



**Charakterisierung des Wachstums und der
Elektronenstrahl-induzierten Modifikationen
ultradünner CaF_2 -Schichten auf $\text{Si}(111)$**

Masterarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung
für den Master-Studiengang Physik

Matrikel-Nummer: 985967
05/03/2026

Autor: Luis WITTE

Erstprüfer: Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfer: Dr. Philipp RAHE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Kristalline Festkörper, Oberflächen und Wachstum	7
2.1.1	Volumenstrukturen	7
2.1.2	Oberflächenstrukturen	9
2.1.3	Wachstum dünner Schichten	12
2.1.4	Gitterfehlanspassung	14
2.1.5	Kristalldefekte	16
2.2	LEED - Niederenergetische Elektronenbeugung	19
2.2.1	Allgemeines Prinzip	19
2.2.2	Laue-Bedingung und Ewald-Konstruktion	20
2.2.3	Knotek-Feibelman-Effekt	22
2.2.4	Reflexintensität und Halbwertsbreite	23
2.3	XPS - Röntgenelektronenspektroskopie	25
2.4	XRR - Röntgenreflektometrie	28
3	Materialsystem	33
3.1	Silicium - Si(111)	33
3.2	Calciumfluorid - CaF ₂	36
4	Experimentelle Grundlagen	37
4.1	Ultrahochvakuum-Anlage	37
4.2	Verdampfer	39
4.3	Probenpräparation	39
4.4	LEED-Messplatz	41
4.5	XPS-Messplatz	43
4.6	XRR-Messplatz	44
5	Ergebnis und Diskussion	45
5.1	Bestimmung der Schichtdicke	45
5.1.1	XRR-Analyse der Referenzprobe	46
5.1.2	Abschätzung der Schichtdicken dünnerer Proben	46
5.2	Temperatureinfluss auf das Wachstum	47
5.2.1	LEED-Ergebnisse	47
5.2.2	XPS-Analyse	60
5.2.3	Diskussion der Substrattemperatur	69
5.3	Elektronenbeschuss der CaF ₂ -Schichten	71

5.3.1	Elektronenbeschuss bei RT	71
5.3.2	Variation der Proben­temperatur	75
5.3.3	XPS-Analyse	79
5.3.4	Diskussion des Temperatureinflusses beim Elektronen­ schuss	84
6	Zusammenfassung	87
7	Abstract	89
	Literaturverzeichnis	91

1 Einleitung

Die Entwicklung von 2D-Transistoren auf Basis von Halbleitermaterialien wie MoS₂ oder WS₂ erfordert ein geeignetes Gate-Dielektrikum mit geringer Defektdichte an der Grenzfläche und einem geringen Leckstrom bei möglichst geringer Schichtdicke.^[1] In diesem Kontext sind CaF₂-Schichten auf Si(1 1 1) besonders vielversprechend. Zum einen weist das Materialsystem nur eine Gitterfehlpassung von 0,58 % auf, zum anderen besitzt CaF₂ eine hohe Bandlücke von 12,1 eV und ist somit ideal für die Gate-Isolation. Aufgrund der fluorid-terminierten Oberfläche von CaF₂(1 1 1) ist diese chemisch inert und besitzt ebenfalls keine freien Elektronenpaare.^[2] Dies führt zusätzlich zu einer defektarmen und stabilen Grenzfläche im Einsatz für 2D-FETs.

Ein wichtiger Aspekt der praktischen Nutzung von CaF₂-Schichten ist jedoch ihre strukturelle Stabilität unter Elektronenbeschuss. Dieser tritt sowohl in Fertigungs- als auch in Analyseprozessen auf und führt zur elektronenstimulierten Desorption (ESD, engl. electron-stimulated desorption) des Fluors und somit zu Farbzentren (engl. color centers) sowie zur Ausbildung von Ca-Clustern. Bei dem Farbzentrum handelt es sich um eine Fluorid-Leerstelle mit einem Elektron, die zu einer lokalen Farbänderung des Materials führen kann. Die Ca-Cluster sind eine Ansammlung von metallischem Calcium, die aufgrund der Fluor-Leerstellen entstehen.^[3] Diese können chemisch zu CaO reagieren und desorbieren, wodurch Pinholes in der Schicht zurückbleiben. Aufgrund dessen ist die Untersuchung der Stabilität der CaF₂-Schichten technologisch relevant, um eventuelle Änderungen des Systems kontrollierbarer zu machen.

Diese Arbeit verfolgt somit das Ziel, die strukturelle Entwicklung von CaF₂-Schichten auf Si(1 1 1) während des Wachstums sowie während des Elektronenbeschusses systematisch zu charakterisieren. Zunächst werden in Kapitel 2 die notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert. Anschließend folgt in Kapitel 3 eine Einführung in das Materialsystem. Kapitel 4 behandelt die experimentellen Grundlagen. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 5 systematisch dargestellt und diskutiert. Den Abschluss bilden eine Zusammenfassung in deutscher Sprache (Kapitel 6) sowie eine englische Zusammenfassung (Kapitel 7).

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Erläuterung der für die Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen. Hierzu werden zunächst die Eigenschaften von kristallinen Festkörpern und Oberflächen diskutiert und auf das Kristallwachstum auf einem Substrat eingegangen. Danach folgt eine Einführung in die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) sowie in die Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Zuletzt werden die Messmethoden XRR besprochen.

2.1 Kristalline Festkörper, Oberflächen und Wachstum

Festkörper bilden eine der zentralen Phasen der kondensierten Materie und zeichnen sich durch ihre feste Form, ihre geringe Kompressibilität und eine dichte atomare Packung aus. Abhängig von ihrer inneren Ordnung lassen sich diese in kristalline und amorphe Festkörper unterscheiden. Während die kristallinen Festkörper eine periodisch wiederholende Gitterstruktur besitzen, fehlt den amorphen Festkörpern diese Art der Fernordnung.

Es gibt weitere Festkörperformen, wie beispielsweise die polykristallinen oder quasikristallinen Festkörper. Für viele physikalische Fragestellungen reicht allerdings die Begrenzung auf den kristallinen und den amorphen Zustand, sodass weitere Zustände nicht weiter charakterisiert werden.

Innerhalb dieses Kapitels wird zunächst auf die Volumenstruktur idealer Kristalle eingegangen und anschließend die Struktur der Kristalloberfläche diskutiert. Danach folgt ein Abschnitt über das Kristallwachstum, die Gitterfehlpassung sowie typische Flächen-, Linien- und Punktdefekte.

2.1.1 Volumenstrukturen

Die Fernordnung der Kristalle äußert sich in einer dreidimensionalen Periodizität ihrer Strukturelemente. Hierbei können die Strukturelemente sowohl einzelne Atome, mehrere Atome als auch mehrere Moleküle sein. Die Kristallstruktur lässt sich daher als Kombination eines periodischen Kristallgitters und einer innerhalb der Gitterpunkte angeordneten Basis beschreiben. Das Kristallgitter wird durch drei Translationsvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 definiert. Jeder Gitterpunkt r' kann durch eine Linearkombination der drei Vektoren erreicht werden:

$$r' = r + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad \text{mit } u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}. \quad (2.1)$$

Zur Charakterisierung wird die Einheitszelle eingeführt, welche das kleinste Volumen bezeichnet, das die Symmetrie und Periodizität des Gitters vollständig beschreibt. Das Konzept der Einheitszelle ist jedoch nicht eindeutig, da unterschiedliche Volumina ausgewählt werden können. Daher ist die primitive Einheitszelle von besonderer Bedeutung. Diese enthält lediglich einen Gitterpunkt des Kristallgitters.

Unter Berücksichtigung der Symmetrieelemente der primitiven Einheitszelle, wie Rotation, Spiegelung und Inversion, ergeben sich 14 nicht äquivalente Möglichkeiten, den Raum periodisch zu füllen. Diese werden als Bravais-Gitter bezeichnet und sind die fundamentale Klassifikation der Kristallgitter. Sie lassen sich wiederum in sieben Kristallsysteme (kubisch, tetragonal, orthorhombisch, monoklin, triklin, rhomboedrisch und hexagonal) unterordnen. Die bekanntesten sind hierbei simple cubic (sc), body-centered cubic (bcc), face-centered cubic (fcc) sowie hexagonal close-packed (hcp).

Zur Analyse periodischer Strukturen wird meist der reziproke Raum eingeführt. Mathematisch handelt es sich hierbei um die Fouriertransformierte des Realraums. Die Vektoren \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 bilden dabei die Basis, mit der sich das reziproke Gitter aufspannen lässt. Jeder reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} ist somit eine ganzzahlige Linearkombination dieser Basisvektoren:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad \text{mit } h, k, l \in \mathbb{Z}. \quad (2.2)$$

Hierbei ergeben sich die drei Basisvektoren \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 aus den primitiven Realraumvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 gemäß den Gleichungen

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{uc}}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{uc}}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{uc}}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2). \quad (2.3)$$

mit dem Volumen der Einheitszelle $V_{uc} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$. Diese Definition garantiert die Orthogonalitätsbedingung $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Um Ebenen und Richtungen in einem Kristall eindeutig zu beschreiben, werden die Miller-Indizes verwendet. Ebenen werden durch ein Tripel (hkl) charakterisiert. Die Indizes h, k, l ergeben sich aus den Schnittpunkten der Ebene mit den Gitterachsen in Vielfachen der Gitterkonstanten des Kristalls. Nach der Bildung der Kehrwerte wird das Tripel auf die kleinsten ganzzahligen Werte reduziert. In Abbildung 1 sind die hochsymmetrischen Ebenen (100) , (110) und (111) exemplarisch dargestellt.

In hexagonalen Kristallsystemen werden vier Indizes ($h k i l$) verwendet, da die drei Basisvektoren in der Basalebene nicht linear unabhängig sind. Daher ergibt sich der zusätzliche Index $i = -(h + k)$. Diese sogenannte Miller-Bravais-Notation wird an dieser Stelle jedoch nicht weiter vertieft.

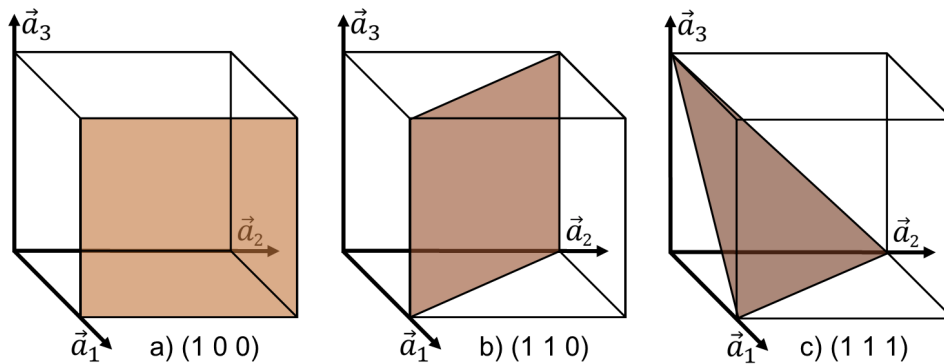


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Netzebenen mit den Miller-Indizes a) (1 0 0), b) (1 1 0) und c) (1 1 1). Eigene Darstellung nach [4].

Zusätzlich zu Kristallebenen lassen sich durch die Notation $[h k l]$ ebenfalls Richtungen im Kristall angeben. Dabei entspricht $[1 0 0]$ der Richtung entlang der \vec{a}_1 -Achse und ist somit die Flächennormale zur Ebene (1 0 0). Analog gibt $[0 1 0]$ die Richtung entlang der \vec{a}_2 -Achse und $[0 0 1]$ die Richtung entlang der \vec{a}_3 -Achse an. Symmetrieäquivalente Richtungen - wie $[1 0 0]$, $[0 1 0]$ und $[0 0 1]$ - können zudem durch die Notation $\langle 1 0 0 \rangle$ zusammengefasst werden.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Grundlagen zu Volumenstrukturen stammen aus [5] und [6].

2.1.2 Oberflächenstrukturen

Die Oberfläche eines Kristalls unterscheidet sich grundlegend von seiner Volumenstruktur. Da die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche entfällt, kann ihre Struktur nicht mehr durch die 14 Bravais-Gitter des dreidimensionalen Kristalls beschrieben werden. Stattdessen genügt eine zweidimensionale Klassifikation, die zu fünf nicht äquivalenten 2D-Bravais-Gittern führt. Diese lassen sich durch die Länge der Basisvektoren a_1 und a_2 sowie durch den eingeschlossenen Winkel φ unterscheiden und werden in quadratisch, rechteckig, hexagonal, zentrisch-rechteckig und schiefwinklig unterteilt. Diese Unterteilung ist exemplarisch in Abbildung 2 dargestellt.

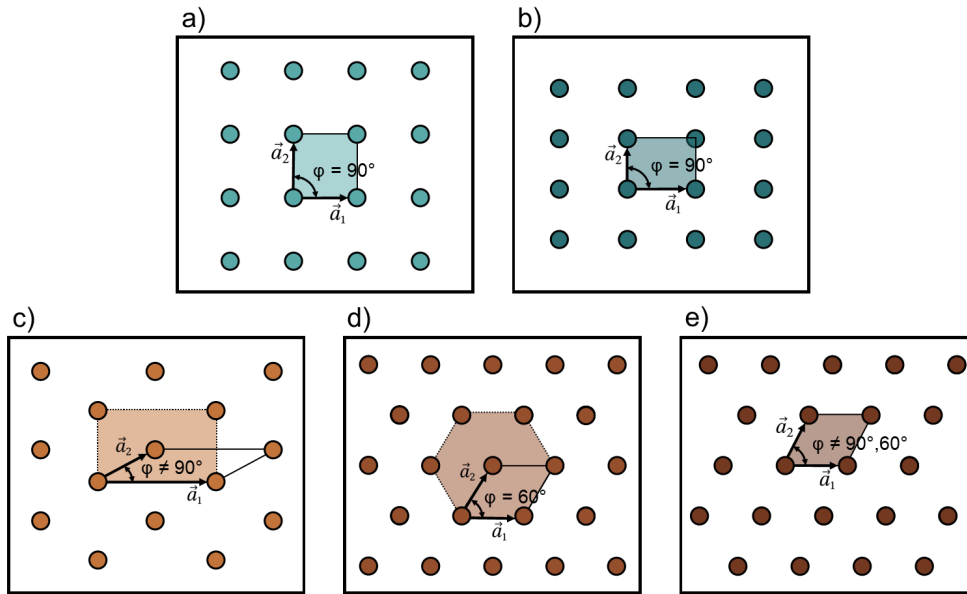


Abbildung 2: Schematische Darstellung der fünf zweidimensionalen Bravais-Gitter. Die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 spannen die primitive Einheitszelle auf, deren eingeschlossener Winkel φ die jeweilige Symmetrie bestimmt. Die eingefärbte Fläche zeigt die konventionelle Einheitszelle. a) quadratisch mit $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ und $\varphi = 90^\circ$, b) rechteckig mit $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ bei $\varphi = 90^\circ$, c) zentriert-rechteckig mit $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ und $\varphi = 90^\circ$, zusätzlicher Gitterpunkt im Zentrum, d) hexagonal mit $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ und $\varphi = 60^\circ$, sowie e) schiefwinklig mit $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ und $\varphi \neq 90^\circ, 60^\circ$. Eigene Darstellung nach [7].

