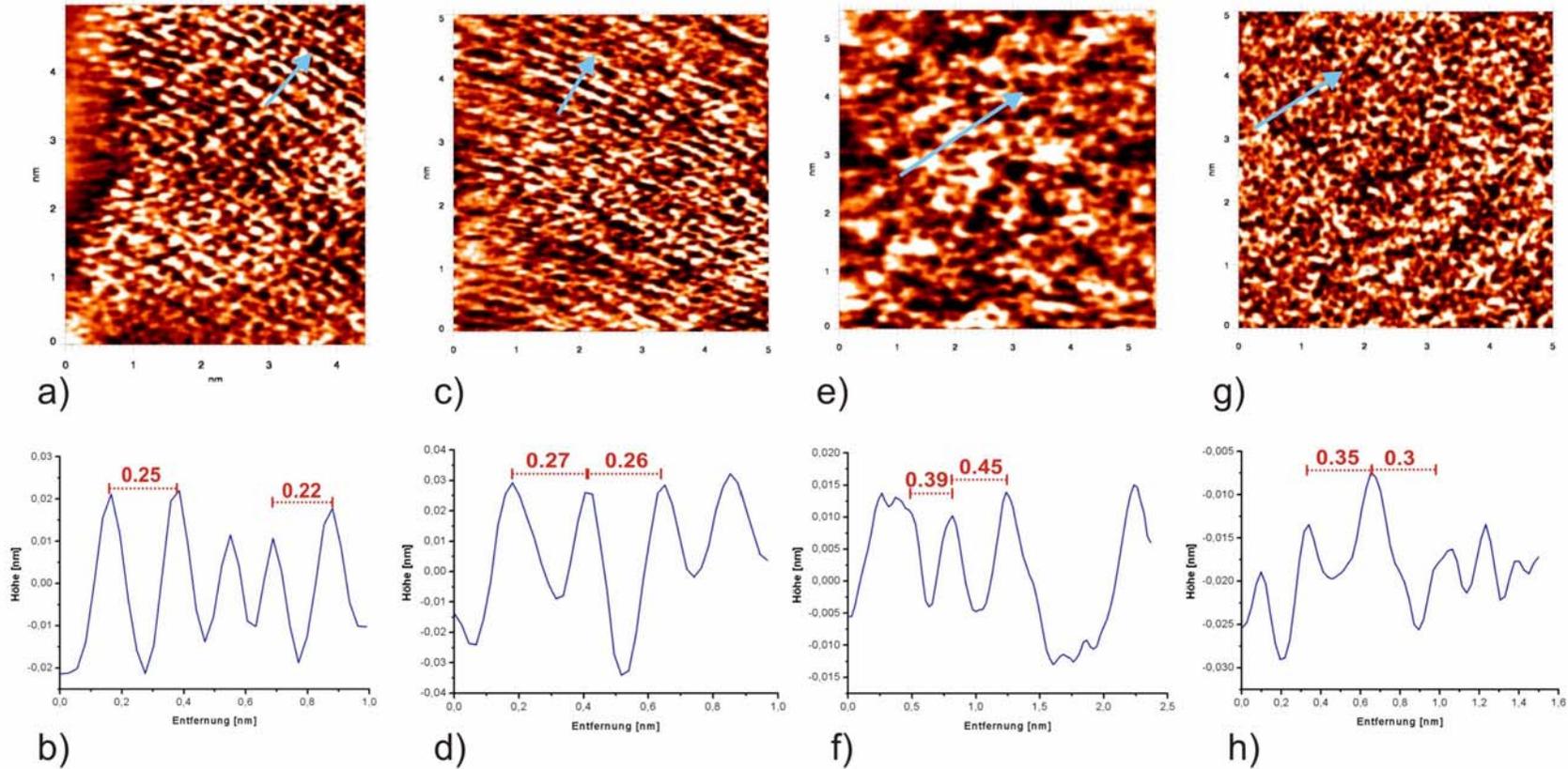


Abb. 6.11 Serie hoch aufgelöster AFM-Strukturbilder, der mit BaF_2 bedampften $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche nach unterschiedlicher Temperbehandlung für jeweils 2h mit vermessenen Linienprofilen.

- a) Strukturbild ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) eines bei $T_{\text{cryst}} = 800 \text{ K}$ gewachsenen Kristallits.
 b) Linienprofil entlang blauer Pfeilmarkierung in a) zeigt bestehende Periodizität.
 c) Strukturbild ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) eines bei $T_{\text{cryst}} = 923 \text{ K}$ gewachsenen Kristallits.
 d) Vermessenes Linienprofil aus c) zeigt zunehmende Unregelmäßigkeiten.
 e) Strukturbild ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) eines bei $T_{\text{cryst}} = 1078 \text{ K}$ gewachsenen Kristallits.
 f) Entlang des blauen Pfeils in e) aufgenommenes Linienprofil zeigt erste Amorphisierungen.
 g) Strukturbild ($5 \times 5 \text{ nm}^2$) eines bei $T_{\text{cryst}} = 1275 \text{ K}$ gewachsenen Kristallits.
 h) Aus dem an g) vermessenen Linienprofil lässt sich keine periodische Anordnung der Ionen ableiten.

Kapitel 7

Untersuchungen auf der $\text{MgF}_2(111)$ - Kristalloberfläche

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der Entwicklung einer geeigneten Probenpräparation der schlecht spaltbaren $\text{MgF}_2(111)$ -Kristalloberfläche. Hierbei wird unter anderem versucht eine allgemeine Methode zu finden, mit der eine möglichst flache Kristalloberfläche erzeugt werden kann. Eine auf diese Weise hergestellte Oberflächenschicht bietet die Möglichkeit, für nachfolgende Bedampfungsexperimente als Substrat zu fungieren. Gleichzeitig können in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur die idealen Oberflächenbedingungen für das Wachstum auftreffender Moleküle ermittelt werden. Die dafür notwendige Temperatur sollte dabei einerseits niedrig genug sein, um keine frühzeitige Oberflächeneigendiffusion zu aktivieren, andererseits hoch genug gewählt sein, damit die Mobilität der auf der Oberfläche ankommenden Moleküle gewährleistet ist.

Die Untersuchung des auf einer $\text{MgF}_2(111)$ -Ebene ablaufenden homoepitaktischen Wachstums ist insbesondere für die industrielle Produktion qualitativ hochwertiger optischer Komponenten äußerst wichtig.

Neben einem sorgfältigen und präzisen Verfahren durch diverse Schleif- sowie Poliervorgängen wird auch wieder die durch thermische Prozesse hervorgerufene Oberflächendiffusion genutzt. Ein weiteres Konzept, die auf der Kristalloberfläche vorherrschenden Unebenheiten zu glätten, besteht darin, eine entsprechend präparierte (111)-Probe mit mehreren Monolagen MgF_2 zu bedampfen.

Mit der so präparierten $\text{MgF}_2(111)$ -Probe, welche die geringfügigsten Unebenheiten aufweist, wird in diesem Kapitel bei einer Kristalltemperatur von $T_{\text{crist}} = 670 \text{ K}$ auch das heteroepitaktische Wachstum studiert. Wie schon im vorherigen Kapitel wird auch hierbei eine möglicherweise ablaufende Bildung von BaMgF_4 -Mischkristallen untersucht. Alle Proben wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

7.1 Die Präparation der Proben

Wie bereits am Beispiel einer schlecht spaltbaren $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche erläutert, musste auch die $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche aufgrund ihres schlechten Spaltvermögens zunächst parallel zur (111)-Ebene zugeschnitten werden. Hierfür stand wiederum ein von der Firma Mateck gezüchteter (in [111]-Richtung gewachsener) Kristallblock mit 5 cm Länge sowie einer Seitenfläche von $(17 \times 17) \text{ mm}^2$ zur Verfügung.

Nachdem mittels einer Präzisionsdiamantsäge (Firma @well) Kristallplättchen von ca. 3 - 4 mm Dicke zugeschnitten wurden, erfolgten die bereits in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Schleif- und Polierprozesse in Form von einer Oberflächenlappung mit Siliziumkarbid (SiC)-Pulver, gefolgt von einer Oberflächenreinigung mit Diamantpaste, Aluminiumoxid-Pulver (Al₂O₃) und Aceton. Anschließend wurde der Kristall auf einem Probenhalter befestigt und in das UHV-System eingebracht.

Erste AFM-Aufnahmen der so hergestellten Kristalloberfläche veranschaulichen, dass die von den Polierungen stammenden Pulverrückstände eine über weite Bereiche unreine Probe verursachen. Als weitere Folge der an der Oberfläche durchgeführten Schleifprozesse wird eine deutlich erkennbare Grabenstruktur hinterlassen. Anhand von Höhenprofilen über diese großen Stufen können maximale Höhenunterschiede von bis zu 12 nm ermittelt werden (Abb.7.1 a, b).

Unter Anwendung der Elektronenstrahlheizung und Sputtern wurde daraufhin die Probenoberfläche unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt. Dadurch sollte die Probenoberfläche nicht nur einem Reinigungsverfahren, sondern zugleich über die Aktivierung von Diffusionsprozessen einer Oberflächenglättung unterzogen werden.

Die Abbildungen 7.1 c, e, g zeigen dabei AFM-Aufnahmen nach den jeweiligen Behandlungsschritten unter den einzelnen Bedingungen. Es zeigte sich, dass die für 7.1c angewandten Bedingungen durch Sputtern für 30 min. bei einer Kristalltemperatur von $T_{\text{crist}} = 650$ K ausreichen, um die Probe zu säubern. Die durch den Elektronenbeschuss verursachten Löcher mit einem durchschnittlichen Radius von $1 (\pm 0,03)$ nm konnten anschließend durch Tempern für 2 h bei $T_{\text{crist}} = 690$ K aufgefüllt werden. Unter diesen Bedingungen lässt sich somit das Einsetzen erster Oberflächendiffusionsprozesse zeigen.

An den aufgenommenen Kristallpositionen konnte eine Reduzierung maximaler Stufenhöhen um das Vierfache zur ursprünglich mechanisch präparierten Oberfläche beobachtet werden (Abb.7.1f). Weitere thermische Behandlungen der Probe bei höheren Temperaturen resultierten wiederum in einem Wiederanstieg der Stufenhöhen. Bei einer Kristalltemperatur von $T_{\text{crist}} = 875$ K für 2 Stunden waren die Diffusionsprozesse soweit fortgeschritten, dass die Oberfläche überwiegend von großen Kristallen bedeckt war. Die als Folge der überhöhten Kristalltemperatur zunehmende Oberflächenrauigkeit führte zu einem erheblichen Verlust der AFM-Aufnahmequalität, so dass auf weitere Temperaturerhöhung verzichtet werden musste (Abb.7.1 g, h).