Die reduzierte Symmetrie der Oberfläche wirkt sich jedoch nicht nur auf ihre geometrische Klassifikation aus, sondern führt auch zu einer Verringerung der Koordinationszahl der Oberflächenatome im Vergleich zu den Atomen im Inneren des Kristalls. Die geringere Anzahl an Nachbaratomen führt zu ungesättigten Bindungen und somit zur Erhöhung der freien Energie ΔG des Systems. Diese zusätzliche Energie pro Flächeneinheit wird als Oberflächenenergie γ bezeichnet und ist definiert durch

$$\gamma = \frac{\Delta G}{A}, \quad (2.4)$$

wobei A die Fläche der erzeugten Oberfläche ist. Hierbei bestimmt die Größe der Oberflächenenergie maßgeblich die Stabilität der Oberflächen. Zur Reduktion der Oberflächenenergie können sich die Atome an der Oberfläche geringfügig in Richtung des Volumens verschieben, was als Oberflächenrelaxation bezeichnet wird. Bei stärkerer Umordnung wird von einer Oberflächenrekonstruktion gesprochen, bei der sich die Atome in den obersten Schichten zu einer vom Volumengitter abweichenden Anordnung neu ordnen. Typisch ist hierbei die Ausbildung von Dimeren, wie etwa auf einer Si(100)-Oberfläche.

Für die genaue Klassifikation der zusätzlichen Rekonstruktion und der daher einhergehenden Überstruktur wird die Wood-Notation verwendet. Diese entspricht der Form

$$S(hkl) - i(m \times n)R\Phi - NAd \quad (2.5)$$

mit dem Substratmaterial S , den Miller-Indizes (hkl) , dem Typ des Oberflächengitters i , der Einheitszelle der Überstruktur $(m \times n)$, der Rotation der Überstruktur $R\Phi$ und dem Zusatz NAd für mögliche Adsorbate. Hierbei ergeben sich m und n durch

$$m = \frac{|\vec{g}_1|}{|\vec{a}_1|}, \quad n = \frac{|\vec{g}_2|}{|\vec{a}_2|}. \quad (2.6)$$

mit den Basisvektoren der Überstruktur (\vec{g}_1, \vec{g}_2) und den Basisvektoren der Substrateinheitszelle (\vec{a}_1, \vec{a}_2) . Die Abbildung 3 zeigt exemplarisch die Oberflächenrekonstruktion $\text{Si}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

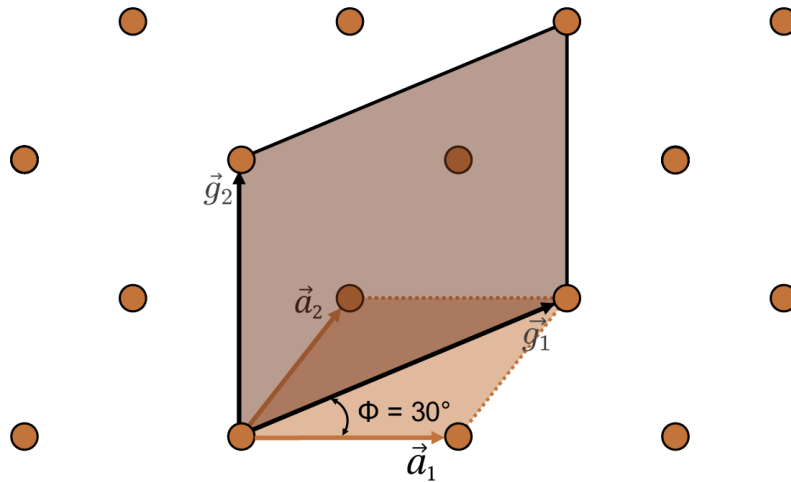


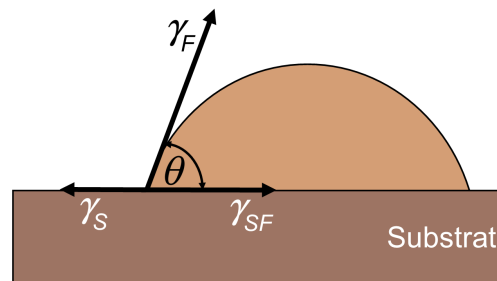
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Oberflächenrekonstruktion $\text{Si}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Die Substrateinheitszelle ist durch die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 (kupferfarben) aufgespannt, während die Überstruktur durch die Vektoren \vec{g}_1 und \vec{g}_2 (schwarz) beschrieben wird. Diese sind um den Faktor $\sqrt{3}$ größer und zusätzlich um 30° rotiert.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Konzepte zu Oberflächenstrukturen, einschließlich der zweidimensionalen Bravais-Gitter, der Oberflächenenergie, der Relaxation, der Rekonstruktion sowie der Wood-Notation, folgen den Darstellungen in [6], [8]–[10].

2.1.3 Wachstum dünner Schichten

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln auf die Volumen- und Oberflächenstruktur der Kristalle eingegangen wurde, soll im Folgenden das Wachstum dünner Schichten betrachtet werden. Eine besondere Rolle nimmt das epitaktische Wachstum ein, bei dem sich die Orientierung und die Struktur beim Aufbringen einer Kristallschicht an der des Substrats ausrichten. Hierbei wird zwischen Homoepitaxie, bei der die abgeschiedene Schicht aus demselben Material wie das Substrat besteht, und Heteroepitaxie, bei der das Material der Schicht und des Substrats voneinander abweicht, unterschieden.

Abbildung 4: Die schematische Darstellung zeigt die energetischen Beiträge beim epitaktischen Wachstum. Dazu gehören die Oberflächenenergien des Substrats γ_S und des Films γ_F sowie die Grenzflächenenergie γ_{SF} zwischen dem Substrat und dem Film. Aus dem Kräftegleichgewicht der Beiträge ergibt sich der Kontaktwinkel θ . Eigene Darstellung nach [11], vgl. [4].



Wie bereits im Zusammenhang mit der Oberflächenstruktur diskutiert, ist die Oberflächenenergie γ ein Maß für die Stabilität freier Flächen. Für die Beschreibung des Wachstums wird eine Anleihe aus der Benetzungslehre gemacht. Hierbei werden analog zu einem Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche die Oberflächenenergie des Substrats γ_S und des Films γ_F sowie die Grenzflächenenergie γ_{SF} berücksichtigt. Dabei legt das Zusammenspiel der Energien fest, ob das aufgebraute Material während des Wachstums geschlossene Schichten oder einzelne Inseln auf dem Substrat ausbildet. Die Wechselwirkung dieser Beiträge ist in der Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Das Gleichgewicht der Beiträge wird im Young-Modell durch die Beziehung

$$\gamma_S = \gamma_{SF} + \gamma_F \cos \theta \quad (2.7)$$

mit dem Kontaktwinkel θ ausgedrückt. Daraus lassen sich verschiedene Wachstumsmodi ableiten. Im ersten Fall gilt

$$\gamma_S \geq \gamma_{SF} + \gamma_F. \quad (2.8)$$

Dies entspricht gemäß Gleichung (2.7) $\cos \theta \geq 1$, die physikalisch nur für den

Grenzfall $\theta = 0^\circ$ erfüllt werden kann. Das System erreicht in diesem Fall eine vollständige Benetzung, somit erfolgt das Wachstum des Kristalls Lage für Lage. Dieser Modus wird als Frank-van-der-Merwe-Wachstum oder auch Lage-für-Lage-Wachstum bezeichnet.

Im zweiten Fall gilt

$$\gamma_S < \gamma_{SF} + \gamma_F. \quad (2.9)$$

Das Young-Modell fordert in diesem Fall $\cos \theta < 1$ und somit einen Kontaktwinkel $0^\circ < \theta \leq 180^\circ$, sodass keine vollständige Benetzung möglich ist. Stattdessen bildet das Material Inseln auf der Oberfläche. Dieser Modus wird als Vollmer-Weber-Wachstum bezeichnet. Der Kontaktwinkel $\theta = 180^\circ$ beschreibt hierbei eine vollständige Abstoßung des Filmmaterials vom Substrat.

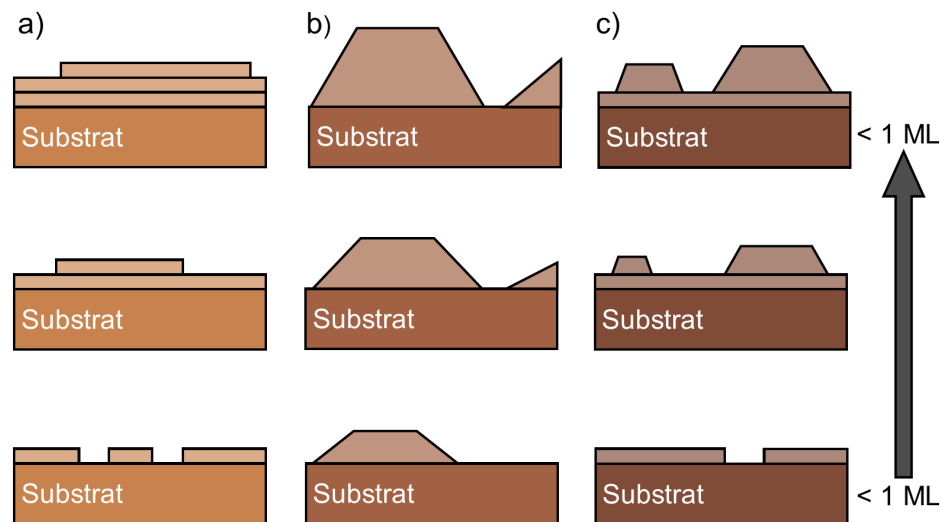


Abbildung 5: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi a) Frank-van-der-Merwe-Wachstum, b) Vollmer-Weber-Wachstum und c) Stranski-Krastanov-Wachstum für die ersten Monolagen. Eigene Darstellung nach [11], vgl. [4].

Der dritte mögliche Wachstumsmodus wird als Stranski-Krastanow-Wachstum bezeichnet, dabei wächst das Material zunächst lageweise, bis ab einer kritischen Schichtdicke t_c zusätzlich Inseln ausgebildet werden. Dieses gemischte Wachstumsverhalten kann nicht allein durch die Young-Gleichung beschrieben werden. Der Übergang vom Lage-für-Lage-Wachstum zum Inselwachstum wird durch die elastische Energie E_{elast} verursacht, die infolge der Gitterfehlpassung zwischen dem Substrat und dem Film entsteht.

Um diesen Beitrag zu berücksichtigen, wird die Young-Gleichung um einen zusätzlichen Term erweitert:

$$\gamma_S = \gamma_{SF} + \gamma_F \cos \theta + \frac{E_{elast}}{A}. \quad (2.10)$$

Die kritische Schichtdicke t_c markiert den Punkt, an dem die elastische Energie durch die Gitterfehlanpassung so groß wird, dass die Ausbildung von Inseln energetisch günstiger ist. Auf die Gitterfehlanpassung wird im nächsten Kapitel genauer eingegangen. Die Abbildung 5 veranschaulicht die drei Wachstumsmodi für die ersten Monolagen.

Die beschriebenen Wachstumsmodi ergeben sich unter der Annahme, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Das tatsächliche Wachstumsverhalten wird jedoch durch kinetische Prozesse bestimmt. Hierzu gehören beispielsweise die Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche und die Anlagerung an energetisch bevorzugten Positionen wie Stufen oder Defekten.

Die theoretischen Grundlagen des epitaktischen Wachstums, insbesondere die Beschreibung der Benetzungsbedingungen, der Oberflächen- und Grenzflächenenergien sowie die Herleitung der Wachstumsmodi auf Basis der Young-Gleichung, basieren auf den Darstellungen in [12] und [13].

2.1.4 Gitterfehlanpassung

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Gitterfehlanpassung zwischen Film und Substrat einen entscheidenden Beitrag zum Wachstumsverhalten epitaktischer Schichten leistet. Daher wird der Effekt im Folgenden genauer charakterisiert.

Die Gitterfehlanpassung f ist ein Maß zur Beschreibung des relativen Unterschieds der Gitterkonstanten zwischen der Kristallschicht des Films und des darunterliegenden Substrats. Sie wird definiert durch die Gleichung

$$f = \frac{a_F - a_S}{a_S} \quad (2.11)$$

mit den Gitterkonstanten des Substrats a_S und des Films a_F . Ist die Gitterkonstante des Films größer als die des Substrats und somit $f > 0$, erfährt der Film beim Wachstum Zugspannung. Für $f < 0$ wird der Film hingegen durch Druckspannung gestaucht. Der Effekt der Stauchung und Streckung des Films wird in Abbildung 6 veranschaulicht.

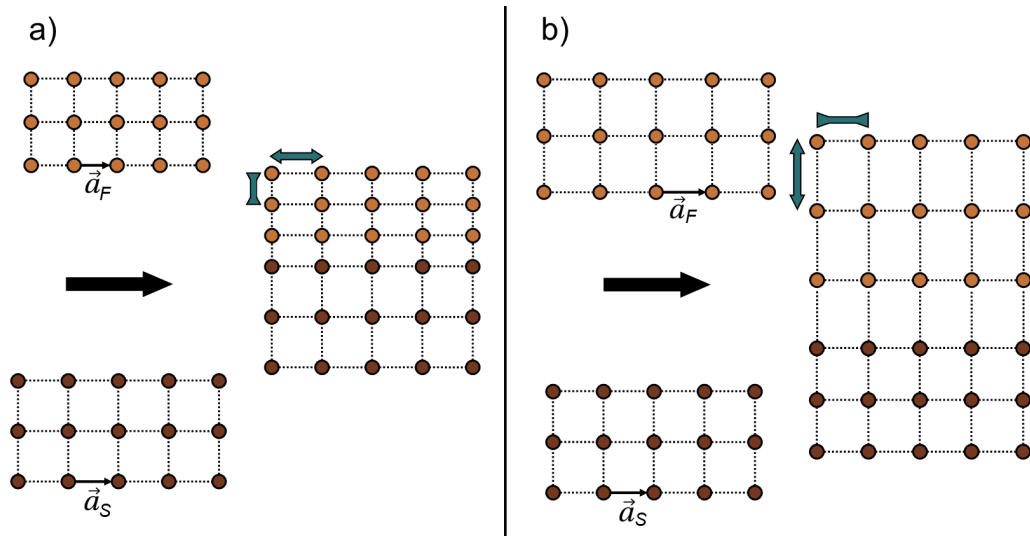


Abbildung 6: Schematische Abbildung der Auswirkung der Gitterfehlanpassung auf den Film. Für a) $a_S > a_F$ erfährt der Film Druckspannung und für b) $a_F > a_S$ erfährt der Film Zugspannung.

Für sehr dünne Schichten kann sich der Film vollständig an die Gitterkonstante des Substrats anpassen. Dies wird pseudomorphes Wachstum genannt. Die elastische Energie E_{elast} , die bei steigender Schichtdicke letztlich den Übergang vom Lage-für-Lage-Wachstum zum Inselwachstum oder vom pseudomorphen zum plastisch relaxierten Wachstum führt, kann durch den Zusammenhang

$$E_{elast} = \frac{1}{2} Y f^2 t_f \quad (2.12)$$

mit dem biaxialen Elastizitätsmodul Y beschrieben werden. Hierbei beschreibt Y die effektive Steifigkeit des Films gegenüber Verzerrungen in der Ebene, also wie stark eine Schicht auf die Gitterfehlanpassung reagiert.

Ein Teil der elastischen Energie kann durch Defektbildung abgebaut werden, sodass sich eine plastische Energie

$$E_{plast} = \frac{1}{2} Y f_{res}^2 t_f + E_{Def}(t_f) \quad (2.13)$$

mit der Defektenergie E_{Def} ergibt. Die restliche Gitterfehlanpassung f_{res} nach der Relaxation ist damit deutlich kleiner als die ursprüngliche Gitterfehlanpassung f . Daher ist die Gesamtenergie des plastisch relaxierten Films zwar geringer als beim vollständig pseudomorphen Wachstum, jedoch grundsätzlich höher als in einem ideal spannungsfreien Kristall.

Die Informationen dieses Abschnitts zur Gitterfehlanpassung, zum pseudomorphen Wachstum sowie zur elastischen und plastischen Relaxation epitaktischer Schichten stammen aus [6], [13] und [14].

2.1.5 Kristalldefekte

Kristalldefekte sind ein allgemeines Strukturmerkmal realer Festkörper und beeinflussen die mechanischen, optischen und elektronischen Eigenschaften der Kristalle. Sie lassen sich entsprechend ihrer Dimensionalität in Punkt-, Linien- und Flächendefekte einteilen.

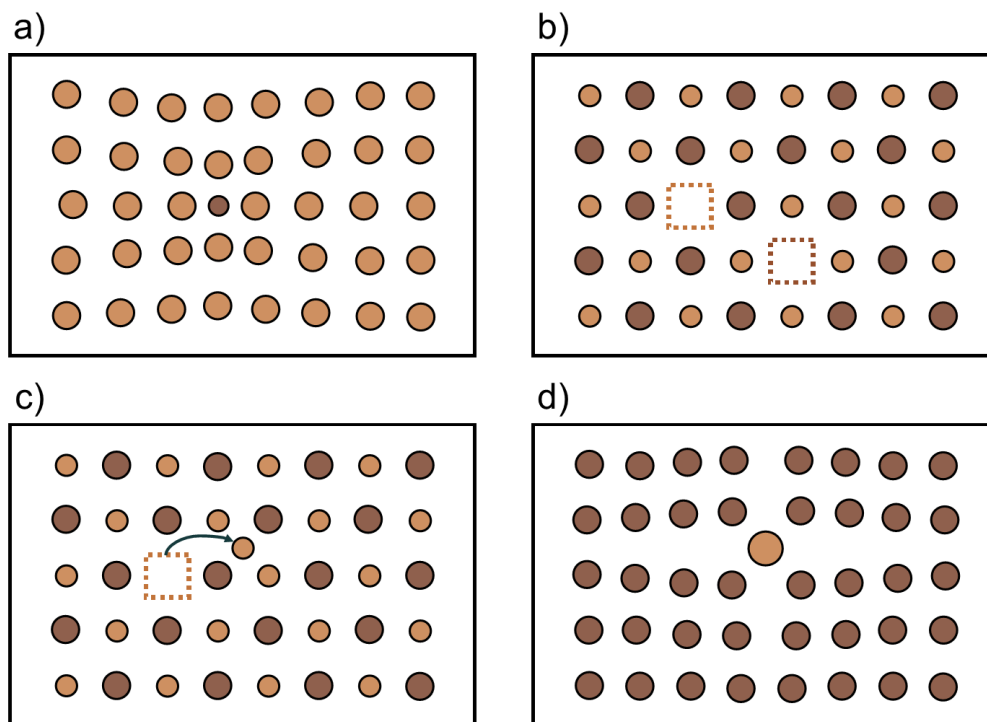


Abbildung 7: Exemplarische Darstellung der verschiedenen Punktdefekte a) Substitutionsatome, b) Schottky-Defekt, c) Frenkel-Defekt und d) Zwischengitteratome.

Bei Punktdefekten handelt es sich um eine Abweichung der Gitterordnung im Maßstab einzelner Gitterplätze. Sie entstehen durch thermische Anregung oder Bestrahlung sowie beim Wachstum oder gezielt durch Dotierung.

Eine mögliche Form sind Substitutionsatome, bei denen reguläre Gitterplätze durch Fremdatome besetzt werden. Haben diese eine ähnliche Größe wie die Wirtsatome, bleibt der Kristall weitestgehend spannungsfrei, wohingegen deutlich kleinere oder größere Fremdatome zu lokalen Verzerrungen und Spannungsfeldern im Kristall führen.

Sind einzelne Gitterplätze unbesetzt, handelt es sich um Vakanzen. Die im Kristall befindlichen Leerstellen können durch Nachbaratome besetzt werden und somit die Selbstdiffusion des Kristalls verstärken. Aufgrund der gezwungenen Ladungsneutralität von Ionenkristallen können Vakanzen sowohl als Schottky-Defekt, bei dem ein Kationenplatz und ein Anionenplatz unbesetzt bleiben, als auch als Frenkel-Defekt auftreten. Bei letzterem befindet sich das Ion statt auf dem normalen Gitterplatz auf einer Zwischengitterposition.

Zwischengitteratome befinden sich nicht auf regulären Gitterplätzen, sondern besetzen die Zwischenräume. Diese können sowohl aus dem Wirtsmaterial selbst stammen - wie bei Frenkel-Defekten - als auch aus Fremdatomen bestehen. Aufgrund der Lage zwischen anderen Gitterplätzen führt diese Art von Punktdefekten zu einer besonders starken lokalen Verzerrung des Kristalls und ist somit energetisch ungünstig. Die unterschiedlichen Arten von Punktdefekten sind in der Abbildung 7 exemplarisch dargestellt.

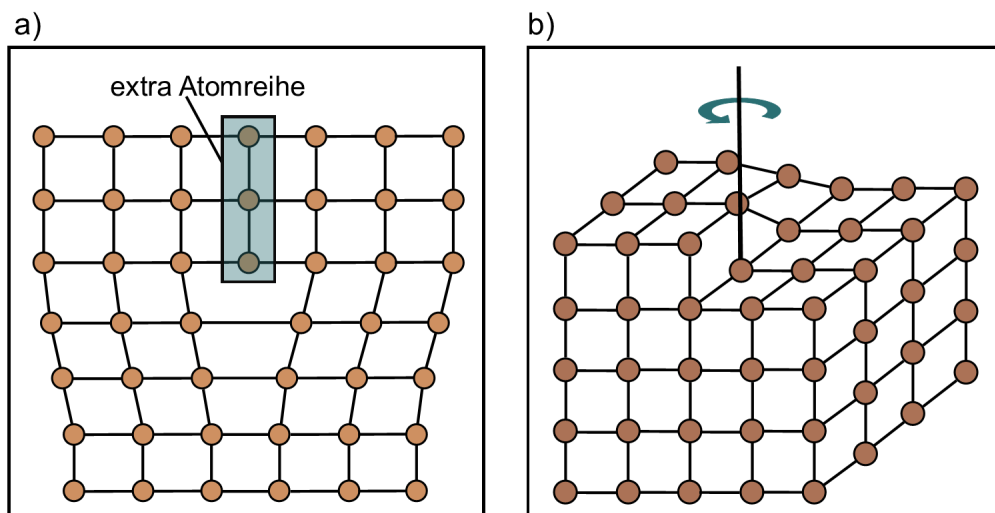


Abbildung 8: Exemplarische Darstellung der a) Stufenversetzung, bei der eine zusätzliche Halbebene in das Kristallgitter eingebaut wird, und der b) Schraubenversetzung, bei der die Gitterebenen spiralförmig gegeneinander verschoben sind.

Neben den punktförmigen Abweichungen von der idealen Gitterordnung treten Defekte auch entlang einer ganzen Linie auf. Eben solche Liniendefekte werden auch als Versetzungen bezeichnet. Sie treten zur Spannungsrelaxation während des Kristallwachstums oder unter mechanischer Belastung auf.

Stufenversetzungen entstehen, wenn eine zusätzliche halbe Netzebene in das Kristallgitter eingebaut ist, wie in Abbildung 8 a) zu sehen ist. Um die Verset-

zung herum baut sich ein elastisches Spannungsfeld auf, das sich weit in den Kristall hinein erstreckt. Im Teil des Kristallgitters, in dem sich die zusätzliche Halbebene befindet, entsteht Druckspannung, während im gegenüberliegenden Bereich Zugspannung vorliegt.

Bei einer Schraubenversetzung ist das Kristallgitter nicht abrupt verschoben, sondern verdrillt, sodass die Gitterebenen spiralförmig gegeneinander verlaufen und eine spiralförmige Struktur erzeugen. Dies ist in Abbildung 8 b) dargestellt. Auch in diesem Fall entstehen weitreichende Spannungsfelder, welche die strukturellen und physikalischen Eigenschaften des Kristalls maßgeblich beeinflussen.

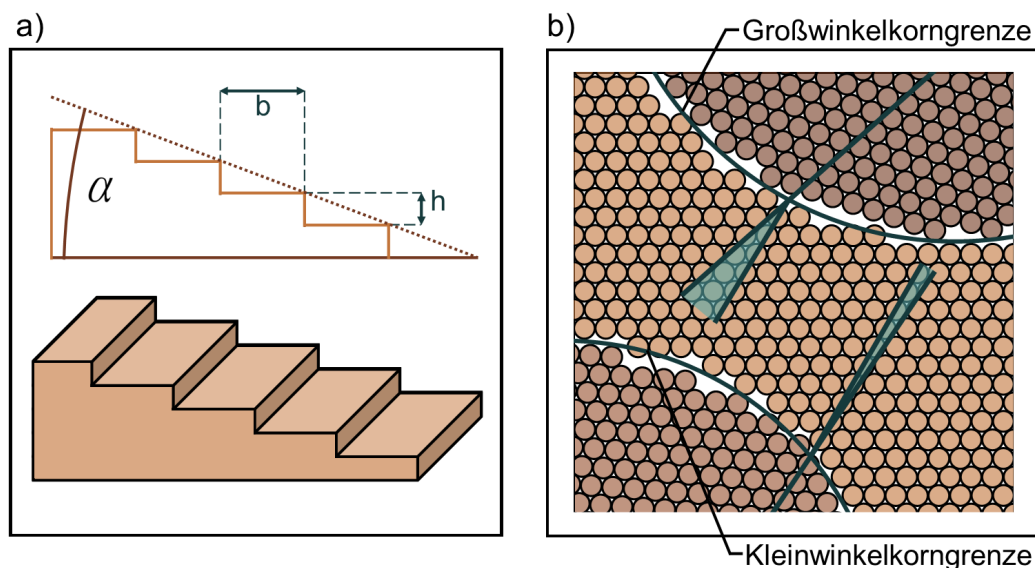


Abbildung 9: Schematische Darstellung von Flächendefekten. In a) ist die Ausbildung von Terrassen und Stufen infolge einer Neigung α abgebildet. In b) sind Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenzen zu sehen.

Zusätzlich zu Punkt- und Liniendefekten existieren Flächendefekte. Diese stellen eine zweidimensionale Abweichung vom idealen Kristallgitter dar. Im Folgenden wird der Fokus auf Terrassen und Stufen sowie auf Korngrenzen gelegt, da diese für das Verständnis von Wachstumsprozessen besonders relevant sind.

In der Realität besitzen Substratoberflächen fast immer eine kleine Abweichung von der angegebenen Schnittorientierung. Diese Abweichung wird als Miscal bezeichnet und beschreibt die Neigung der realen Oberfläche relativ zur idealen Schnittorientierung. Die Verkippung führt dazu, dass statt einer glatten Atomlage periodisch Terrassen ausgebildet werden. Hierbei entspricht jede Terrasse einer Atomlage, wobei die Terrassen durch atomare Stufen voneinander getrennt

sind. Dies ist in Abbildung 9 a) dargestellt. Der Miscut-Winkel hat hierbei einen Einfluss auf die Breite der Terrassen b . An den Stufenkanten ist die Koordinationszahl der Atome noch geringer, sodass Adatome dort energetisch günstiger anlagern können.

Die zweidimensionalen Übergänge zwischen zwei Kristallbereichen unterschiedlicher Orientierung werden Domaingrenzen genannt. Während Kleinwinkelkorngrenzen Übergänge mit geringem Orientierungsunterschied beschreiben, werden Übergänge mit starkem Orientierungsunterschied als Großwinkelkorngrenzen bezeichnet. Sie stellen energetisch ungünstige Bereiche im Kristall dar und können die Qualität der epitaktischen Schichten beeinträchtigen. In Abbildung 9 b) sind die Korngrenzen exemplarisch dargestellt.

Die Beschreibung der Kristalldefekte und deren Einfluss auf die innerhalb dieses Kapitels basiert auf [5], [6] und [13].

2.2 LEED - Niederenergetische Elektronenbeugung

Eine mögliche Messmethode zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: low energy electron diffraction, LEED). In diesem Unterkapitel werden die theoretischen Grundlagen eben jener Messmethode vorgestellt.