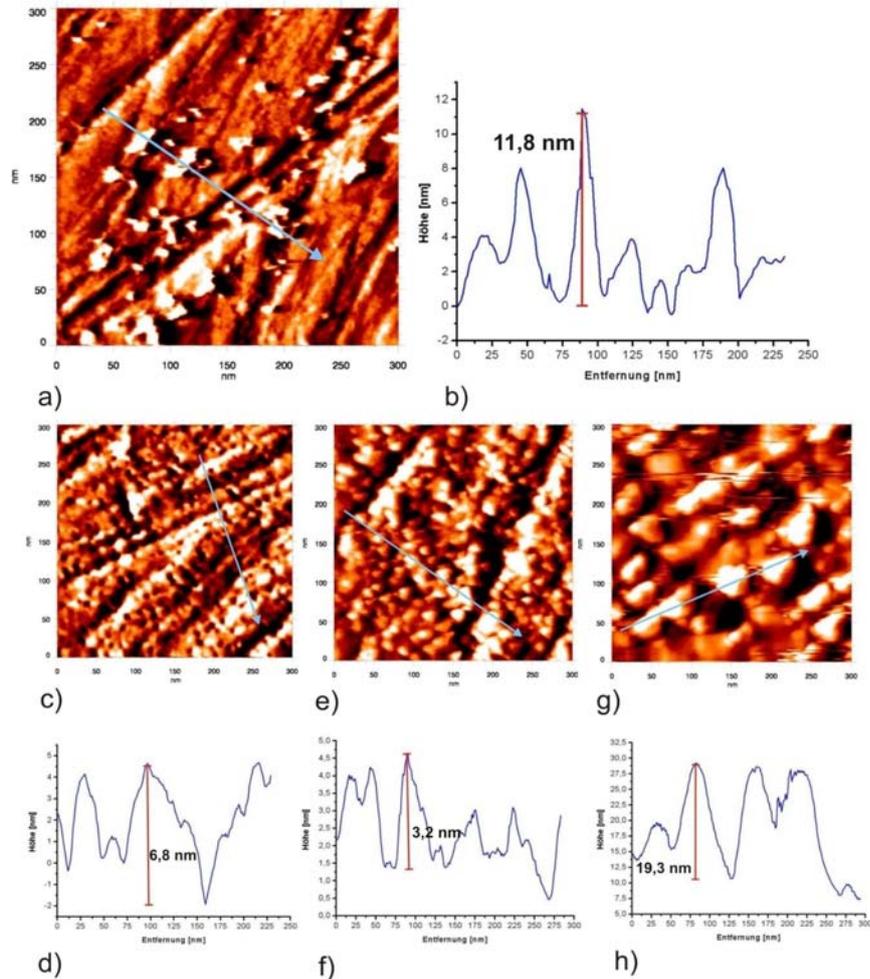


Abb.7.1 Die Entwicklung einer schlecht spaltbaren $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche während der Reinigung.

- Die $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche nach mechanischer Präparation und Transfer in das UHV-System.
- Ein Profilschnitt entlang des blauen Pfeils in a) zeigt maximale Stufenhöhen von 11.8 nm.
- Die nach 30 min. Sputtern bei $T_{\text{cryst}} = 650$ K behandelte $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche erscheint sauber.
- Die abnehmenden Grabentiefen lassen sich am Beispiel des vermessenen Linienprofils entlang der blauen Pfeilrichtung in c) erkennen. Die entstandenen Löcher zeigen einen mittleren Durchmesser von 1 nm.
- Die $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche nach weiteren 120 min. Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 690$ K zeigt, dass sich die zuvor erzeugten Löcher aufgefüllt haben.
- Der Profilschnitt entlang des in e) blau markierten Pfeils.
- Die $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche nach 120 min. Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 875$ K zeigt eine vom Wachstum großer Kristalle bedeckte Oberfläche unter Verlust der AFM-Bildqualität.
- Das entlang der blauen Pfeilrichtung in g) dargestellte Linienprofil verdeutlicht die starken Unebenheiten.

Die aus den Sputter- und Temperserien hervorgegangenen Ergebnisse deuten auf eine starke thermische Instabilität der MgF₂(111)-Oberfläche hin, welche mit der schlechten Spaltbarkeit senkrecht zur [111]-Richtung korreliert. Durch das nicht exakte Zuschneiden senkrecht zur [111]-Richtung, kommt es an der (111)-Oberfläche zu einem Aufeinandertreffen mehrerer verschiedener Richtungen. Auf Grund dessen erscheint die dadurch erzeugte atomare Oberflächenanordnung amorphem Charakter zu besitzen.

Als Konsequenz dieser gewonnenen Erkenntnisse wurden die für nachfolgende Bedampfungsexperimente letztlich gewählten Herstellungsbedingungen auf zwei Sputter-Sequenzen für 15 min. bei $T_{\text{cryst}} = 650$ K sowie Tempern für zwei Stunden bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K festgelegt. Die so eingestellten Bedingungen waren ausreichend, um die verwendete Probe sowohl von Polierrückständen zu reinigen als auch die vorhandenen Unebenheiten durch Aktivierung von Diffusionsprozessen an der Oberfläche weitestgehend aufzufüllen. Abbildung 7.2 zeigt die daraus resultierende Oberflächentopographie sowie die atomare Struktur an der Oberfläche.

Die auf die Schleifeffekte zurückzuführenden Gräben sind zwar nach wie vor erkennbar, jedoch sind diese im Vergleich zur Ausgangsprobe auf maximale Höhenunterschiede von 3,5 Nanometern deutlich abgesunken. Ähnlich wie im Fall der zuvor durchgeführten Temperprozesse werden dabei die an der Oberfläche erzeugten Löcher durch zahlreiche, überwiegend formlose, MgF₂-Partikel aufgefüllt. An einigen Stellen lassen sich auf ihnen jedoch kristalline Bereiche mit einer periodischen Nahordnung erkennen. Diese zeigen jedoch viele Gitterbaufehler in Form von Fehlstellen sowie Deformationen. Die vermessenen Linienprofile atomar aufgelöster AFM-Bilder geben dabei stellenweise die atomaren Abstände der Struktur entlang der [110]-Richtung wieder (Abb.7.2e). Diese kann, wie bereits in Abschnitt 2.2.2.1 dargestellt, als AB Stapelfolge von Magnesium-Schichten angesehen werden. Die durchschnittlich gemessenen Abstände von 0,65 nm sind in guter Übereinstimmung mit theoretisch berechneten interatomaren F-F-Abständen von 0,662 nm innerhalb der (110)-Ebene [Vi 75].

Um die Struktur auf der präparierten Oberfläche zu verifizieren wurde eine Vielzahl solch atomar aufgelöster AFM-Bilder einem Paarkorrelations-Verfahren unterzogen.

Hierzu wurden 20 Aufnahmen, über die gesamte Kristalloberfläche verteilt, aufgenommen.

Alle Bilder wurden mittels des Programms WONIMAG unter den gleichen

Parametereinstellungen analysiert. Die daraus resultierenden Histogramme konnten somit der Einfachheit halber aufsummiert werden. Aus dem in Abb.7.3 dargestellten Gesamt-Histogramm geht dabei hervor, dass ein vermehrtes Vorkommen von Bindungsabständen der (110)-Ebene beobachtet werden. Hierbei lassen sich deutliche Peaks an den signifikanten Positionen bei 0,3 nm (F(1)-F(2)) sowie bei 0,65 nm (F(2)-F(3)) erkennen.

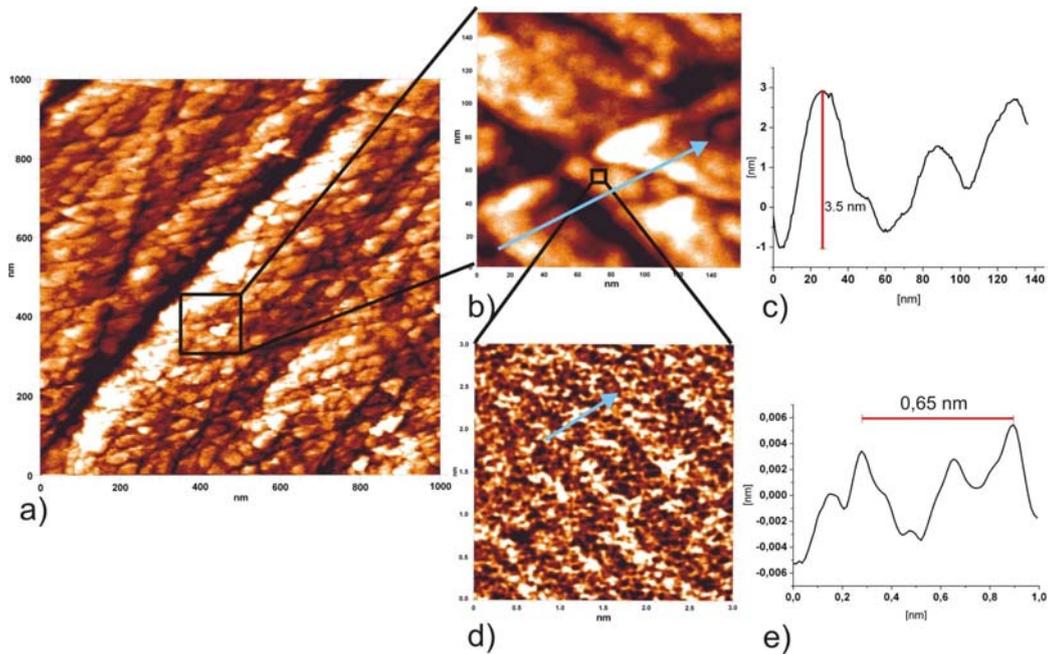


Abb.7.2 Eine für Bedampfungsexperimente präparierte MgF₂(111)-Oberfläche.

- a) Die Oberflächentopographie nach 2x Sputtern bei $T_{\text{cryst}} = 650 \text{ K}$ und 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$).
- b) AFM-Vergrößerungsaufnahme ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) des in a) markierten Bereichs.
- c) Die Vermessung maximaler Höhenunterschiede der Gräben zeigt eine Glättung der Oberfläche.
- d) Eine atomar aufgelöste AFM-Aufnahme ($3 \times 3 \text{ nm}^2$) der erzeugten MgF₂(111)-Oberfläche.
- e) Ein entlang der blauen Pfeilrichtung in d) aufgenommenes Linienprofil deutet auf atomare Abstände der Struktur entlang der [110]-Richtung hin.