2.2.1 Allgemeines Prinzip

Das Messverfahren wurde 1927 von Davisson und Germer erstmals an einem Nickel-Einkristall durchgeführt, um den Wellencharakter der Elektronenstrahlung nachzuweisen.^[15] Für die Messmethode werden Elektronen mit Energien E_{kin} im Bereich zwischen 20 eV und 300 eV verwendet. Die entsprechende de-Broglie-Wellenlänge ergibt sich aus der Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} \quad (2.14)$$

mit der Planck-Konstante $h = 4,1357 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ und der Elektronenmasse $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$. Innerhalb dieses Energiebereichs beträgt λ etwa 0,7 Å bis 2,7 Å und liegt somit in der Größenordnung der atomaren Abstände.

Die Eindringtiefe der Elektronen ergibt sich aus der inelastischen mittleren freien Weglänge (engl.: inelastic mean free path, IMFP), die angibt, welche Strecke ein Elektron im Festkörper durchschnittlich zurücklegt, bevor es inelastisch gestreut wird. Der Wert der IMFP hängt hierbei von der Energie der Elektronen ab und

lässt sich durch die universelle Kurve beschreiben. Diese ist in Abbildung 10 dargestellt.

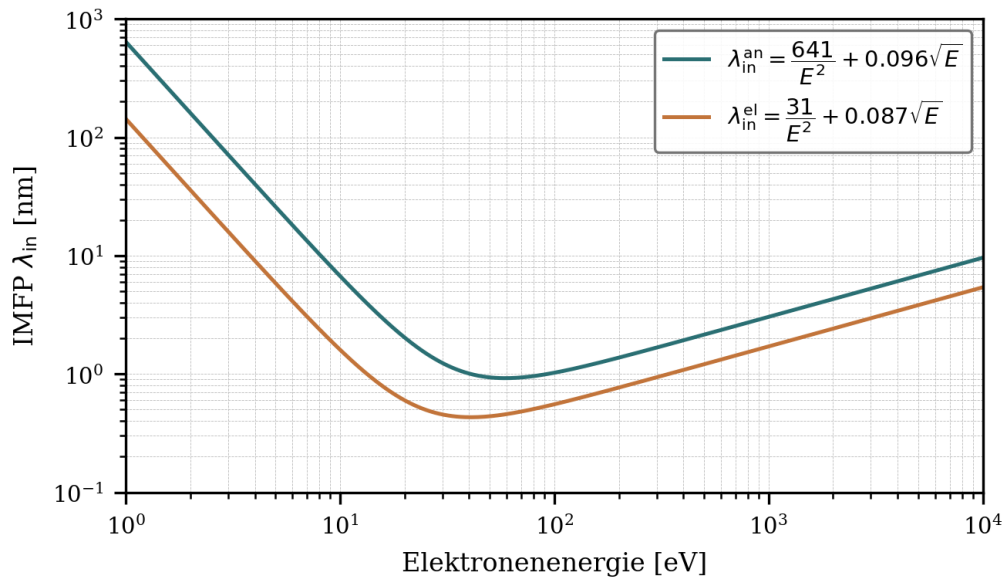


Abbildung 10: Universelle Kurve der inelastischen mittleren freien Weglänge (IMFP) in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Der blaue Graph zeigt den charakteristischen Verlauf für anorganische Materialien λ_{in}^{an} und der kupferfarbene Graph den Verlauf für Elemente λ_{in}^{el} . Erstellt gemäß den Gleichungen aus [16].

Während der IMFP für anorganische Materialien aufgrund ihrer geringeren effektiven Dichte allgemein etwas höher ist, weisen Elemente im Allgemeinen etwas höhere Werte auf. Für die typischen LEED-Energien erreicht der IMFP ein Minimum, sodass die Eindringtiefe der Elektronen auf wenige Atomlagen begrenzt ist. Daher ist die Messmethode besonders oberflächensensitiv, und die Verwendung von Ultrahochvakuum ($p < 10^{-8}$ Pa) ist unerlässlich.

Die in diesem Abschnitt dargestellten physikalischen Grundlagen der niederenergetischen Elektronenbeugung, insbesondere der verwendete Energiebereich, die Oberflächensensitivität sowie die Beschreibung der inelastischen mittleren freien Weglänge stammen aus [6], [13], [16] und [17].

2.2.2 Laue-Bedingung und Ewald-Konstruktion

Wie bereits im Kapitel 2.1.2 beschrieben, können Kristalloberflächen durch zweidimensionale Bravais-Gitter dargestellt werden. Für die Elektronenbeugung bedeutet dies, dass die Beugungsbedingung vollständig durch die zweidimensionale Laue-Bedingung beschrieben werden kann.

Da bei der LEED-Methode ausschließlich die elastisch gestreuten Elektronen betrachtet werden, gilt wegen der Energieerhaltung für die Beträge der Wellenvektoren $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$. Dabei bezeichnet \vec{k}_i den Wellenvektor des einfallenden Elektrons und \vec{k}_f den Wellenvektor des gestreuten Elektrons. Zur Beschreibung des Streuprozesses wird der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ eingeführt. Da allerdings senkrecht zur Oberfläche keine Translationssymmetrie existiert, ist nur die Parallelkomponente \vec{q}^{\parallel} relevant. Somit lautet die 2D-Laue-Bedingung

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 = \vec{q}^{\parallel}. \quad (2.15)$$

Sie bestimmt die Voraussetzungen für eine konstruktive Interferenz der Elektronenwellen und damit für das Auftreten wohldefinierter Beugungsmaxima im LEED-Muster.

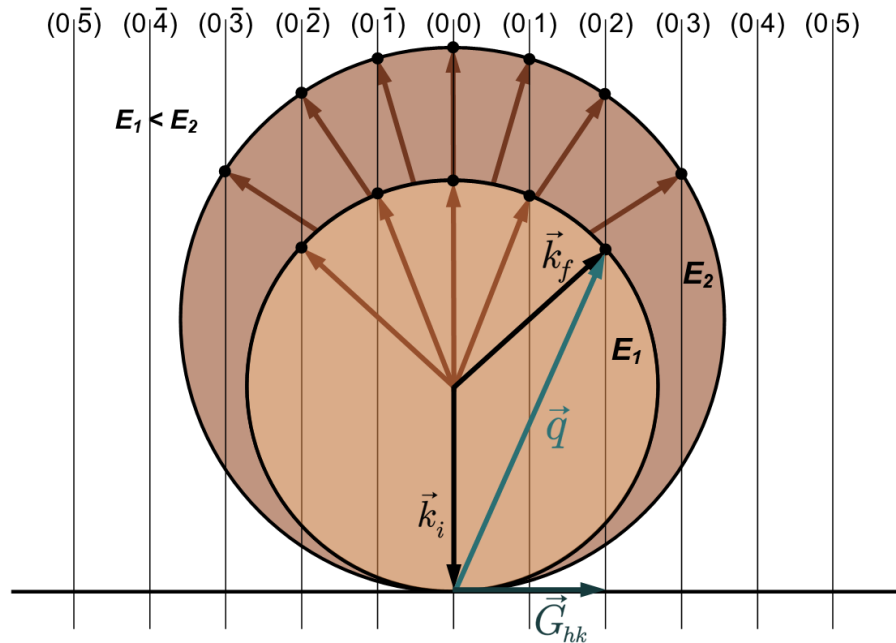


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Ewald-Konstruktion im reziproken Raum. Schnittpunkte der Ewald-Kugel ($|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$) mit den reziproken Gitterstangen erfüllen die Laue-Bedingung $\vec{q}^{\parallel} = \vec{G}_{hk}$ und liefern die beobachtbaren Reflexe. Eigene Darstellung nach [18]

Geometrisch erfolgt die Darstellung der Beugungsbedingung durch die Ewald-Konstruktion. Diese stellt die Gesamtheit der möglichen Richtungen der gestreuten Elektronen durch eine Kugel im reziproken Raum dar. Der Wellenvektor des einfallenden Elektrons \vec{k}_i wird in den Ursprung gelegt. Anschließend wird eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ aufgespannt. Die fehlende Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche führt dazu, dass aus Gitterpunkten

kontinuierliche Gitterstangen werden, welche die Ewald-Kugel schneiden. Jeder Schnittpunkt erfüllt die Bedingung für konstruktive Interferenz und entspricht somit einem möglichen Beugungsreflex mit dem Wellenvektor \vec{k}_f . Die Erhöhung der Elektronenenergie führt zur Erhöhung der Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f und somit zur Vergrößerung des Radius' der Ewald-Kugel. Dadurch werden mehr Gitterstangen geschnitten und es treten mehr Reflexe im LEED-Bild auf. Eine Darstellung der Ewald-Konstruktion ist in Abbildung 11 zu sehen.

Die Darstellung der zweidimensionalen Laue-Bedingung sowie der Ewald-Konstruktion basiert auf den Darstellungen nach [6], [13] und [17].

2.2.3 Knotek-Feibelman-Effekt

Die Verwendung der niederenergetischen Elektronenbeugung zur Aufklärung der Oberflächenstruktur kann bei ionischen Materialien zu Veränderungen bzw. Beschädigungen der Oberfläche führen. Der Grund hierfür ist der Knotek-Feibelman-Effekt. Eben jener Mechanismus der elektronisch induzierten Desorption wurde 1978 von Michael Knotek und Peter Feibelman entdeckt.^[19]

Hierbei handelt es sich um den interatomaren Auger-Effekt. Dieser ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt. Wird ein Atom durch Röntgenstrahlung oder Elektronenbeschuss angeregt, so kann ein Elektron (Primär-Elektron) aus einer inneren Schale, wie zum Beispiel aus der K-Schale, ausgelöst werden. An dieser Stelle entsteht ein Kernloch, das im Anschluss von einem Elektron aus einer höheren Schale, wie zum Beispiel der L-Schale, besetzt werden kann.

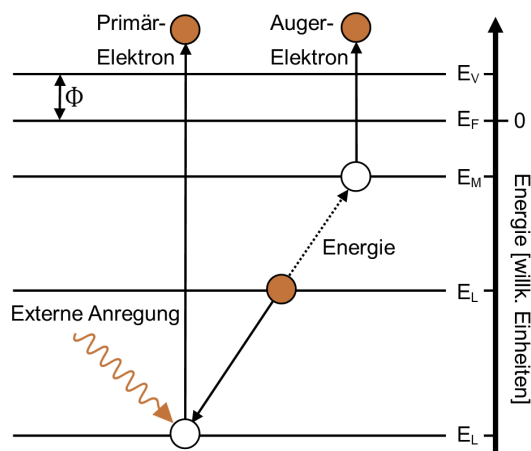
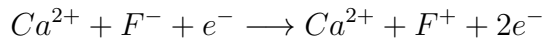


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Elektronenübergänge für den Auger-Effekts im Beispiel des K,L,M-Übergangs in einem Energieschema. Eigene Darstellung nach [20].

Durch die freigewordene Energie kann ein weiteres Elektron (Auger-Elektron), beispielsweise aus der M-Schale, emittiert werden. Bei den in dieser Arbeit hergestellten CaF_2 -Schichten löst der Elektronenstrahl ein Elektron des Kations auf einem entsprechend passenden Energieniveau. Das entstandene Loch wird daraufhin von einem Elektron des Anions aus dem Valenzband gefüllt. Die

freigewordene Energie löst ein weiteres Elektron aus dem Valenzband aus, das emittiert wird. Der Effekt lässt sich durch die Reaktionsgleichung



beschreiben. Die Bildung des positiv geladenen Fluorions führt dazu, dass dieses durch die benachbarten Kationen elektrostatisch abgestoßen wird und von der Oberfläche desorbiert. Die entstandene Anionenfehlstelle stellt eine lokale Störung der Kristallordnung dar und verschlechtert somit die Qualität der Oberfläche.

Die durch den Knotek-Feibelman-Effekt hervorgerufenen Defekte führen zu einer Abschwächung der periodischen Beugungssignale. Innerhalb der LEED-Messung äußert sich dies durch eine Abnahme der Reflexintensität oder auch durch die Verbreiterung der Reflexhalbwidthen.

Die Beschreibung des Knotek-Feibelman-Effekts und des zugrunde liegenden interatomaren Auger-Mechanismus stammt aus den Arbeiten von Knotek und Feibelman^{[21],[22]} sowie aus [17] und [23]

2.2.4 Reflexintensität und Halbwertsbreite

Jenseits der Analyse der Symmetrie des LEED-Musters zur Bestimmung der Oberflächenstruktur stellen die Intensität und die Halbwertsbreite der Reflexe zentrale Kriterien zur Auswertung dar. Sie geben Auskunft über den Grad der Oberflächenordnung.

Die Intensität der LEED-Reflexe ist im Wesentlichen durch die elastische Streuung der Elektronen an den obersten Atomlagen bestimmt und steht in starker Abhängigkeit von der atomaren Ordnung der Oberfläche. Der Zusammenhang lässt sich durch die Überlagerung der Streuwellen aller Atome beschreiben und kann durch den Strukturfaktor F_{hk} ausgedrückt werden:

$$I \propto |F_{hk}|^2. \quad (2.16)$$

Der Strukturfaktor selbst kann als Summe der Streubeiträge aller Atome innerhalb der Oberflächeneinheit zelle gemäß

$$F_{hk} = \sum_j f_j e^{i\vec{G}_{hk} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.17)$$

beschrieben werden. Hierbei bezeichnet f_j den atomaren Streufaktor, der angibt,

wie stark ein einzelnes Atom Elektronen streut. Der Exponentialterm $e^{i\vec{G}_{hk}\cdot\vec{r}_j}$ beschreibt die Phase der gestreuten Welle. So entsteht ein besonders intensiver Reflex, wenn die Streuwellen konstruktiv interferieren.

Die gemessene Reflexintensität liefert daher direkte Informationen über die atomare Ordnung und mögliche Veränderungen an der Oberfläche. Allerdings beeinflussen auch thermische Bewegungen der Atome die Intensität der LEED-Reflexe. Die Schwingungen der Atome führen zu Phasenunschärfen innerhalb der Streuwelle und somit zur Abschwächung der gemessenen Intensität. Dies lässt sich durch den Debye-Waller-Faktor beschreiben, der als Dämpfungsterm die ursprüngliche Intensität beeinflusst:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi^2\langle u^2 \rangle \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right). \quad (2.18)$$

Dabei geht die mittlere quadratische Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage $\langle u^2 \rangle$ in den Exponentialterm ein. Mit steigender Temperatur und zunehmendem Beugungswinkel θ wird die Dämpfung stärker und die Intensität der Reflexe geringer.

Neben der Intensität liefert auch die Halbwertsbreite der Reflexe wertvolle Informationen über die Ordnung der Oberfläche. Schmale Reflexe weisen auf eine hohe Ordnung und große Domänengrößen hin, während breite Reflexe auf Defekte oder Rauigkeit der Oberfläche hindeuten.

In idealisierter Form können die Reflexe durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden, bei der die Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum, FWHM) durch

$$\text{FWHM} = 2\gamma \quad (2.19)$$

mit der Halbwertshalbbreite γ definiert ist. In der Praxis weicht die Form der Reflexe von der idealisierten Form ab, da diese durch instrumentelle Effekte wie den Fokus der LEED-Kamera beeinflusst wird. Eine leichte Defokussierung der Kamera führt zu einer gaußförmigen Verbreiterung der Reflexe. Auf die genaue Wahl der Linienform wird jedoch noch einmal ausführlich im theoretischen Teil der Röntgenelektronenspektroskopie eingegangen.

Neben instrumentellen Einflüssen tragen auch physikalische Prozesse wie die thermische Gitterschwingung oder Aufladungseffekte zur Veränderung der Reflexform bei. Die thermischen Gitterschwingungen reduzieren aufgrund des

Debye-Waller-Effekts nicht nur die Intensität der Reflexe, sondern führen auch zu einer leichten Reflexverbreiterung. Zudem kann es bei dünnen, elektrisch isolierenden Kristallschichten zu Aufladungseffekten kommen. Durch die Aufladung der Oberfläche entsteht ein lokales elektrisches Feld, das die einfallenden und gestreuten Elektronen beeinflusst. Dies kann zu einer Verschiebung der Reflexe oder zu inhomogenen Verbreiterungen führen.

Die Beschreibung der LEED-Reflexintensität, des Strukturfaktors, der temperaturabhängigen Intensitätsabschwächung durch den Debye-Waller-Faktor sowie die Interpretation der Reflexhalbwidthbreite als Maß für die Oberflächenordnung basiert auf den Darstellungen in [6], [8], [13] und [17].

2.3 XPS - Röntgenelektronenspektroskopie

Um die chemische Zusammensetzung der hergestellten Schichten zu untersuchen, wird in dieser Arbeit die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) verwendet. Bei dieser Analyseverfahren werden Röntgenphotonen mit der Energie $E_{ph} = h\omega$ auf die Probe gestrahlt. Gemäß dem photoelektrischen Effekt lösen die Röntgenphotonen Elektronen aus dem Festkörper, wenn ihre Anregungsenergie größer als die Bindungsenergie E_B der Elektronen relativ zur Fermi-Energie E_F ist. Die Anregungsenergie des eingestrahnten Röntgenphotons ergibt sich aus der verwendeten Aluminium-Anregungsquelle und beträgt 1486,6 eV. Für die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich dementsprechend

$$E_{kin} = h\omega - E_B - \Phi_A. \quad (2.20)$$

Hierbei entspricht Φ_A der materialspezifischen Austrittsarbeit. Zusätzlich besitzt das Spektrometer selbst eine Austrittsarbeit Φ_s , sodass sich eine modifizierte kinetische Energie

$$E'_{kin} = h\omega - E_B - \Phi_s. \quad (2.21)$$

ergibt. Die Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung der Energiebilanz für eine XPS-Messung.

Die kinetische Energie E'_{kin} der Elektronen kann mithilfe eines Linsensystems und eines Halbkugelanalysators durch Channeltrons aufgenommen werden. An die beiden Halbkugeln kann eine Spannung angelegt werden, sodass sich zwischen diesen ein elektrisches Feld aufbaut. Durch dieses lässt sich eine

Passenergie E_{Pass} für die Elektronen einstellen. Nur Elektronen mit einer kinetischen Energie nahe der Passenergie können den Analysator passieren und vom Detektor erfasst werden. Elektronen mit größerer oder kleinerer Energie werden abgelenkt und entsprechend nicht erfasst.

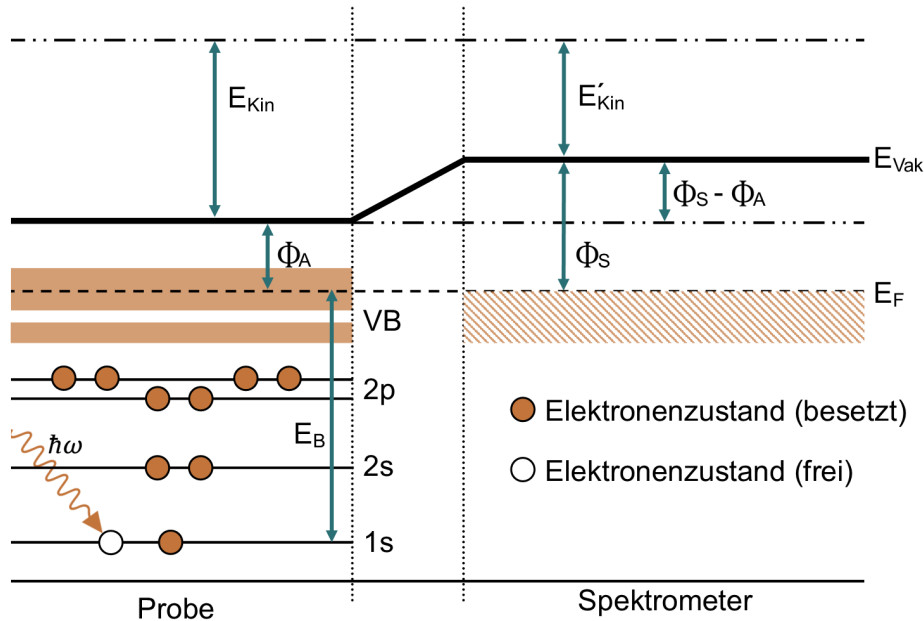


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Energiebilanz für eine XPS-Messung. Eigene Darstellung nach [24], vgl. [4].

Innerhalb des XPS-Spektrums sind charakteristische Peaks erkennbar, die den Elektronen aus spezifischen Atomorbitalen zugeordnet werden können. Die zugrunde liegenden Bindungsenergien unterscheiden sich elementspezifisch. Im Wesentlichen werden diese durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Atomkern bestimmt. Hierbei hängt die Wechselwirkung beider direkt von der Kernladung und somit von der Protonenanzahl des Kerns ab. Diese Wechselwirkung hängt direkt von der Kernladung ab, also der Anzahl der Protonen im Kern.

Zur Auswertung der Spektren wird zunächst ein Shirley-Untergrund von den Photoelektronen-Peaks subtrahiert, welcher den Einfluss der inelastisch gestreuten Elektronen korrigiert. Für diesen Untergrund wird die Annahme getroffen, dass der Hintergrund bei einer Energie E proportional zur Anzahl der Elektronen ist, die bei höherer Energie mit Energieverlust ins Signal gestreut werden. Hierfür werden zunächst im Spektrum zwei Grenzen E_{min} und E_{max} ausgewählt, an denen das Spektrum flach ist. An dieser Stelle gelten $B(E_{min}) = B_{min}$ und $B(E_{max}) = B_{max}$ mit der energieabhängigen Hintergrundintensität $B(E)$.

Somit ergibt sich für die gesamte Hintergrundfunktion

$$B(E) = B_{\min} + (B_{\max} - B_{\min}) \cdot \frac{\int_E^{E_{\max}} [I(E') - B(E')] dE'}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} [I(E') - B(E')] dE'}. \quad (2.22)$$

Da die Funktion auf beiden Seiten von $B(E)$ abhängt, muss sie iterativ gelöst werden.

Die nach der Subtraktion des Untergrunds übrig gebliebenen Photoelektronen-Peaks werden durch eine Kombination aus Gauß- und Lorentzfunktion angepasst. Dabei ist der Lorentzanteil der Peaks intrinsisch, beziehungsweise physikalisch, und der Gaußanteil extrinsisch, beziehungsweise experimentell, bedingt. Daher müsste der Peak durch eine Faltung beider Funktionen, der Voigt-Funktion, gefittet werden. Allerdings wird innerhalb des Programms die Pseudo-Voigt-Funktion $P(E)$ verwendet, da diese numerisch schneller und einfacher lösbar ist. Bei dieser handelt es sich um eine Linearkombination der Gaußfunktion $G(E)$ und der Lorentzfunktion $L(E)$ gemäß den Gleichungen

$$P(E) = \eta \cdot L(E) + (1 - \eta) \cdot G(E), \quad (2.23)$$

$$P(E) = \eta \cdot \left(\frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma}{(\Delta E)^2 + \gamma^2} \right) + (1 - \eta) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \cdot \exp \left(-\frac{(\Delta E)^2}{2\sigma^2} \right) \right) \quad (2.24)$$

mit dem Mischparameter η und $\Delta E = E - E_0$. Mit Hilfe des Fits lassen sich die genaue Position und die Fläche des Peaks bestimmen. Während aus der Position Informationen über die chemische Bindung des Elements, wie beispielsweise der Oxidationsstufe, gewonnen werden können, kann durch den Vergleich der Flächen zweier Elemente die Stöchiometrie bestimmt werden.

Die Fläche eines Peaks A_j ist hierbei proportional zur Anzahl der emittierten Photoelektronen eines bestimmten Orbitals. Zusätzlich zur Konzentration des jeweiligen Elements hängt diese jedoch auch von verschiedenen physikalischen und apparativen Faktoren ab und lässt sich durch die Beziehung

$$A_j = n_j \cdot f \cdot \Lambda_j(E, t_f) \cdot \sigma_j(\hbar\omega) \cdot K(E) \quad (2.25)$$

mit der Teilchendichte $n_j = \frac{N_j}{V}$, dem Photonenfluss f , dem photoionisierenden Wirkungsquerschnitt bei der Photoenergie $\hbar\omega$, einem geräteabhängigen Korrekturfaktor $K(E)$ und der effektiven inelastischen freien Weglänge $\Lambda_j(E, t_f)$ beschreiben. Letztere ist abhängig von der Energie E und der Schichtdicke t_f

gemäß

$$\Lambda_j(E, t_f) = \Lambda_j(E) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t_f}{\Lambda_j(E)}\right) \right). \quad (2.26)$$

Für das stöchiometrische Verhältnis zweier Elemente folgt aus Gleichung 2.25 somit

$$\frac{A_i}{A_i + A_j} \quad \text{mit} \quad A_{i,j} = n_{i,j} f \Lambda_{i,j}(E, t_f) \sigma_{i,j}(\hbar\omega) K(E). \quad (2.27)$$

Die theoretischen Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie der quantitativen Auswertung der Peaks folgen der Darstellung in [25] und [13]. Die verwendeten Wirkungsquerschnitte stammen aus den Berechnungen von Scofield^[26], während der Untergrund nach dem Modell von Shirley^[27] behandelt wird. Anwendungen dieser Auswertemethodik finden sich beispielsweise in [28].

2.4 XRR - Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (engl.: x-ray reflectometry, XRR) ist eine etablierte Methode zur zerstörungsfreien Bestimmung der Schichtdicke und der Grenzflächenrauigkeit dünner Filme. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Messtechnik zur Charakterisierung der dicksten hergestellten CaF₂-Schicht angewendet, um daraus Rückschlüsse auf die Schichtdicken dünnerer Proben zu ziehen. Da der Großteil der Schichten unterhalb der praktischen Nachweisgrenze für XRR lag, war eine direkte Auswertung dieser Proben nicht möglich. Dennoch wird in diesem Kapitel eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der Röntgenreflektometrie gegeben.

Unter einem kleinen Winkel von $\Theta_i \leq 5^\circ$ wird ein Röntgenstrahl auf die Probe gerichtet und die Intensität des reflektierten Strahls im Ausfallwinkel Θ_r in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen. Eine schematische Darstellung des Messprinzips und des Strahlengangs ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Grundlage der Messmethode ist die Reflexion elektromagnetischer Strahlung an Grenzflächen von Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes. Diese ergeben sich aus der Dispersion δ und dem Koeffizienten der Absorption β gemäß der Gleichung

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (2.28)$$

Da Röntgenphotonen eine deutlich höhere Energie besitzen als die typischen

elektronischen Übergänge in Atomen, ist ihre Wechselwirkung mit Materie vergleichsweise schwach. Entsprechend liegen die Werte für δ und β zwischen 10^{-5} und 10^{-6} . Aufgrund der geringen Abweichung kann der Brechungsindex somit vernachlässigt werden.

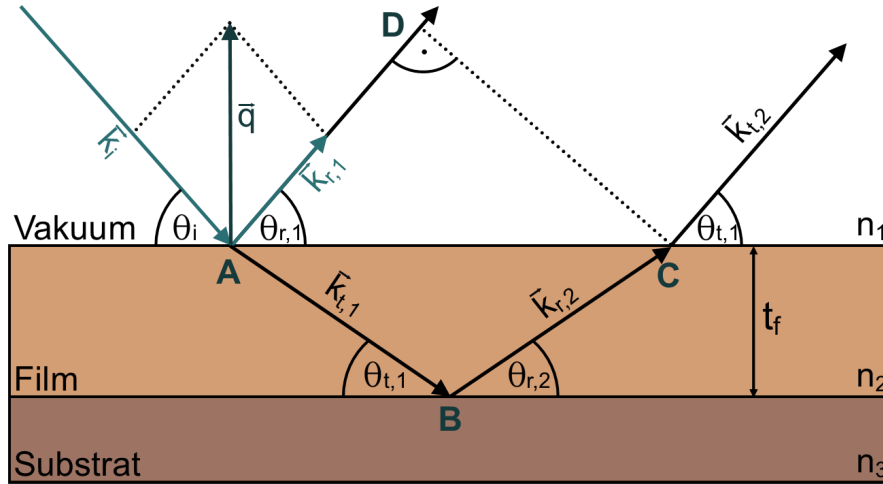


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Strahlengangs bei der Röntgenreflektometrie (XRR). Die einfallende Röntgenstrahlung k_i trifft unter dem Winkel Θ_i auf die Schichtoberfläche. Ein Teil wird reflektiert ($k_{r,1}$), ein anderer Teil transmittiert, an der Substratgrenzfläche reflektiert ($k_{r,2}$) und anschließend wieder nach außen transmittiert. Die interferierenden Strahlen durchlaufen unterschiedliche optische Wege, deren Gangunterschied über geometrische Strecken wie \overline{AB} , \overline{BC} und \overline{AD} beschrieben wird. Eigene Darstellung nach [24], vgl. [4].