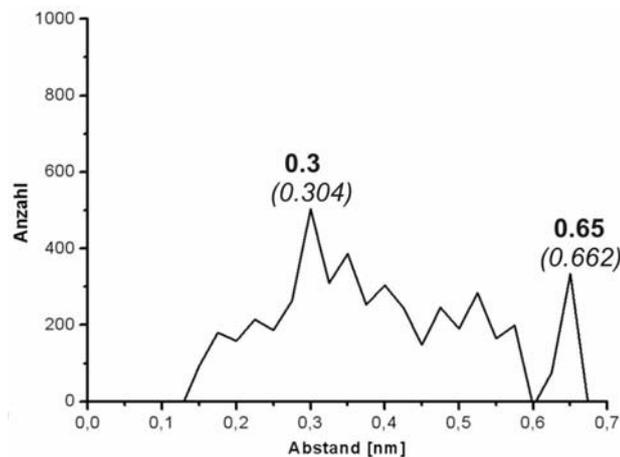


Abb.7.3 Summe aller registrierten Histogramme.

Es zeigt sich ein vermehrtes Vorkommen an charakteristischen Bindungsabständen der MgF₂(110)-Fläche. In den Klammern theoretische Bindungslängen nach Vidal-Valat [Vi 75].

7.2 Oberflächenentwicklung nach homoepitaktischem Wachstum

Als weitere Option, die auf einer MgF₂(111)-Oberfläche befindlichen Unebenheiten zu glätten, besteht in der Auftragung mehrerer Monolagen MgF₂. Anschließend durchgeführte Tempervorgänge sollen die Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle soweit anregen, dass sie einen möglichst flachen, kristallinen Film bilden. Hierbei wurde auch Kristallitwachstum beobachtet sowie eine damit einhergehende Facettenausbildung analysiert.

7.2.1 Bedampfung mit MgF₂

Für die folgende Bedampfung wurde die aus Abschnitt 7.1 beschriebene MgF₂(111)-Kristalloberfläche verwendet, welche sich nach zweimaligem Sputtern für 15 min. bei $T_{\text{cryst}}=650$ K sowie Tempern für zwei Stunden bei $T_{\text{cryst}}=670$ K einstellte (Abb.7.2). Damit die adsorbierten MgF₂-Moleküle auf einer solch präparierten MgF₂(111)-Oberfläche eine hinreichende Mobilität besitzen und zugleich ohne den Einfluss von an der Substratoberfläche ablaufenden Eigendiffusionsprozesse wachsen können, wurde die Kristalltemperatur während der Abscheidung auf $T_{\text{cryst}}=670$ K festgelegt. Die Abscheidung von ungefähr drei Monolagen MgF₂ wurde mit einem Molekularstrom von $j_{\text{om}}=8,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Unter diesen Bedingungen lässt sich ein Wachstum von amorphen Objekten erkennen (Abb.7.4a). Die auf der Oberfläche gewachsenen Strukturen weisen keine eindeutige Form auf und besitzen Höhen von bis zu 2,5 nm bei einem mittleren Durchmesser von $17,6 (\pm 3,3)$ nm (Abb.7.4 b, c).

Unter Verwendung von hoch aufgelösten AFM-Bildern lassen sich zudem lediglich kleine Regionen mit einer periodischen Nahordnung erkennen (Abb.7.4d). Die an der Oberfläche herrschenden Bedingungen waren daher nicht ausreichend, um eine Kristallbildung zu begünstigen. Jedoch konnten sich durch das Wachstum sämtliche Gräben mit genügend Bedampfungsmaterial auffüllen, so dass die von dem Schleifvorgang hervorgerufenen Unebenheiten zumindest auf den ersten Blick nahezu vollständig verschwinden. Die maximalen Höhenunterschiede von 2.5 nm zeigen zudem, dass eine weitere Abflachung der Oberfläche erzielt wurde (Abb.7.4c).

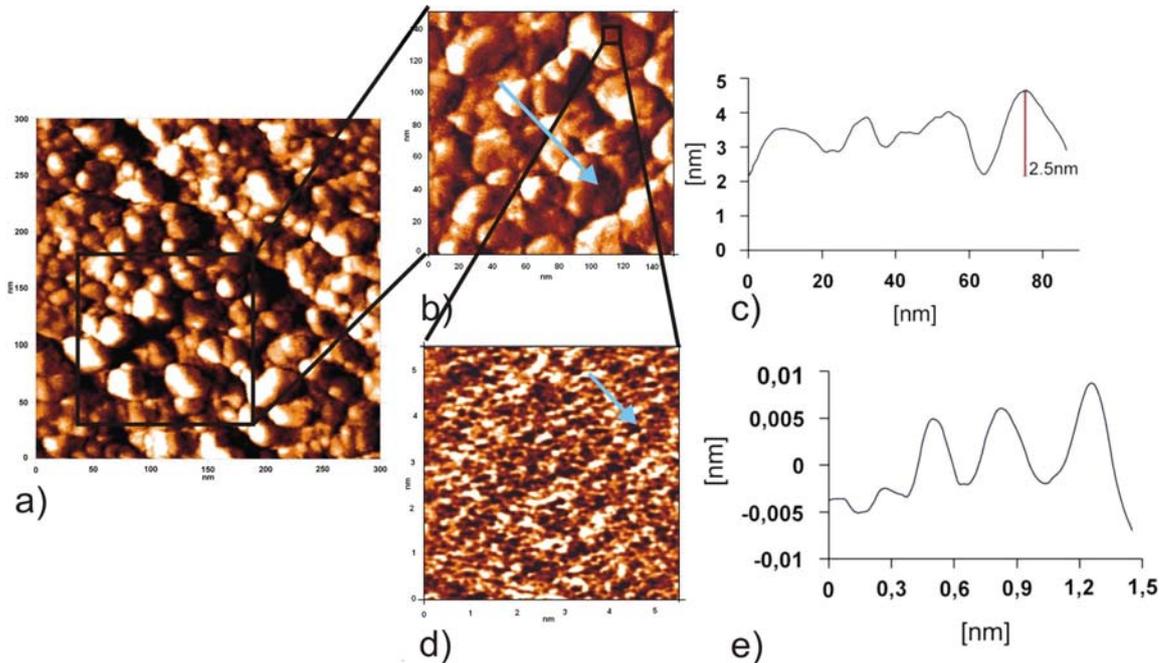


Abb.7.4 Die MgF₂(111)-Oberfläche nach Bedampfung mit MgF₂ bei $T_{\text{cryst}} = 670 \text{ K}$ und $j_{\text{on}} = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

- Das AFM-Topographiebild ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) zeigt die mit MgF₂-Partikeln bedeckte Oberfläche.
- Eine vergrößerte AFM-Aufnahme ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) lässt die Gestalt der aufgewachsenen Objekte erkennen.
- Die Vermessung der Ausdehnung der auf der MgF₂(111)-Oberfläche gewachsenen Objekte mit Hilfe von Profilschnitten entlang blauem Pfeil.
- In der durch Fourier-Filterung bearbeiteten AFM-Aufnahme ($5,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$) erscheint die Objektstruktur amorph..
- Das Linienprofil entlang der blauen Pfeilmarkierung in d) zeigt eine kurze periodische Nahordnung.

7.2.2 Thermische Einflüsse auf das Kristallwachstum

Nachträgliche thermische Behandlungen durch Heizen der Probe für 4 Stunden bei einer Kristalltemperatur von $T_{\text{cryst}} = 920 \text{ K}$ sowie eine halbe Stunde bei $T_{\text{cryst}} = 1070 \text{ K}$, führten sowohl zu einem Wachstum als auch zur Zunahme der Kristallinität aller aufgewachsener MgF₂-Partikel. Unter Beibehaltung der lateralen Ausdehnung lassen sich nach dem ersten Tempervorgang auf der Probe mittlere Höhenunterschiede von nur noch $1,55 (\pm 0,52) \text{ nm}$ beobachten (Abb.7.5). In Folge der Erhöhung der Kristalltemperatur kam es somit zu einem weiteren Rückgang der Oberflächenrauigkeit, welche durch die Glättung der aufgewachsenen amorphen MgF₂-Partikel begünstigt wurde.

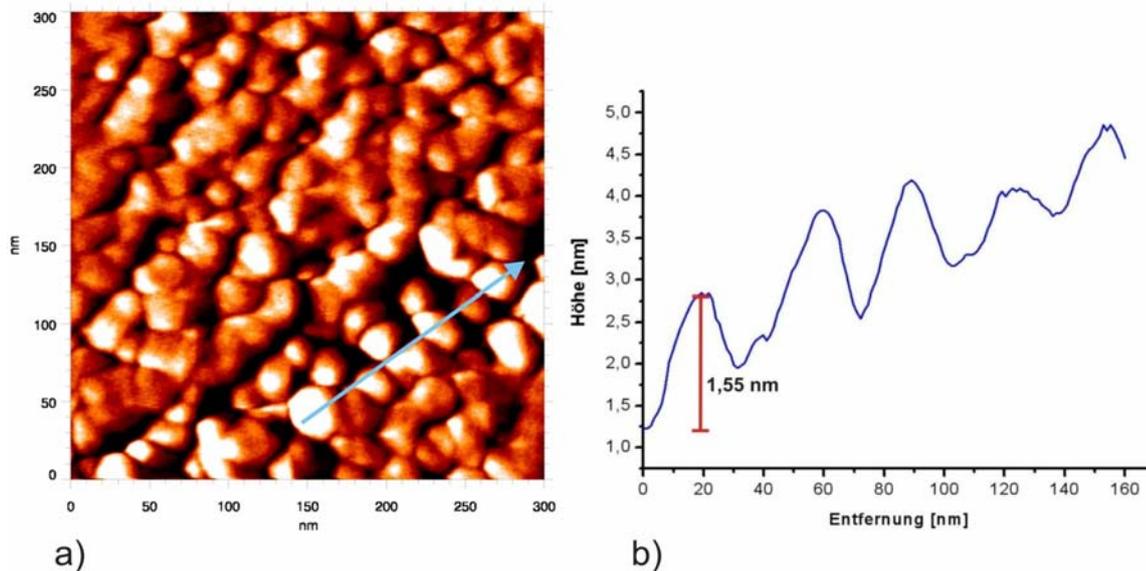


Abb.7.5 Die homoepitaktisch bedampfte MgF₂(111)-Oberfläche nach thermischer Behandlung für 4 h bei $T_{\text{cryst}} = 920$ K.

- Die AFM-Topographieaufnahme (300 x 300 nm²) der bedampften MgF₂(111)-Oberfläche lässt sich eine deutlich abgeflachte Oberfläche erkennen.
- Höhenprofil entlang dem blauen Pfeil in a).

Ab einer Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 1070$ K zeigen die AFM-Bilder eine vollständige Oberflächenbedeckung von dreieckigen Kristalliten, deren Spitzen alle in [101]-Richtung verlaufen. Die aus Linienprofilen ermittelten durchschnittlichen Ausdehnungen liegen bei einer Größe von $35 (\pm 11,2)$ nm Breite und $4,6 (\pm 1,7)$ nm Höhe (Abb.7.6). Die Bildung von (110)- sowie (100)-Facetten lässt sich durch die Messung des Neigungswinkels zwischen Substrat und Kristalliten nachweisen. Aus der Analyse von 50 Kristallen an unterschiedlichen Positionen konnten sowohl Winkel zwischen 60° und 65° als auch zwischen 44° und 48° vermessen werden. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Winkeln zwischen der MgF₂(111)-Ebene und der (100)- ($61,5^\circ$) bzw. (110)-Fläche ($47,2^\circ$) (Abb.7.7). In hoch aufgelösten AFM - Aufnahmen lässt sich die Periodizität dieser Facetten erkennen (Abb.7.6e). Die aus Linienprofilen entnommenen Abstände liegen mit durchschnittlich $0,48 (\pm 0,03)$ nm bzw. $0,62 (\pm 0,04)$ nm im Längsbereich einer Elementarzellen-Einheit entlang der [100]- bzw. [110]-Richtungen (Fig.7.6f).

Aufgrund des endlichen Radius der Cantilverspitze erscheinen die Facettenkanten in den Profilen stark abgerundet. Die bei der Messung auftretenden Einflüsse zwischen Probe und Cantilever sind hierbei nicht völlig zu vernachlässigen. Die von Engelhardt [Eng 98] durchgeführten Untersuchungen an CaF₂(111)-Spaltoberflächen legen eine Abhängigkeit der Driftstärke von der Rastergeschwindigkeit, dem Rasterwinkel und der Messdauer dar.

Im Fall der Neigungswinkel kann diese Abhängigkeit eine Verschiebung sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Werten zur Folge haben.

Nach Engelhardt lässt sich das Ausmaß der schwer zu charakterisierenden Drift weitgehend dadurch mindern, dass gleiche Bereiche auf der Oberfläche mehrfach gescannt werden. Die Drifteinflüsse nehmen dabei mit zunehmender Messdauer ab.

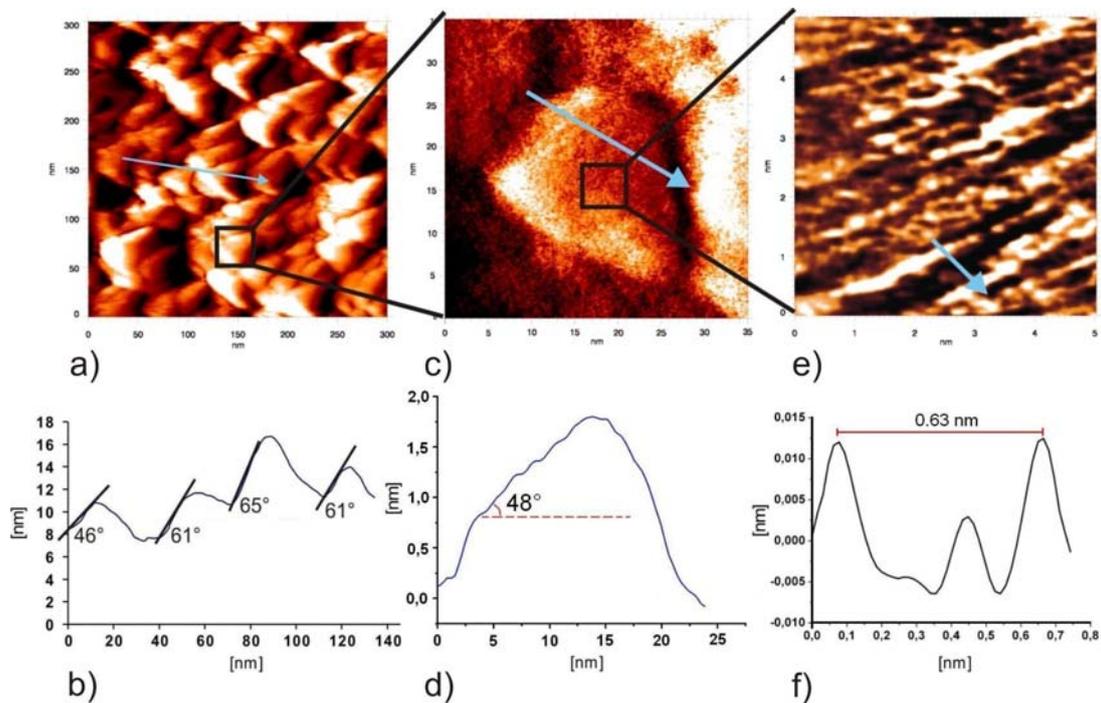


Abb.7.6 Die MgF₂(111)-Oberfläche nach Temporn bei $T_{cryst} = 1070\text{ K}$ für 30 min.

- AFM-Aufnahme ($300 \times 300\text{ nm}^2$) der von dreieckigen Nanokristalliten bedeckten MgF₂(111)-Oberfläche.
- Die Profilschnitte von Kristalliten entlang des blauen Pfeils in a) zeigen Neigungswinkel von durchschnittlich 47° und 61° entsprechend den (110)- sowie (100)-Facetten.
- AFM-Vergrößerung ($35 \times 35\text{ nm}^2$) eines mit (100)-Facetten gebildeten Kristallits.
- Zu c) entsprechendes Höhenprofil entlang des blauen Pfeils.
- Ein hoch aufgelöstes AFM-Bild zeigt kristalline Struktur des in c) aufgenommenen Objekts.
- Ein entlang der blauen Pfeilrichtung in e) aufgenommenes Linienprofil zeigt Abstände von $0,63\text{ nm}$, in guter Übereinstimmung mit dem F-F-Abstand entlang der [110]-Richtung [Vi 75].

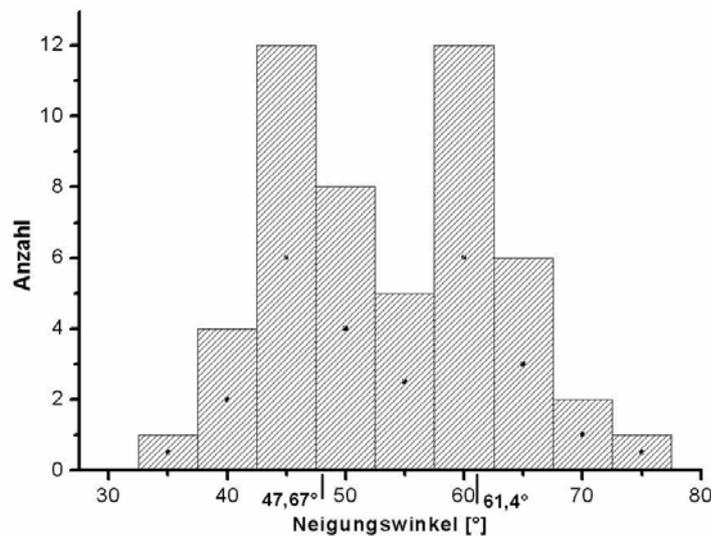


Abb.7.7 Anzahl der gefundenen Facettenwinkel (Histogramm) aus insgesamt 50 Höhenprofilen an unterschiedlichen Stellen auf der Kristalloberfläche. Die theoretischen Erwartungswerte für die (110)- bzw. (100)-Facettenwinkel von 47,3° und 61,4° dominieren.

Die vorliegenden Ergebnisse liefern wichtige Rückschlüsse auf den Wachstumsprozess der MgF₂(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen. Aufgrund der Bildung sowie des gleichzeitig ablaufenden Wachstums einer großen Anzahl von Kristalliten mit {110}- sowie {100}-Facetten, kommt es nach Überlagerung der Grundflächen zu einer Verschmelzung von Kristalliten. Folglich ergibt sich eine makroskopische Oberflächenverschiebung in [111]-Richtung. Die Tatsache, dass die Abschätzung des mittleren Kristallvolumens $\frac{2}{3}$ der aufgedampften MgF₂-Menge entspricht legt die Annahme nahe, dass $\frac{1}{3}$ des MgF₂-Materials zur makroskopischen Verschiebung der Oberfläche in [111]-Richtung beiträgt (Abb.7.8).

Trotz der Zunahme der absoluten Oberfläche durch Ausbildung von Facetten, lässt sich diese durch die Verringerung der freien Oberflächenenergie erklären, da die freie Oberflächenenergie der {110}- sowie {100}-Facetten viel geringer ist als die der (111)-Fläche. Sowohl die durch Tempern als auch die nach Bedampfung erzeugten Oberflächen zeigen keine vollständig glatten Bereiche, die parallel zur ursprünglichen (111)-Fläche verlaufen. Ein Ersatz der (111)-Oberfläche durch wenige {110}- bzw. {100}-Facetten von makroskopischer Größe findet aber nicht statt, so dass die [111]-Orientierung der Oberfläche makroskopisch erhalten bleibt. Die Abb. 7.8 veranschaulicht, dass sich daraus ergebende Wachstumsmodell.

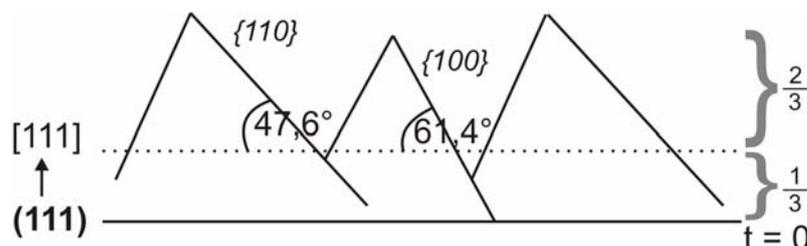


Abb.7.8 Das Wachstum der $\text{MgF}_2(111)$ -Fläche durch Ausbildung und simultanes Wachstum zahlreicher Kristallite mit $\{110\}$ - sowie $\{100\}$ -Facetten unter Überlappung der Grundfläche. Die $[111]$ -Orientierung der Oberfläche wird makroskopisch beibehalten.