Für kleine Einfallswinkel unterhalb des materialspezifischen kritischen Winkels Θ_c tritt Totalreflexion auf. Dieser kritische Winkel lässt sich nach dem Gesetz von Snellius näherungsweise durch

$$\Theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.29)$$

berechnen. Oberhalb von Θ_c transmittiert ein Teil der Röntgenstrahlung an der Grenzfläche zwischen Film und Vakuum und reflektiert anschließend an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film. Der am Substrat reflektierte Röntgenstrahl $k_{r,2}$ transmittiert erneut die Grenzfläche zwischen Film und Vakuum und interferiert mit dem direkt reflektierten Röntgenstrahl $k_{r,1}$. Es ergibt sich hierbei ein Gangunterschied von

$$\Delta s = n_2 (AB + BC) - n_1 AD. \quad (2.30)$$

Da der Brechungsindex vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich die Gleichung mithilfe geometrischer Überlegungen zu

$$\Delta s = AB + BC - AD \approx 2t_f \sin(\Theta_i). \quad (2.31)$$

Dieser Gangunterschied führt je nach Phasenlage zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, sodass sich in der Auftragung der reflektierten Intensität I_R in Abhängigkeit des Einfallswinkels Θ_i in Form des Streuvektors q Oszillationen zeigen. Hierbei berechnet sich der Streuvektor durch die Gleichung

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta_i) \quad (2.32)$$

mit der Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichts λ . In Abbildung 15 sind exemplarisch die Ergebnisse einer XRR-Messung dargestellt.

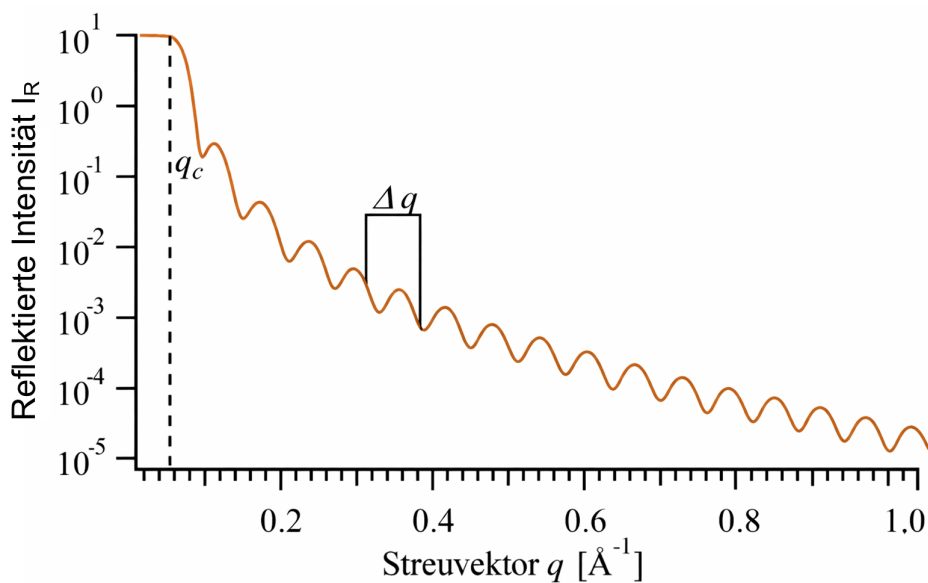


Abbildung 15: Exemplarische Darstellung einer XRR-Messung eines Einzschichtsystems. Die reflektierte Intensität I_R ist dabei als Funktion des Streuvektors q dargestellt. Die periodischen Oszillationen, bekannt als Kiessig-Fringes, entstehen durch Interferenz zwischen an der Filmoberfläche und an der Grenzfläche zum Substrat reflektierten Strahlen. Eigene Darstellung nach [11], vgl. [4].

Die Oszillationen der reflektierten Intensität werden Kiessig-Fringes genannt und können in Einschichtsystemen verwendet werden, um die Schichtdicke gemäß

$$t_f = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.33)$$

mit dem Abstand zweier benachbarter Oszillationsmaxima Δq zu berechnen. Für Mehrschichtsysteme ist die Näherung nicht mehr für die Schichtdickenbestimmung anwendbar. Stattdessen wird in diesem Fall der Parratt-Algorithmus zum Anpassen der Messdaten benutzt.

Die Informationen innerhalb dieses Abschnitts über die Röntgenreflektometrie, einschließlich der Beschreibung von Totalreflexion, Kiessig-Fringes und der Auswertung mittels des Parratt-Algorithmus, stammen aus [6], [29] und [30].

3 Materialsystem

Dieses Kapitel dient der Vorstellung der Materialien, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Hierbei wird zunächst auf die Kristallstruktur, die Oberflächenrekonstruktion sowie die elektronischen Eigenschaften des Siliciums (111) eingegangen, das als Substrat eingesetzt wurde. Im Anschluss wird auf die Eigenschaften des Filmmaterials Calciumfluorid eingegangen.

3.1 Silicium - Si(111)

Silicium ist ein Element der 4. Hauptgruppe und kristallisiert in der Diamantstruktur. In diesem Gitter bildet jedes Siliciumatom vier kovalente Bindungen in tetraedrischer Geometrie zu den Nachbaratomen aus. Die Bindungswinkel liegen bei $109,5^\circ$ und sind charakteristisch für die sp^3 -Hybridisierung. Die Einheitszelle der Diamantstruktur ist in der Abbildung 16 dargestellt. Die Gitterkonstante beträgt $a_S = 5,43 \text{ \AA}$.^[31]

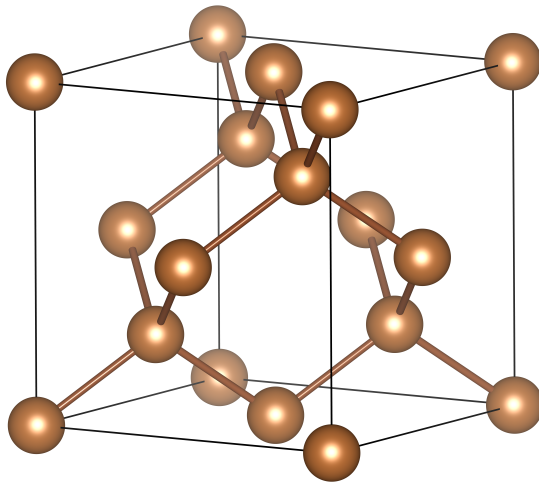


Abbildung 16: Einheitszelle der Diamantstruktur.

Für die Arbeit wurde Si(111) als Substrat verwendet. Innerhalb der [111]-Richtung sind die Ebenen dabei dicht gepackt und besitzen eine ABCABC-Stapelreihenfolge mit einem Lagenabstand von $3,14 \text{ \AA}$.^[31] Durch den Schnitt des Kristalls bildet sich ein hexagonales Netz an Oberflächenatomen aus, die jeweils drei Bindungen in das Volumen und eine ungesättigte Bindung in Richtung der Oberfläche besitzen.

Die offene Bindung macht die Si(111)-(1x1)-Oberfläche energetisch instabil. Aus diesem Grund findet im Temperaturbereich zwischen 380° und 950° gemäß [32] eine Oberflächenrekonstruktion zu Si(111)-(7x7) statt, die durch das **Dimer-Adatom-Stacking-fault-Modell** (Abk. DAS-Modell) beschrieben werden kann.^[33] Die rhombische Einheitszelle der 7x7-Struktur besitzt eine Kantenlänge von $7 \cdot 3,84 \text{ \AA} = 26,88 \text{ \AA}$ und ist in der Abbildung 17 dargestellt.

In dieser Rekonstruktion reduzieren sich die 49 freien Valenzen auf 19 freie Valenzen innerhalb der Einheitszelle.^[33] Die 7×7 -Einheitszelle besteht hierbei aus charakteristischen Strukturelementen:

Eine zentrale Besonderheit der Rekonstruktion stellt die Aufteilung der Einheitszelle in zwei Hälften dar, die sich in ihrer Stapelreihenfolge unterscheiden. Die eine Hälfte entspricht der unversetzten ABC-Stapelreihenfolge der Diamantstruktur, während die andere Hälfte entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung eine versetzte ACB-Stapelreihenfolge aufweist.

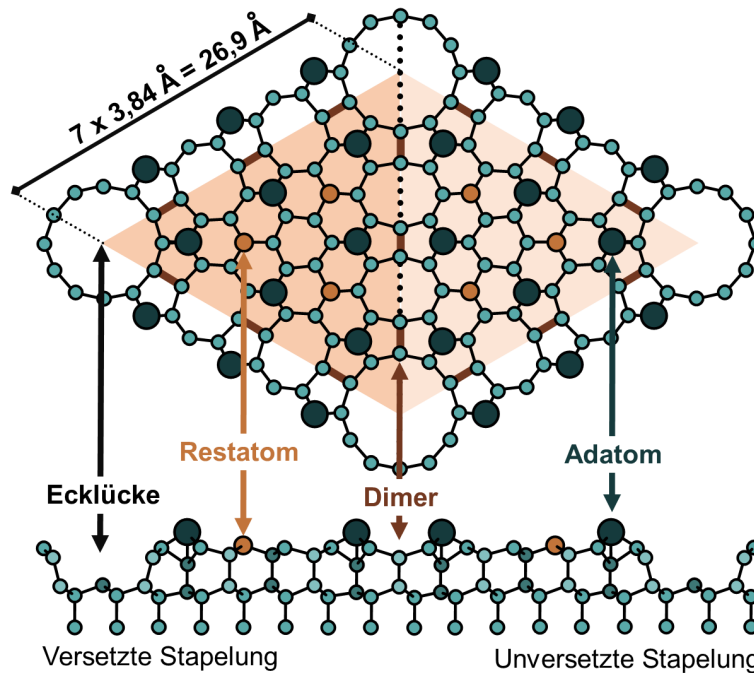


Abbildung 17: 7×7 -Rekonstruktion des Si(111) in der Aufsicht (oben) und in der Seitenansicht (unten). Eigene Darstellung nach [17], vgl. [4].

In der Grenzregion zwischen der unversetzten und der versetzten Hälfte der Einheitszelle befinden sich die neun Dimere. Diese bestehen aus zwei benachbarten Siliciumatomen, die eine zusätzliche Si-Si-Bindung ausgebildet haben. Sie reduzieren die Anzahl der ungesättigten Bindungen entlang der Grenzlinie und tragen somit ebenfalls zur Stabilisierung der Oberfläche bei.

Auf der obersten Lage befinden sich zwölf Adatome, die eine verbleibende ungesättigte Bindung aufweisen und ringförmig um die Vakanzen angeordnet sind. Diese Adatome sättigen die darunterliegenden Siliciumatome teilweise und verringern dadurch die Oberflächenenergie deutlich.

Eine Lage unterhalb der Adatome befinden sich sechs Restatome pro Einheitszelle. Jedes Restatom ist mit drei Nachbaratomen im darunterliegenden

Siliciumgitter kovalent gebunden, während die vierte Bindung ungesättigt bleibt.

In den vier Ecken der rekonstruierten Einheitszelle befinden sich in der obersten Schicht der Oberfläche lokale Vakanzen, die Ecklücken genannt werden. Sie reduzieren die Oberflächenenergie durch eine lokale Entlastung in den Adatom-Bereichen. Unterhalb jeder Ecklücke befindet sich ein Siliciumatom mit einer nach oben gerichteten, ungesättigten Bindung

Insgesamt führt die Kombination aus Stapelfehlern, Dimeren, Atomen, Restatomen und Ecklücken zu einer deutlichen Reduktion der Oberflächenenergie und macht die 7×7 -Rekonstruktion zur energetisch stabilsten Konfiguration der Si(1 1 1)-Oberfläche.

Die in diesem Abschnitt dargestellten strukturellen Eigenschaften der Si(1 1 1)-Oberfläche sowie der Si(1 1 1)-(7×7)-Rekonstruktion basieren auf [32]–[35].

3.2 Calciumfluorid - CaF_2

Calciumfluorid ist ein ionisch gebundener Isolator, der aus Ca^{2+} -Kationen und F^- -Anionen besteht. Es besitzt gemäß [36] eine Bandlücke von 12,1 eV und weist somit bei Raumtemperatur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit auf. Aufgrund der minimalen Leckströme ist CaF_2 insbesondere als Gate-Isolationsschicht von Interesse.

Calciumfluorid kristallisiert in der kubischen Fluoritstruktur. Die Ca^{2+} -Kationen bilden ein flächenzentriertes kubisches Gitter (fcc-Gitter) aus, während die F^- -Anionen die Tetraedertücken des Gitters besetzen. Somit ist das einfach kubische Gitter (sc-Gitter) der Fluoridionen um ein Viertel der Raumdiagonale verschoben. Die Einheitszelle des Calciumfluorids ist in der Abbildung 18 dargestellt.

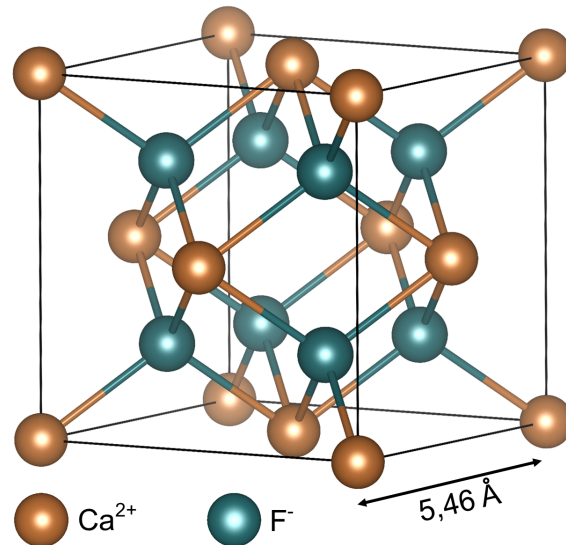


Abbildung 18: Einheitszelle der Calciumfluoridstruktur.

Die Gitterkonstante von $\text{CaF}_2(111)$ beträgt bei Raumtemperatur $a_F = 5,46 \text{ \AA}$.^[37] Dies ergibt nach Gleichung (2.11) eine Gitterfehlانpassung von etwa 0,58 % gegenüber $\text{Si}(111)$. Die Schmelztemperatur von Calciumfluorid liegt bei $1423 \text{ }^\circ\text{C}$.^[37] Aufgrund dessen bleibt das Material bei Substrattemperaturen von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ chemisch und strukturell unverändert.^[38]

4 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der experimentellen Anlagen sowie der Probenpräparation behandelt. Zunächst wird der Aufbau der verwendeten Ultrahochvakuumanlage beschrieben. Anschließend folgt eine Beschreibung der eingesetzten Messanlagen. Dazu gehören die LEED-Messanlage, die sich innerhalb der Ultrahochvakuumkammer befindet, sowie die XPS- und XRR-Messanlagen.

4.1 Ultrahochvakuum-Anlage

Die Probenpräparation sowie die LEED-Messungen an den hergestellten Proben wurden in-situ in einer Ultrahochvakuumanlage (UHV-Anlage) durchgeführt, um den Einfluss von ungewollten Adsorbaten zu reduzieren. Aufgrund der hohen Reaktivität der Siliciumatome können bereits geringste Mengen an Fremdatomen die Substratoberfläche kontaminieren, die Rekonstruktion der (7×7) -Struktur verhindern sowie das Schichtwachstum des Calciumfluorids beeinflussen. Darüber hinaus ist für die LEED-Messung eine geordnete Oberfläche entscheidend. Adsorbierte Fremdatome stören die Oberflächenordnung und erhöhen den Anteil diffus gestreuter Elektronen, wodurch der Kontrast der Beugungsmaxima reduziert wird. Die Durchführung der Probenpräparation und der LEED-Messungen im Ultrahochvakuum ist daher unabdingbar.

Die UHV-Anlage, die für die Versuche verwendet wurde, besteht aus drei voneinander getrennten Kammern: einer Schleuse, einer großen Analyse- und Präparationskammer und einer STM-Kammer. Die Kammern sind über Transferarme miteinander verbunden, über welche die Proben zwischen den Kammern bewegt werden können. Der Aufbau der Anlage ist in der Abbildung 19 schematisch dargestellt. Über die Schleuse werden die Proben zunächst in das System eingebracht. Die sich auf der gegenüberliegenden Seite befindende STM-Kammer konnte im Rahmen der Arbeit nicht verwendet werden, ist jedoch ebenso wie die Schleuse über Schieberventile von der Hauptkammer getrennt, sodass die Kammern unabhängig voneinander belüftet oder evakuiert werden können.

Der notwendige Ultrahochvakuumdruck innerhalb der Kammern wird über ein mehrstufiges Pumpsystem realisiert. Die Basis bildet eine Drehschieberpumpe, welche ein Vorvakuum von etwa 10^{-2} mbar erzeugt. Hierbei arbeitet die Pumpe nach dem Prinzip der Volumenverdrängung. Im Inneren befindet sich ein exzentrisch gelagerter Rotor mit beweglichen Schiebern, die den Pumpenraum

in mehrere Kammern segmentieren. Durch die Rotation verringert sich kontinuierlich das Volumen der Kammern. Das verdichtete Gas wird anschließend über ein Auslassventil ausgestoßen. Zur weiteren Reduktion des Kammerdrucks wird als zweite Stufe eine Turbomolekularpumpe verwendet. Diese arbeitet nach dem Prinzip der Impulsübertragung. Die Pumpe besteht aus schnell rotierenden Rotorblättern, deren schräg ausgerichtete Blätter bei jeder Kollision einen Impuls auf die Gasmoleküle übertragen und in Richtung des Auslasses lenken. So entsteht ein gerichteter Molekularstrom, durch den der Anlagendruck bis auf 10^{-8} mbar gesenkt werden kann.

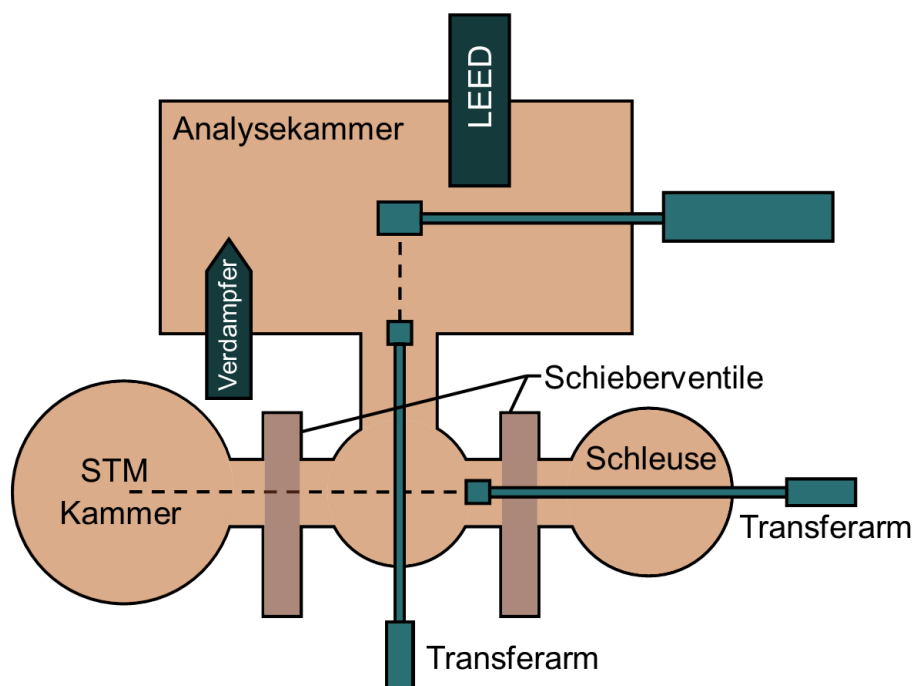


Abbildung 19: Schematische Darstellung der UHV-Anlage bestehend aus einer Schleuse, einer Analyse- und einer STM-Kammer. Die Kammern sind über Transferarme miteinander verbunden und durch Schieberventile voneinander getrennt. In der Hauptkammer kann CaF_2 verdampft werden sowie LEED-Messungen durchgeführt werden.

Um noch niedrigere Drücke bis zu 10^{-10} mbar zu erreichen, wird zusätzlich eine Ionengetterpumpe eingesetzt. In dieser werden die verbliebenen Gasmoleküle durch ein elektrisches Feld ionisiert und daraufhin auf einer metallischen Oberfläche chemisch gebunden. Zusätzlich wird das Pumpsystem durch eine Titansublimationspumpe unterstützt, bei der periodisch Titan auf eine Oberfläche verdampft wird, wobei die entstehende Titanoberfläche Restgase chemisch bindet. Nachdem die Oberfläche gesättigt ist, wird erneut Titan verdampft, sodass erneut eine reaktive Oberfläche zur Verfügung steht. Während der Versu-

che blieb diese Pumpe allerdings deaktiviert, um während der Langzeitmessung mögliche Kontaminationen der Probenoberfläche zu vermeiden. Der theoretisch mögliche Druck wird in der Praxis nicht vollständig erzielt, da kleinste Leckagen, beispielsweise durch minimale Undichtigkeiten an den Kupferdichtungen, den Druck erhöhen. So lag der Realdruck der Anlage während der Versuche im unteren 10^{-9} mbar-Bereich.

Nach Erreichen des Arbeitsvakuums kann die Probe innerhalb der Schleuse über die Transferarme auf den Probenhalter in der Analysekommer überführt werden. In dieser befinden sich sowohl der Verdampfer als auch die LEED-Messanlage. Zur Änderung der Probenposition und Ausrichtung kann der Probenhalter innerhalb der Analysekommer in drei Raumrichtungen (x , y , z) verschoben werden. Ebenfalls lässt sich der Halter um die z -Achse drehen (φ) sowie senkrecht dazu verkippen (θ). Dadurch lässt sich die Probe sowohl zwischen Verdampfer und LEED-System hin und her bewegen als auch gezielt in den Elektronenstrahl der LEED-Anlage ausrichten.

4.2 Verdampfer

Zum Verdampfen des Calciumfluorids wird eine Effusionszelle, auch Knudsen-Zelle genannt, verwendet. Das CaF_2 befindet sich innerhalb eines Tiegels aus pyrolytischem Bornitrid (PBN), der aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität auch bei Temperaturen über $1500\text{ }^\circ\text{C}$ geeignet ist.^{[39],[40]} Mit Hilfe eines Heizfilaments kann die Temperatur des Tiegels präzise über eine Steuereinheit und eine externe Spannungsquelle geregelt sowie über ein eingebautes Thermoelement ausgelesen werden. Dadurch kann das Material im Tiegel kontrolliert sublimieren und durch eine kleine Öffnung als Molekularstrahl in Richtung Probe austreten.

Um das Wachstum ultradünner Schichten zu ermöglichen, wurde eine Temperatur von $1080\text{ }^\circ\text{C}$ für den Verdampfer gewählt. Bei dieser Temperatur sublimiert das Material mit ausreichender Rate, um einen stabilen Molekularstrahl auszubilden.^[41]

4.3 Probenpräparation

Für das Substrat werden Si(111)-Wafer mit einem Miscut von 4% verwendet, die zunächst in Rechtecke mit einer Abmessung von etwa $0,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$ geschnitten werden. Nach dem Zuschnitt werden diese jeweils 10 Minuten in destilliertem Wasser, in Aceton und in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt.

Durch die Kombination unterschiedlicher Lösungsmittel mit den Kavitationsblasen des Ultraschalls lassen sich sowohl salz- und staubhaltige Verunreinigungen als auch organische Rückstände wie Öle und Fette effektiv von der Oberfläche entfernen.

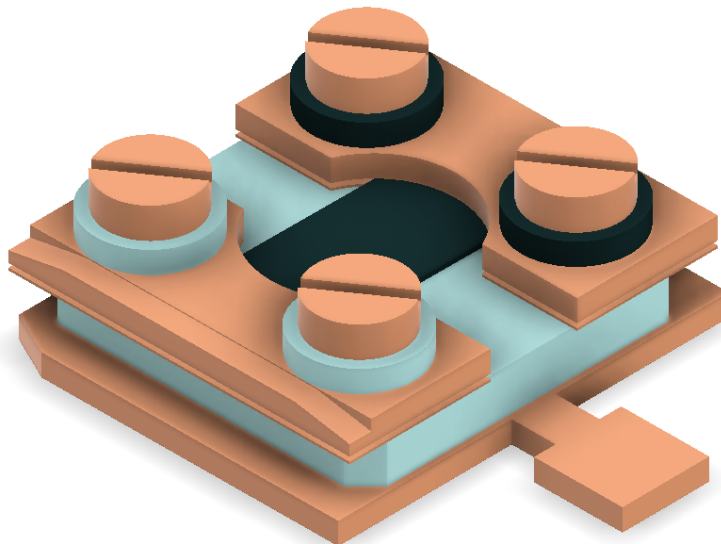


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Probenhalters aus einer Grundplatte (kupferfarben), einer dazwischenliegenden Aluminiumnitrid-Keramik (hellblau) sowie mehreren Metallplättchen (kupferfarben) mit kreisförmiger Aussparung, in der die Probe (dunkelblau) positioniert ist. Auf beiden Seiten des Haltes sind leitende (dunkelblau) und isolierende Hülsen (hellblau) zur Verschraubung angebracht.

Nach der Reinigung wird das Substrat in den Probenhalter eingebaut. Der Aufbau des Halters ist in der Abbildung 20 schematisch dargestellt. Auf der Grundplatte wird eine Aluminiumnitrid-Keramik als Isolator verwendet. Auf beiden Seiten der Keramik befinden sich zwei dünne Metallplättchen mit einer kreisförmigen Aussparung in der Mitte. Das Substrat wird mittig in diese Aussparung eingelegt, sodass es mechanisch durch zwei weitere Metallplättchen fixiert und gleichzeitig elektrisch kontaktiert werden kann.

Zur Befestigung und elektrischen Anbindung der Heizung der Probe wird die gesamte Stapelstruktur durch Löcher in der Keramik und den Metallplättchen mit Schrauben zusammen gespannt. Hierbei werden auf der einen Seite des Halters isolierende Hülsen und auf der anderen Seite leitende Hülsen verwendet.

Nach dem Einbau der Probe in den Halter wird dieser in die UHV-Kammer eingeschleust und über Nacht durch eine Direktstromheizung bei 650 °C ausgeheizt. Durch diesen Schritt werden organische Rückstände und Kohlenstoffverunrei-

nigungen, die sich bei der Bearbeitung und Reinigung auf der Oberfläche abgesetzt haben, vom Substrat entfernt.

Um zusätzlich die dünne SiO₂-Schicht zu entfernen und eine saubere Si(1 1 1) – (7 × 7)-Oberflächenrekonstruktion herzustellen, wird ein sogenanntes Flash-Annealing durchgeführt. Hierbei wird die Probe schnell auf eine Temperatur von 1150 °C gebracht und anschließend auf 830 °C heruntergekühlt. Diese Temperatur wird dreißig Sekunden gehalten und die Probe anschließend wieder schnell auf 1150 °C erhitzt. Der gesamte Vorgang wird mehrfach wiederholt. Während des Flash-Annealings ist darauf zu achten, dass der Druck der UHV-Kammer nicht 10⁻⁸ mbar überschreitet, um erneute Adsorptionen zu vermeiden.

Die Temperatur der Probe wird mit einem Pyrometer gemessen, das auf die Mitte der Probe ausgerichtet wird. Dabei ist darauf zu achten, dass sich aufgrund der Direktstromheizung auf der Probe ein ausgeprägter Temperaturgradient ausbildet, der bei der Interpretation der Wachstumsbedingungen berücksichtigt werden muss.

Zur anschließenden Bedampfung der Probe wird diese so ausgerichtet, dass sie möglichst senkrecht und mit geringem Abstand zum Verdampfer positioniert ist. So wird ein gleichmäßiger Materialfluss und ein reproduzierbares Schichtwachstum gewährleistet. Die genauen Einstellungen des Probenhalters wurden hierbei aus der zuvor durchgeführten Arbeit [38] übernommen.

4.4 LEED-Messplatz

Innerhalb dieser Arbeit wurde die Untersuchung der Gitterstruktur in-situ mit einem MCP-LEED-System durchgeführt. Der Aufbau besteht grundsätzlich aus einer Elektronenkanone zur Erzeugung und Fokussierung niederenergetischer Elektronen, einem Gittersystem zur Filterung inelastisch gestreuter Elektronen, der namensgebenden Mikrokanalplatte (engl.: microchannel plate, MCP) zur Verstärkung der Signalstärke und einem Fluoreszenzschirm. Zusätzlich sind im LEED-Aufbau die Probe selbst und eine CMOS-Kamera zur Aufnahme des Fluoreszenzbildes inbegriffen.