7.3 Heteroepitaktisches Wachstum von BaF_2

Im Zusammenhang mit der Erforschung einer möglicherweise ablaufenden Bildung von BaMgF_4 -Mischkristallen wird eine $\text{MgF}_2(111)$ -Probe mit mehreren ML BaF_2 bedampft. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit des Mischprozesses wird durch nachträgliches Heizen näher untersucht. Mit Hilfe von atomar aufgelösten AFM-Bildern sollen zu jedem Zeitpunkt die an der Oberfläche vorherrschenden Strukturen ermittelt werden.

Es stellt sich die Frage, ob und ab welcher Temperatur die aufgetragenen BaF_2 -Moleküle in das MgF_2 -Kristallgitter eindringen und zur Mischkristallbildung führen.

7.3.1 Wachstum in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur

Unter Anwendung der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Präparation, wurde eine $\text{MgF}_2(111)$ -Probe nach zweimaligem Sputtern für 15 min. bei $T_{\text{cryst}} = 650$ K sowie Tempern für zwei Stunden bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K heteroepitaktisch mit BaF_2 bedampft. Hierfür wurde das entsprechend präparierte Substrat bei einer konstanten Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 670$ K mit einem gleich bleibenden BaF_2 -Molekularstrom von $j_{\text{on}} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bedampft. Innerhalb eines Zeitraums von $t_{\text{bed}} = 60$ min. lag die aufgedampfte BaF_2 -Menge somit im Bereich von 2–3 ML.

Im Anschluss wurde diese Probe für jeweils zwei Stunden sowohl auf eine Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 800$ K als auch eine Temperatur von $T_{\text{cryst}} = 1275$ K geheizt. Die in Abb.7.9 gezeigten AFM-Aufnahmen geben die Entwicklung des topographischen Zustandes der bedampften Oberfläche nach jedem einzelnen Behandlungsschritt wieder. Die direkt im Anschluss an die Bedampfung aufgenommenen Bilder zeigen dabei zunächst eine von BaF_2 -Partikeln vollständig bedeckte Oberfläche. Wie schon im Fall der homoepitaktischen Bedampfung, ist die vorherige Grabenstruktur nicht mehr vorhanden. Die an den aufgewachsenen Partikeln vermessenen Höhenunterschiede von 2,7 nm entsprechen hierbei einem ähnlichen Wert wie diejenigen nach homoepitaktischem Wachstum. Maximale Längenausdehnungen von 9,1 nm zeigen zudem, dass die an der $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche gewachsenen BaF_2 -Partikel, im Gegensatz zu den bei denselben Temperaturbedingungen wachsenden MgF_2 -Objekten, eine deutlich geringere Ausdehnung besitzen (Abb.7.9a).

Durch eine zweistündige Temperaturerhöhung auf $T_{\text{cryst}} = 800$ K kommt es zu einer geringfügigen Ausweitung dieser beschriebenen Partikel auf bis zu 14,8 nm.

Mit maximalen Höhen von 1,2 nm weist diese Oberfläche gegenüber allen anderen die bisher geringsten Höhendifferenzen auf (Abb.7.9b).

Die AFM-Aufnahmen der für zwei Stunden bei $T_{\text{cryst}} = 1275$ K getemperten Proben lassen sowohl in Ausdehnung als auch Höhe große Kristallite mit dreieckiger Morphologie erkennen. Die Anordnung aller Kristallite ist dabei so, dass die Spitzen in die [101]- Richtung weisen. Profilschnitte verdeutlichen die unter einem Winkel von $35,3^\circ$ glatt abfallenden Kristallfacetten. (Abb.7.9c).

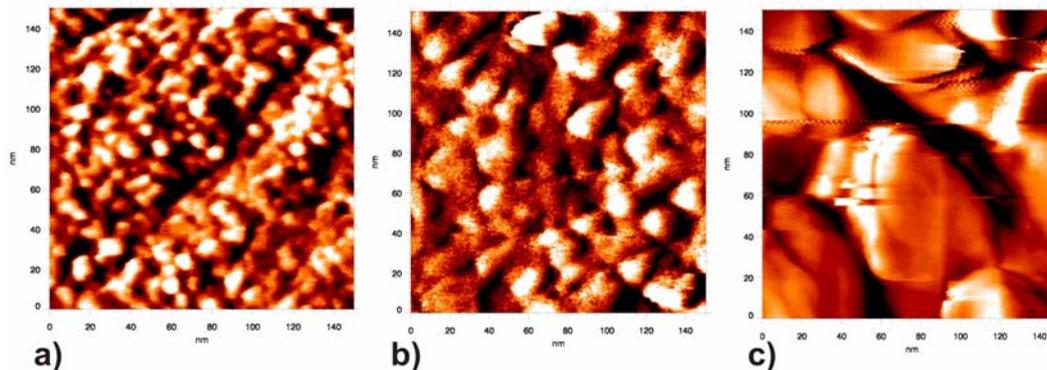


Abb.7.9 Entwicklung der mit BaF₂ bedeckten MgF₂(111)-Oberfläche mit zunehmender Kristalltemperatur.

- MgF₂(111)-Oberfläche nach Bedampfung mit BaF₂ bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K und einem Molekularstrom von $j_{\text{on}} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Das AFM-Topographiebild ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) zeigt nach 2h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K eine zunehmende Vergrößerung in lateraler Richtung der auf die MgF₂(111)-Oberfläche aufgetragenen BaF₂-Objekte.
- AFM-Bild ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) eines in [101]-Richtung gewachsenen BaF₂-Kristalls nach 2 h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 1275$ K.

Mit Hilfe des Fourier-Analysen-Programms WoniMag konnte aus hoch aufgelösten AFM-Aufnahmen eines solchen Partikels der interatomare Abstand bestimmt werden. In Abb.7.10 wird das Wachstum sowie die damit verbundene Kristallisierung eines ursprünglich auf der Oberfläche entstandenen BaF₂-Partikels mit zunehmender Temperatur veranschaulicht. Nachdem die Strukturbilder nach Tempern der gebildeten Objekte bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K keine Periodizität aufweisen, zeigen die durch den ersten Tempervorgang gebildeten Partikel bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K erste Bereiche mit linear angeordneten Atomen. Diese erscheinen jedoch noch stark verzerrt bzw. durch Fehlstellen unterbrochen zu sein. Zudem lässt sich im Vergleich zur vorherigen Aufnahme eine Ausbildung von Ecken und Kanten erkennen. Die im atomaren Bereich aufgelöste AFM-Aufnahme eines nach 2 Stunden bei $T_{\text{cryst}} = 1275$ K geheizten und dadurch ausgewachsenen Kristalls ist in Abb.7.10f dargestellt. In diesem Wachstumsstadium besitzt der Kristall eine dreieckige Grundfläche.

Man erkennt eine über weite Bereiche periodische Struktur mit mittleren Abständen von $0.42 (\pm 0,03)$ nm. Dieser Wert liege nahe am theoretisch berechneten Ba-Ba- bzw. F-F-Abstand innerhalb der $\text{BaF}_2(111)$ -Ebene (Abb.7.10 g,h). Darüber hinaus geben vereinzelte Power-Spektren die hexagonale Struktur senkrecht zur $[111]$ -Richtung wieder. Demzufolge handelt es sich bei den gebildeten Flächen um $\{111\}$ -Facetten.

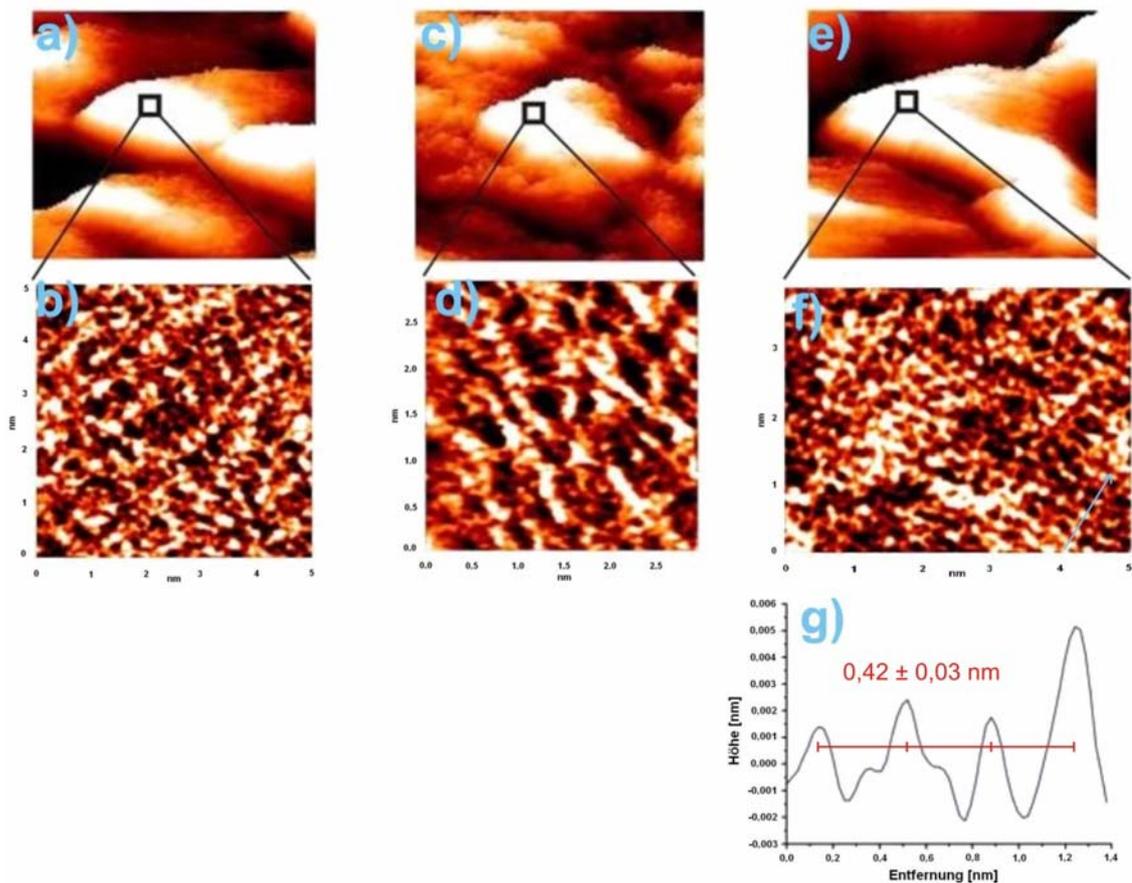


Abb.7.10 Der Wachstumsprozess unter Zunahme der Kristallinität eines aufgewachsenen BaF_2 -Partikels.

- Ein BaF_2 -Partikel nach Aufdampfung bei $T_{\text{cryst}} = 670$ K und einem Molekularstromfluss von $j_{\text{on}} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Ein hoch aufgelöstes AFM-Bild des quadratischen Bereichs in a) zeigt amorphe Struktur.
- Der aufgewachsene BaF_2 -Partikel nach 2h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K zeigt zunehmende Vergrößerung sowie Verformung.
- Die hoch aufgelöste AFM-Aufnahme des in c) quadratisch markierten Bereichs zeigt erste Bereiche von linearen Anordnungen.
- Ein ausgewachsener Kristall nach 2h Tempern bei $T_{\text{cryst}} = 1275$ K
- Das hoch aufgelöste AFM-Strukturbild gibt die Anordnung der Ionen innerhalb des quadratisch markierten Bereichs wieder.
- Das vermessene Linienprofil zeigt eine Periodizität von $0,42 (\pm 0,03)$ nm.

7.3.2 Analysen zum Kristallwachstum mittels Paarkorrelation

Um die Existenz der BaF₂{111}-Facetten weiter zu bestätigen, wurden die durch Fourier-Analyse erhaltenen atomar aufgelösten Strukturbilder dem in Kapitel 4.1.3 erläuterten Paarkorrelations-Verfahren unterzogen. Zu diesem Zweck wurden nach jedem Zustand jeweils 20 AFM - Aufnahmen, die über die gesamte Oberfläche verteilt aufgenommen wurden, verwendet.

Um einen Vergleich von Bildern gleichen Maßstabs zu garantieren, wurden alle Bilder unter denselben Bedingungen analysiert. Alle Bilder wurden unter den gleichen eingestellten Parametern analysiert. Angesichts dieses statistischen Verfahrens lassen sich selbst an den BaF₂-Partikeln, die anhand der ausgewerteten Linienprofile noch eine amorphe Struktur zeigten, definierte Bindungsabstände gehäuft erkennen. So lassen sich schon ohne Abzug des Untergrundes die beiden Peaks bei 0.26 nm sowie 0.43 nm gut erkennen (Abb.7.11a). Diese Werte liegen nahe an den von Leger et al. [Le 68] berechneten Ba-F bzw. Ba-Ba-Abständen innerhalb der BaF₂(111)-Fläche (vgl. Abb. 2.6).

An dem in Abb.7.11b illustrierten Beispiel erkennt man, dass diese beiden Abstände deutlich häufiger ermittelt werden konnten, was sich in Form eines ausgeprägteren Peaks bemerkbar macht. Durch Summierung der einzelnen Histogramme und Abzug des Untergrundes ergaben sich die in Abb. 7.12 dargestellten Gesamtkurven-Histogramme. Wie man sieht, steigt die Anzahl an registrierten Paarbindungsabständen in den Bereichen der Ba-F sowie der Ba-Ba Bindungslängen mit zunehmender Temperaturerhöhung (Abb.7.12).

In Hinblick auf ein mögliches Mischverhalten der beiden Komponenten lässt sich zeigen, dass bis zu einer Oberflächentemperatur von $T_{\text{cryst}} = 1275$ K keinerlei Anzeichen für eine Kristallisation des ferroelektrischen BaMgF₄ beobachtet werden kann. Obwohl die aus den Phasendiagrammen nach Rolin und Clausier [Ro 67] bzw. Okamoto & Nisioka [Ok 35] berechnete Transformationstemperatur überschritten wurde, können weder anhand von atomar aufgelösten AFM-Bildern und den damit verbundenen Power-Spektren noch durch die Analyse von Paarabstandskorrelationen entsprechende Gitterkonstanten im Bereich von 4.1 Å, welcher den Abstand innerhalb der für BaMgF₄ thermisch stabilen (100)-Oberfläche widerspiegeln, ermittelt werden.

Mögliche Erklärungen hierfür liegen zum einen in dem hohen Radienverhältnis zwischen Ba²⁺ (1,41 Å) und Mg²⁺ (0,89 Å). Das um annähernd 1,6-fach größere Ba²⁺-Ion lagert sich nicht in den Gitterlücken der weitaus kleineren Mg²⁺-Ionen ein. Die nötige Aktivierungsenergie, um eine Aufweitung dieses Gitters bzw. die daraus resultierende Diffusion in das MgF₂-Kristallgitter zu ermöglichen ist zu hoch. Ein weiterer Grund kann auch mit der aufgedampften Menge an Ba²⁺-Ionen korreliert sein.

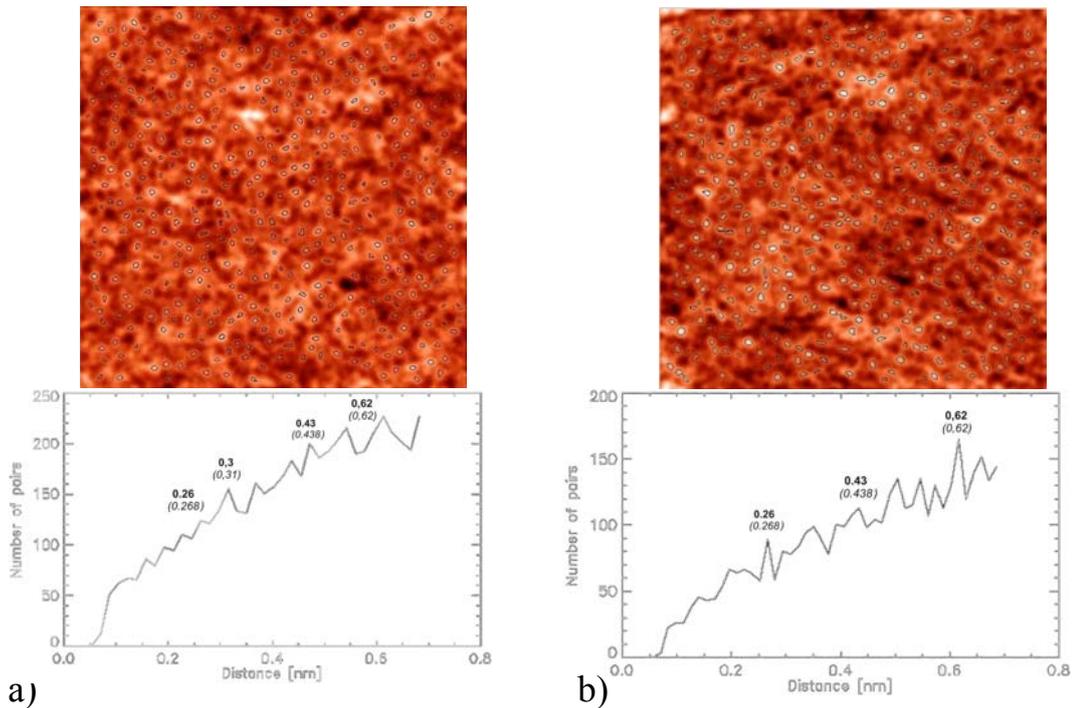


Abb.7.11 Vergleich von Paarkorrelationen der Oberflächenstruktur nach Bedampfen und nach Heizen für 2 h bei $T_{\text{cryst}} = 1275 \text{ K}$.

- a) Hoch aufgelöstes AFM-Bild nach graphischer Auswertung mit daraus resultierendem Histogramm ohne Untergrundabzug verdeutlicht Maxima an den für eine $\text{BaF}_2(111)$ -Fläche signifikanten Abstandswerten.
- b) Paarkorrelation zeigt Anstieg der innerhalb einer $\text{BaF}_2(111)$ -Fläche existierenden Abstände bei 0.26 nm und 0.43 nm mit zunehmender Temperatur.

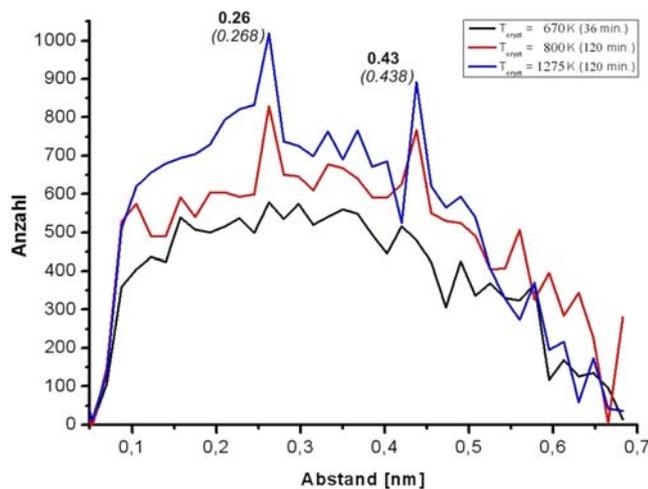


Abb.7.12 Die Gesamt-Histogramme aller drei analysierten Oberflächenbedampfungen. Es zeigt sich eine Zunahme der Häufigkeit an beobachteten Bindungslängen im Bereich des Ba-F (0.26 nm) sowie des Ba-Ba (0.43 nm) Bindungsabstandes.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Kombination aus Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Molekularstrahlverfahren (MBE) lieferte sowohl zum Wachstumsverhalten als auch zur Topographie auf den (100)- sowie (111)-Oberflächen der beiden Erdalkalihalogenide MgF_2 und BaF_2 umfangreiche Einblicke.

Als wichtige Voraussetzung hierfür gelang es zunächst, in Zusammenarbeit mit der mechanischen sowie elektronischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Bonn, eine geeignete Molekularstrahlanlage zu konstruieren, die innerhalb derselben UHV-Apparatur direkt mit einem Rasterkraftmikroskop verbunden war. Dadurch entfiel der bis dahin durchgeführte Probentransfer zwischen der am Mineralogischen Institut befindlichen MBE- und der am Physikalisch-Chemischen Institut vorhandenen AFM-Einheit durch einen Vakuumkoffer.

Im Zusammenhang mit der Präparation einer möglichst sauberen und glatten Oberfläche, konnte anhand der verwendeten Spaltflächen von $\text{MgF}_2(100)$ und $\text{BaF}_2(111)$ auch die Spalttopographie näher untersucht werden. Diese zeigte sich in beiden Fällen in Form von „Blitz“-artigen Stufenanordnungen, welche bereits als charakteristisches Merkmal diverser Alkalihalogenide, wie NaCl oder RbCl , bekannt waren und durch das Aufeinandertreffen zweier oder mehrerer Stufen erklärt wurden [Be 82].

Die beobachteten Stufenhöhen bei $\text{MgF}_2(100)$ liegen mit 0,46 nm im Bereich des doppelten F-F-Abstandes entlang der [100]-Richtung. Die auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche vermessenen Stufenabstände von 0,34 nm sind in guter Übereinstimmung mit der Höhe einer Tripellage entlang der [111]-Richtung.

Während die Stufen-„Blitze“ auf einer $\text{MgF}_2(100)$ -Oberfläche Winkel von ca. 34° aufweisen, zeigen die auf der $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche auftretenden Spaltspitzen zwei unterschiedliche Winkel von 19° und 30° .

Dies zeigt, dass die Stufenkanten der Spaltspitzen entlang bevorzugter kristallographische Richtungen verlaufen. Die Hauptrichtungen der $\text{MgF}_2(100)$ -Spaltstufen verlaufen demnach entlang der [011] sowie der [010]-Richtung.

Für die $\text{BaF}_2(111)$ -Oberfläche können die Stufen sowie deren Richtungen von $[10\bar{1}]$, $[3\bar{1}\bar{2}]$ und $[2\bar{1}\bar{1}]$ als Abfolge bevorzugter hexagonaler $\langle 110 \rangle$ -Richtungen betrachtet werden.

Das Einsetzen von Oberflächen-Eigendiffusion konnte für $\text{BaF}_2(111)$ -Proben bei $T_{\text{cryst}} = 800$ K, für Proben von $\text{MgF}_2(100)$ hingegen schon bei $T_{\text{cryst}} = 700$ K beobachtet werden.

Während das homoepitaktische Wachstum auf der Oberfläche einer $\text{BaF}_2(111)$ -Probe flache, ebene Kristallite hervorbrachte, konnte im Fall der homoepitaktischen Bedampfung einer $\text{MgF}_2(100)$ -Fläche das Wachstum von Kristallen mit $\{110\}$ -Facetten beobachtet werden.

Im Vergleich zu den beiden Spaltflächen erwies sich die Präparation der schlecht spaltbaren Oberflächen von $\text{MgF}_2(111)$ und $\text{BaF}_2(100)$ als weitaus aufwändiger. So waren eine Reihe aufeinander folgender Schleif- und Polierprozesse von Nöten, um die Oberflächenrauigkeit der zuvor gesägten Kristallstücke weitestgehend zu reduzieren. Ebenso wurden Temperserien durchgeführt, um die nach wie vor bestehenden Gräben und Löcher durch die Aktivierung von Oberflächendiffusionsprozessen aufzufüllen. Dementsprechend konnte die Rauigkeit einer $\text{BaF}_2(100)$ -Oberfläche nach Tempern für 2 h bei 670 K von $26,8 (\pm 3,7)$ nm auf $9,3 (\pm 2,7)$ nm reduziert werden. Im Fall der $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche konnte hingegen nach zweimaligen Sputtern für 15 min. bei $T_{\text{cryst}} = 650$ K sowie Tempern bei einer Temperatur von 670 K für 2 h eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit von $11,8 (\pm 1,3)$ nm auf $3,5 (\pm 0,8)$ nm erzielt werden. Jedoch konnte auf beiden Oberflächen mittels hoch aufgelöster AFM-Bilder lediglich eine periodische Nahordnung beobachtet werden.

Für die Glättung der schlecht spaltbaren Oberflächen erwies sich die Bedampfung mit mehreren Monolagen als weitaus effektiver. Im Anschluss daran zeigten die behandelten Oberflächen eine Rauigkeit von nur noch $3,3 (\pm 1,05)$ nm (für $\text{BaF}_2(100)$) bzw. im Fall von $\text{MgF}_2(111)$ $1,55 (\pm 0,52)$ nm.

Das homoepitaktische Wachstum auf einer $\text{BaF}_2(100)$ zeigte zudem mit zunehmender Kristalltemperatur sowie Bedampfungszeit ein Wachstum an quadratischen Pyramiden, deren schräggehende Seitenfläche der $\{111\}$ -Flächen entspricht.

Ebenso konnten nach Bedampfung mit mehreren Monolagen MgF_2 auf einer $\text{MgF}_2(111)$ -Oberfläche Facetten der thermodynamisch stabileren $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Flächen beobachtet werden. Im Vergleich hierzu fanden sich im homoepitaktischen System $\text{MgF}_2/\text{MgF}_2(100)$ lediglich die $\{110\}$ -Facetten.

Zum Vergleich wurden Messergebnisse aus den Forschungen von Achtelik und Dabringhaus herangezogen [Ach 07], deren Ziel es war, die Kinetik der Kondensations- und Desorptionsphänomene von BaF_2 -Molekularstrahlen an einer $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche und umgekehrt zu erforschen und aufzuklären.

Hierfür wurde unter anderem der Ionenaustauschprozess transienter Desorptionsströme innerhalb der beiden Systeme $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2(111)$ sowie $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2(111)$ vermessen.

Aufgrund des deutlich höheren Radiusverhältnis zwischen Gast- und Wirtmolekül im System $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2(111)$ ergaben sich hier um annähernd das 7-fache geringe Diffusionskoeffizienten für die Inkorporation von Ba^{2+} -Ionen in das Substratgitter sowie eine damit verbundene ca.10-fach niedrigere mittlere Eindringtiefe.

Die Bildung der Mischkristallkomponente BaMgF_4 sollte durch heteroepitaktisches Wachstum genauer untersucht werden. Hierbei zeigten sich vor allem die stark abweichenden Größenunterschiede der Kationen als bedeutsam. Aufgrund des ca.1,6-fach größeren Ionenradius erfolgte nach Aufdampfen von BaF_2 auf den (100)- bzw. (111)-Oberflächen von MgF_2 mit steigender Kristalltemperatur kein Einbau in das jeweilige Kristallgitter. Stattdessen konnte die Bildung von durchschnittlich 41,2 (\pm 6,2) nm Breiten sowie 4–7 nm hohen BaF_2 -Kristalliten mit hoch aufgelösten AFM-Bildern sowie an Powerspektren beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ließ sich durch das heteroepitaktische Wachstum im System $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2(111)$ die Bildung der ferroelektrischen Mischkomponente BaMgF_4 nachweisen. Hierbei ließ sich insbesondere mittels Paarkorrelations-Analysen Fourier-gelilterter AFM Bilder mit atomarer Auflösung zeigen, dass mit steigender Temperatur die Anzahl an interatomaren Abständen im Bereich der Gitterkonstante $a = 4.12 \text{ \AA}$ wächst, die typisch für eine Elementarzellenlänge von BaMgF_4 in [010]-Richtung ist. Ab einer Kristalltemperatur von 1275 K ließ sich auch anhand von Power-Spektren ein Wachstum der Mischkomponente BaMgF_4 erkennen.

Für nachfolgende Untersuchungen bietet sich somit die Analyse weiterer Messreihen zum Wachstumsverhalten, insbesondere in den Systemen $\text{BaF}_2/\text{MgF}_2(100)$ sowie $\text{BaF}_2/\text{MgF}_2(111)$, unter höheren Temperaturen an, welches aufgrund der verfügbaren Heizleistung im verwendeten UHV-System hier nicht möglich war. Es bleibt weiterhin zu untersuchen, ob in Übereinstimmung mit dem von Rolin und Clausier [Ro 67] entwickelten Phasendiagramm des Sytems $\text{BaF}_2\text{-MgF}_2$ eine Mischkristallbildung bei Temperaturen von $T > 1275 \text{ K}$ zu beobachten ist.

Das homoepitaktische Wachstum auf der ebenfalls perfekt spaltbaren Oberfläche von $\text{MgF}_2(110)$ stellt ein weiteres Untersuchungsfeld dar. Nachdem die homoepitaktische bedampfte $\text{MgF}_2(100)$ -Spaltfläche noch Facetten von {110}-Richtungen aufwies, bleibt die Frage, ob das zu erwartende Schichtwachstum auf einer $\text{MgF}_2(110)$ -Oberfläche auftritt und sich somit als thermodynamisch stabilste Fläche erweist.

Eine genauere Abhängigkeit der Ionenradienverhältnisse könnte zudem durch die Erforschung der jeweils anderen Erdalkalihalogenide BeF_2 , CaF_2 und SrF_2 erfolgen.

Kapitel 9

Literaturverzeichnis

- [Ach 07] M.Achtelik, H.Dabringhaus, *Aufzeichnungen zur Messung und Berechnung kinetischer Größen für die Systeme BaF₂/CaF₂(111) sowie CaF₂/BaF₂(111)* (2007)
- [Alb 87] T.R.Albrecht, C.F.Quate, J.Appl.Phys. **62** (1987) 121.
- [Alb 91] T.R.Albrecht, P.Grütter, D.Horne, D.Rugar, J.Appl.Phys. **69** (1991) 668.
- [Ba 59] C.J.Barton, L.M.Bretcher, J.P.Blakeley, N.R.Grimes, Oak.Ridge National Laboratory, *Phase diagrams of nuclear reactor materials* ORNL 2548 (1959)
- [Bal 95] Balzers Quadstar 421, *Betriebsanleitung* (1995)
- [Bar 00] C.Barth, M.Reichling, Surf.Sci.Lett. **470** (2000) L 99.
- [Be 82] H.Bethge, in: B. Mutaftschiev (Ed.), *Interfacial Aspects of Phase Transformations*, Reidel, Dordrecht, (1982) 669.
- [Bec 08] E.Beck, Metallurgie **5** (1908) 504.
- [Bin 82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. Vol. **49** (1) (1982), 57
- [Bo 73] W.Bollmann, R.Reimann, Phys.Stat.Solidi a **16** (1973) 187.
- [Br 28] H.W.Bragg, *An introduction to crystal analysis*, London (1928)
- [Bu 57] G. A. Bukhalova, V. T. Berezhnaya, Zhur. Neorg. Khim. **4** (1959), 1141.
- [Bur 51] W.K.Burton, N.Cabrera, F.C.Frank, Phil.Trans.Roy.Soc.London **A 243** (1951) 299.
- [Cab 56] N.Cabrera, M.M.Levine, Phil.Mag. **1** (1956) 450
- [Dab 71] H. Dabringhaus, Dissertation, Bonn (1971)
- [Dab 72a] H. Dabringhaus, H. J. Meyer, J. Cryst. Growth **16** (1972) 17.
- [Dab 72b] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, J.Cryst.Growth **16** (1972) 31.
- [Dab 83a] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, J.Cryst.Growth **61** (1983) 85.
- [Dab 83b] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, J.Cryst.Growth **61** (1983) 91.
- [Dab 83c] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, J.Cryst.Growth **61** (1983) 95.

- [Dab 85] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, Surf.Sci **149** (1985) 256.
- [Dab 86] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, Surf.Sci **177** (1986) 451.
- [Dab 89] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, Surf.Sci **218** (1989) 519.
- [Dab 90] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, Surf.Sci **226** (1990) 322.
- [Dab 92a] H. Dabringhaus, M.Haag, Surf.Sci **268** (1992) 351.
- [Dab 92b] H. Dabringhaus, M.Haag, Surf.Sci. **268** (1992) 365.
- [Dab 92c] H. Dabringhaus, H.J.Meyer, J.Cryst.Growth **118** (1992) 473.
- [Dab 93a] H. Dabringhaus, M.Haag, J.Cryst.Growth **127** (1985) 663.
- [Dab 93b] H. Dabringhaus, M.Haag, Surf.Sci **281** (1993) 133.
- [Dab 03a] H. Dabringhaus, K. Wandelt, Surf. Sci. **526** (2003) 257.
- [Dab 00] H. Dabringhaus, Surf.Sci. **462** (2000) 123.
- [Dw 71] A.S. Dworkin, M.A.Bredig, J.Phys.Chem. **75** (1971) 2340.
- [Eng 00] J.B. Engelhardt, H.Dabringhaus, K.Wandelt, Surf.Sci. **448** (2000) 187.
- [Fu 33] G. Fuseya et al, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **36** (1933), 517.
- [Fu 63] G. Fuseya, M.Mori, H.Imamura, J.Soc.Chem.Japan Suppl. **36** (1963) 175.
- [Gi 97] F. Gingl; Z.anorg.allg.Chem. **623** (1997) 705.
- [Gil 60] J. J. Gilman, J. Appl. Phys. **31** (1960) 2208.
- [Gö 03] M. Görlich, Dissertation, Meppen (2003)
- [Gru 27] G. Grube und J. Jailse, Z.Electrochem., **33** (1927), 482.
- [Gru 30] G. Grube, H.Henne, Z.Elektrochem. **36** (1930) 129.
- [Ha 97a] M. Haag, H.Dabringhaus, J.Cryst.Growth **178** (1997), 287.
- [Ha 97b] M. Haag, H.Dabringhaus, J.Cryst.Growth **178** (1997) 298.
- [Ha 97c] M. Haag, H.Dabringhaus, J.Cryst.Growth **179** (1997), 477.
- [Hel 91] R. Helmrich, H.Dabringhaus, H.Frey, H.J.Meyer, J.Cryst.Growth **112** (1991) 824
- [Höc 76] H. Höche, H.Bethge, J.Cryst.Growth **33** (1976) 246.
- [Höc 81] H. Höche, H.Bethge, J.Cryst.Growth **52** (1981) 27.
- [Hon 58] B. Honigmann, *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*, Steinkopf, Darmstadt (1958)
- [Kay 04] T. Kayser, Dissertation, Bonn (2004)

- [Ki 72] D. A. King und M. G. Wells, Surf. Sci. **29** (1972), 454.
- [Kl 47] W. Klemm, F. Dinkelöcker, Z.Anorg.Chem. **255** (1947) 2.
- [Ko 68] H. Kojima, S. G. Whiteway, C. R. Masson, Canadian Journal of Chemistry **46** (1968) 2968.
- [Kö 03] H. König, Dissertation, Konstanz (2003)
- [Kos 27] W.Kossel, Nachr.Wiss.Göttingen (1927), Math-physik Kl.135
- [Ku 81] Ch.S.Kucheria, M.F. Berard, J.Ceram.Soc. **64** (1981) 594.
- [Kun 91] R. Kunkel, Dissertation, Jülich (1991)
- [Le 68] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf and O. Schulte, Phys. Rev. B **52** (1995) 247.
- [Leh 98] T. Lehmann, *Massenspektrometrie*, Freie Universität Berlin (1998)
- [Mey 68] H. J. Meyer, Diskussionsbemerkung in: *Molecular Processes on Solid Surfaces*, ed. by E. Drauglis, R. D. Gretz, R. I. Jaffee, Mc Graw-Hill 1969
- [Mey 80] H. J. Meyer, B. J. Stein, J. Cryst. Growth **49** (1980) 707.
- [Na 86] A.A.Nayeb-Hashemi, J.B.Clark, Bullet.Alloy.Phase Diagrams **7** (1986) 2.
- [Ok 35] M. Okamoto, U. Nisioka, Science Repts., Tohoku Imp. Univ., Sev. 1, **24** (1935-36) 142.
- [Ost 02 a] A.H.Ostadrahimi, Dissertation, Bonn (2002)
- [Ost 02 b] A.H.Ostadrahimi, H.Dabringhaus, K.Wandelt, Surf.Sci. **521** (2002) 139.
- [Puc 01] V. E. Puchin, A. V. Puchina, M. Huisinga, M. Reichling, J. Phys. Condens. Mat. **13** (2001) 2081.
- [Rad 03] N.Radenovic, W.von Eckevort, P.Verwer, E.Vlieg, Surf.Sci. **523** (2003) 307.
- [Rei 99a] M.Reichling, C.Barth, Phys.Rev.Lett. **83** (4) (1999) 768.
- [Rei 99b] M.Reichling, M.Huisinga, S.Gogoll, C.Barth, Surf.Sci. **439** (1999) 181.
- [Ro 67] M. Rolin, M. Clausier, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. **4** (1967), 42.
- [Roa 57] W.E.Roacke, J.Electrochem.Soc. **104** (1957) 661.

- [Ru 12] Rupert and Company Ltd., www.rupert.co.uk (2012)
- [Sch06] M. Schick, Dissertation, Bonn (2006)
- [Schei 76] R.W.Scheidecker, M.F.Berard, J.Ceram.Soc. **59** (1976) 431.
- [Spa 35] K.Spangenberg, *Handwörterbuch der Naturwissenschaften* **10** (1935) 362.
- [Ste 80] B.J.Stein, H.J.Meyer, J.Cryst.Growth **49** (1980) 696.
- [Str 28] I.N.Stranski, Z.Phys.Chemie **136** (1928) 260.
- [Stri 68] R. F. Strickland-Constable, *Kinetics and Mechanisms of Crystallisation*, Academic Press New York (1968)
- [Sur 74] T.Surek, G.M.Pound, J.P.Hirth, Surf.Sci. **41** (1974) 77.
- [Tas 79] P.W.Tasker, J.Phys. C**12** (1979) 4977.
- [Tas 80] P.W.Tasker, J.Phys.Colloq. C **6** Suppl. To Nr.7 (1980) 488.
- [VG 94] Vacuum Generators, *Operating Instructions ZEBH Electron Bombardement, Sample Heating Accessory* (1994)
- [Vi 75] G.Vidal-Valat; Thèse d'Etat Montpellier CNRS AO No. 11914 (1975)
- [Vol 39] M.Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden (1939)

Kapitel 10

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. K. Wandelt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Freiheiten in der Gestaltung dieser Arbeit sowie für das freundliche und verständnisvolle Arbeitsklima
- Herrn Prof. Dr. U. Kubitscheck für die freundliche Übernahme des Koreferates.
- Herrn Prof. Dr. W. Mader und Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden für die Bereitschaft, als Mitglieder der Prüfungskommission zur Verfügung zu stehen.
- Herrn PD Dr. H. Dabringhaus für alle seine geleisteten Arbeiten auf diesem Gebiet. Auch wenn ich ihn selber nicht mehr kennenlernen durfte, so waren im Verlauf dieser Arbeit seine Forschungen und Ergebnisse stets vorbildhaft und haben mir die nötige Motivation und Kraft gegeben, diese Arbeit zu vollenden.
- Herrn Dr. E. Barletta für die anfängliche Betreuung und Einweisung in die UHV-Technologie und Rasterkraftmikroskopie.
- Herrn M. Achtelik für die Bereitstellung sowohl seiner als auch der Daten und Unterlagen von Dr. H. Dabringhaus.
- Für die stetige Hilfeleistung bei technischen oder Anwendungs- Problemen möchte ich beiden Teams der mechanischen sowie elektronischen Werkstätten des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie danken. Hierbei möchte ich ganz besonders R. Backhausen, P. Königshoven, M. Böhmer und R. Paulig hervorheben, ohne die die im Verlauf dieser Arbeit errichtete MBE-Kammer nie zustande gekommen wäre.

- Frau B. Jurowski und Frau A. Kirschfink für die Unterstützung bei allen verwaltungstechnischen Angelegenheiten sowie der täglich verbreiteten guten Laune und Freude.
- Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die schnelle Integration sowie für eine tolle Zeit, welche nicht nur aus Arbeit und Forschung bestand. In diesem Zusammenhang möchte ganz besonders auf M. Saracino, M. Schneider, E. Sak, S. Breuer und T. Pertram eingehen. Wenn ich auf die vergangenen 3 Jahre zurückblicke, werde ich dank ihnen neben der Arbeit stets auch an die vielen Witze, das Lachen sowie gemeinsame Grillabende und Kaffeepausen zurückdenken.
- Allen meinen Freunden außerhalb des Instituts für das stetige Aufbauen, die Ablenkungen vom Alltag und die viel entgegengebrachte Kraft, nicht nur in Bezug auf die Arbeit. Ganz besonders möchte ich dabei A. Mittler, M. A. Rehnke, K. Waskow, M. Eisele, J. Brinkkötter, P. Koch, A. Kreplin und B. Pütz hervorheben.
- Zu guter Letzt möchte ich natürlich meiner gesamten Familie meinen herzlichsten Dank aussprechen. Nur durch sie bin ich zu demjenigen geworden, der ich heute bin.
Meinen Eltern, Susanne und Christian, möchte ich daher ganz besonders dafür danken, dass sie zu jeder Zeit an mich geglaubt haben, auch wenn mich jeder andere schon längst abgeschrieben hatte und jener auch noch so viel Erfahrung und Wissen vorzuweisen hatte.
Meinen Geschwistern Christine und Thorsten möchte ich insbesondere dafür danken, dass sie mir bei all meinen Problemen stets zur Seite standen. Von der Schule über mein Studium bis hin zu dieser Arbeit konnte ich mich immer an sie wenden, sobald Fragen aufkamen. Ich bin daher auf ewig stolz ihr „kleiner“ Bruder zu sein.
Meinem Lieblings-Schwager Sven danke ich für all den Spaß abseits des Lernens. Nicht nur die vielen witzigen Fußball-Gespräche, sondern auch seine stetige Hilfsbereitschaft gaben mir die nötige Ablenkung und Erholung im Alltag.
Meiner geliebten Freundin Melanie danke ich für ihre täglich entgegengebrachte Liebe, welche mich zum glücklichsten Mann auf Erden macht.