In Abbildung 21 ist der Aufbau des Systems schematisch dargestellt.

Die Elektronenkanone besitzt eine Kathode mit einem Wolfram-Rhenium-Filament, die bei einem angelegten Strom I_e Elektronen emittiert. Zur Reduktion der Divergenz des Strahls wird ein Wehneltzylinder verwendet. Durch das Anlegen einer Spannung U_{weh} wird ein elektrisches Feld erzeugt, das den Elektronenstrahl bündelt und dessen Divergenz reduziert. Hinter dem Wehnelt-

zylinder liegt zusätzlich ein Fokuslinsensystem, um den Elektronenstrahl weiter zu fokussieren. Dieses wird mit der Spannung U_{foc} betrieben.

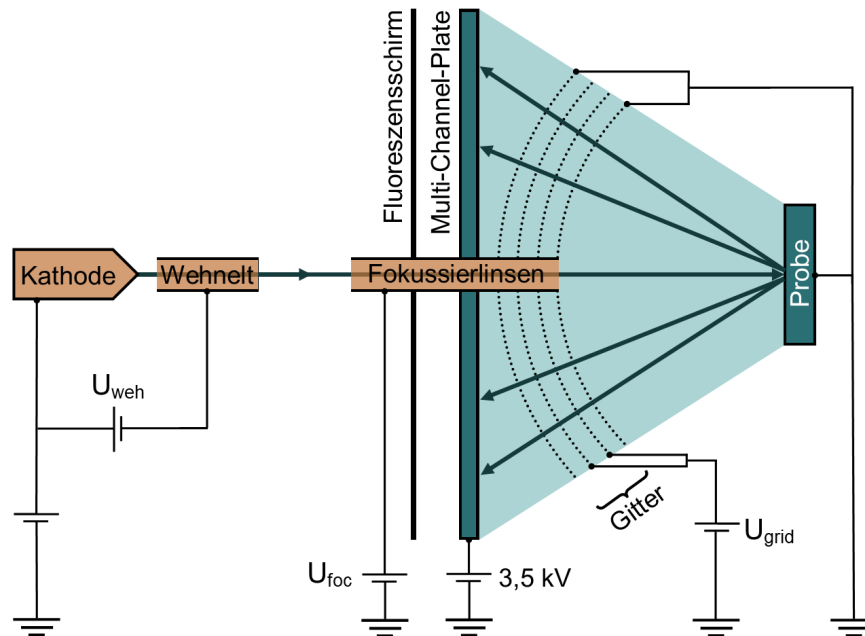


Abbildung 21: Schematischer Aufbau des MCP-LEED-Systems, bestehend aus der Elektronenkanone mitsamt der Kathode, dem Wehnelt- und Linsensystem, dem Gittersystem, der Mikrokanalplatte und dem Fluoreszenzschirm sowie der zu untersuchenden Probe. Eigene Darstellung nach [24], vgl. [38].

Der fokussierte Elektronenstrahl trifft auf die Probenoberfläche und wird an dieser gebeugt. Die gebeugten Strahlen durchlaufen anschließend eine 4-Gitter-LEED-Optik. Das erste und das vierte Gitter sind geerdet, um sowohl zwischen der Probe und dem Gittersystem als auch zwischen dem Gittersystem und der MCP einen feldfreien Raum zu erzeugen. An das zweite und das dritte Gitter wird die positive Spannung U_{grid} eingestellt, um inelastisch gestreute Elektronen herauszufiltern. Der Einsatz des dritten Gitters ist hierbei zwar nicht notwendig, allerdings erhöht es die Präzision der Filterung.

Die gefilterten Elektronen werden in der Mikrokanalplatte durch Sekundärelektronen-Multiplikation innerhalb der Kanäle verstärkt. Dazu wird eine Hochspannung U_{MCP} verwendet, welche die elastisch gestreuten Elektronen beschleunigt und durch eine kaskadierte Erzeugung weiterer Elektronen innerhalb der Kanäle ermöglicht. Das verstärkte Beugungsbild wird hinter dem MCP auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet und von der CMOS-Kamera aufgenommen. Zur weiteren Justage des LEED-Bilds können zudem eine Exposure Time t_{exp} und ein Gain im LEED-Programm eingestellt werden.

4.5 XPS-Messplatz

An den hergestellten Proben wurden ex-situ XPS-Messungen durchgeführt. Der XPS-Messplatz besteht aus einer Röntgenröhre, einem Linsensystem sowie einem Halbkugelanalysator. Der Aufbau ist in Abbildung 22 dargestellt.

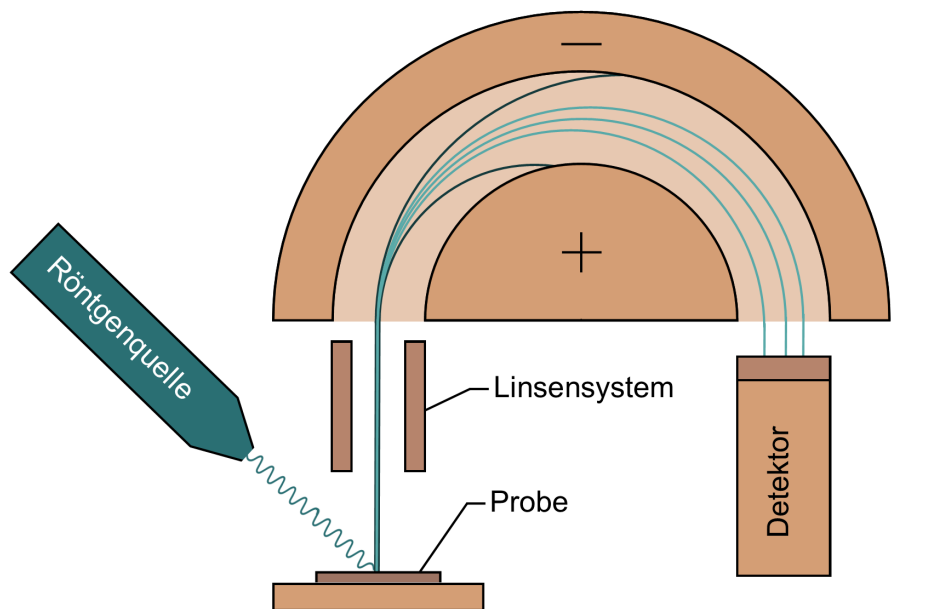


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der XPS-Messanlage mitsamt der Röntgenquelle, des Linsensystems zur Fokussierung des Röntgenstrahls und des Halbkugelanalysators zur energieaufgelösten Erfassung der Photoelektronen. Eigene Darstellung nach [38].

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung kommt eine monochromatische Al- $K_{\alpha 1}$ -Röntgenquelle mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV zum Einsatz. Die durch die Röntgenstrahlung emittierten Photoelektronen werden durch ein Linsensystem auf den Eingang des Halbkugelanalysators fokussiert. Der Analysator besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Halbkugeln, an denen eine Spannung angelegt wird. Dadurch wird ein radial gerichtetes elektrisches Feld erzeugt, das nur Elektronen bestimmter Energie passieren lässt. Durch das Linsensystem werden die emittierten Photoelektronen vor dem Eintritt in den Analysator abgebremst. Durch Variation dieser Abbremsung lässt sich der gemessene Energiebereich verschieben, während die Pass-Energie des Analysators konstant bleibt. Hierdurch bleibt die Auflösung für unterschiedliche Energien konstant.

Aufgrund der ex-situ-Messung sind Oxidation und Adsorption aus der Atmosphäre nicht auszuschließen. Daher werden diese bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt.

4.6 XRR-Messplatz

Die XRR-Messungen wurden ex-situ am Labordiffraktometer X'Pert³ MRD der Universität Bielefeld durchgeführt. Zur Erzeugung des Röntgenstrahls wird eine Cu-Anode verwendet. Die charakteristische Cu-K_α-Strahlung hat eine Wellenlänge von $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ und eine Energie von $E = 8,048 \text{ keV}$.

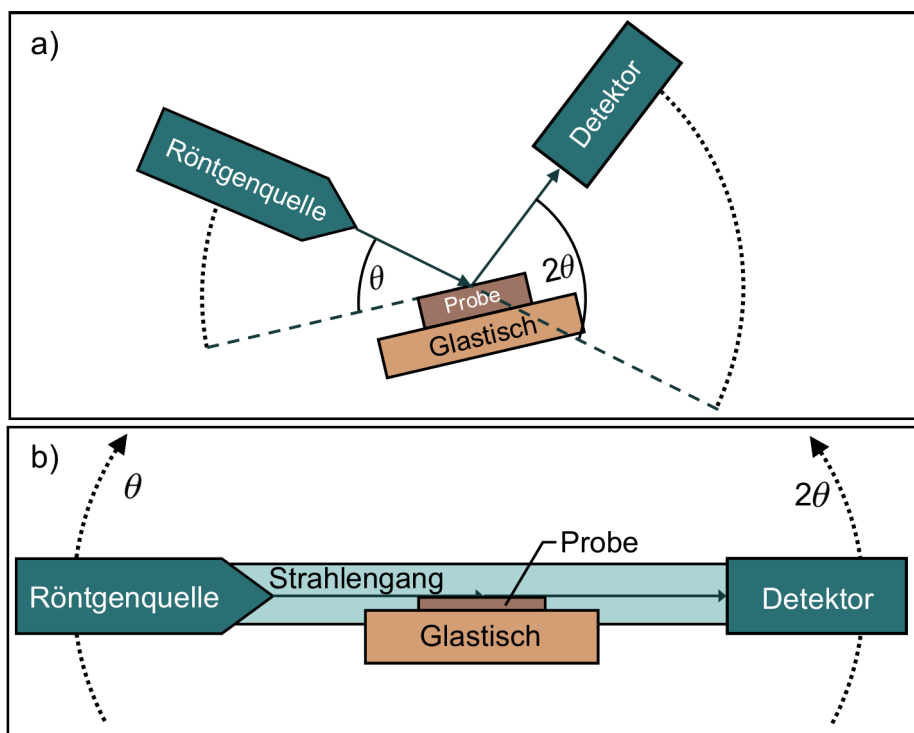


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Röntgendiffraktometers X'Per³ MRD der Universität Bielefeld für den allgemeinen Aufbau a) und für die Ausrichtung der Röntgenquelle, des Detektors und der Probe nach der Justage b). Eigene Darstellung nach [4] für (a) und [38] für (b).

Zur Justage wurde die Probe auf einen Glattisch mittig zwischen der Röntgenquelle und dem Detektor positioniert und sowohl die Röntgenquelle als auch der Detektor so ausgerichtet, dass der Strahlengang parallel zur Probenoberfläche verlief. Die Höhe der Probe wurde so eingestellt, dass die halbe Intensität des einfallenden Strahls den Detektor erreicht. Der allgemeine Aufbau (a) sowie die Ausrichtung des Messsystems nach der Justage (b) sind in der Abbildung 23 dargestellt.

Die Messung erfolgte im Anschluss in $\Theta - 2\Theta$ -Geometrie. Innerhalb dieser Geometrie beträgt der Einfallswinkel Θ_i , während der Austrittswinkel $\Theta_r = \Theta_i$ beträgt. Abhängig vom Streuvektor q wird mithilfe eines 2D-Detektors die Reflexion gemessen.

5 Ergebnis und Diskussion

In diesem Kapitel werden die XPS-, LEED- und XRR-Messdaten dargestellt und diskutiert. Zunächst werden anhand einer Referenzprobe die XRR-Messdaten analysiert, um die Schichtdicke, die Rauheit und die Schichtqualität zu bestimmen und daraus eine Abschätzung der Schichtdicken für die übrigen Proben abzuleiten. Anschließend wird das temperaturabhängige Wachstum der CaF₂-Schichten untersucht. Hierbei wird ein Schwerpunkt auf die Oberflächenordnung in Abhängigkeit der Substrattemperatur gelegt. Im letzten Teil wird der Einfluss des gezielten Elektronenbeschusses auf die Probe betrachtet. Hierzu wurde die Bestrahlung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

5.1 Bestimmung der Schichtdicke

Die für die eigentlichen Versuche hergestellten Proben sind aufgrund der geringen Schichtdicke nicht durch XRR messbar. Daher wurde zur Schichtdickenabschätzung eine Kalibrationsprobe angefertigt. Hierzu wurde das gereinigte Si(1 1 1) bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ für 360 min bedampft und ex-situ XRR-Messungen durchgeführt.

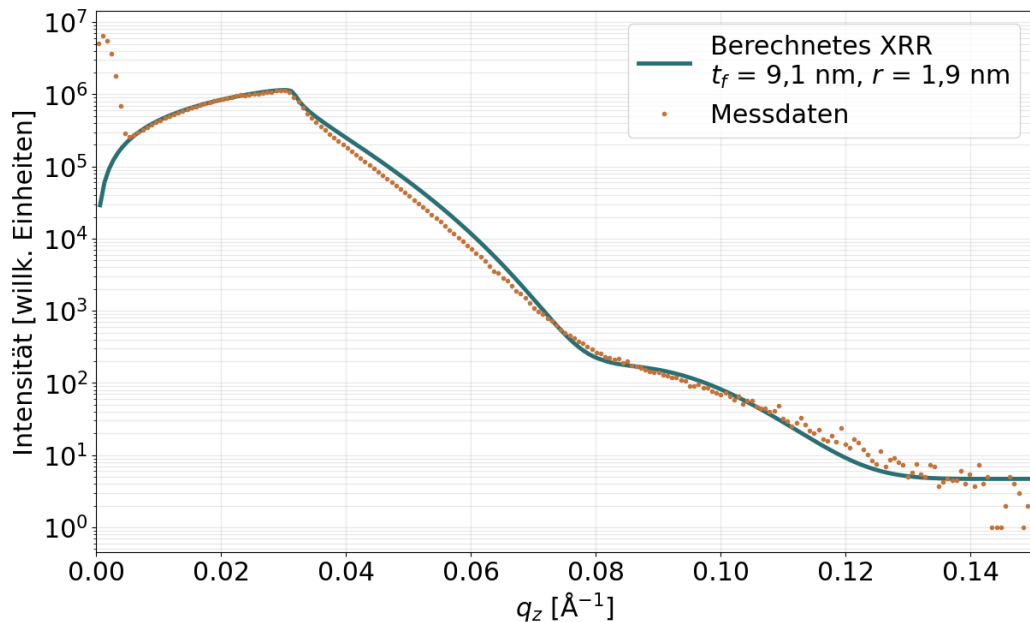


Abbildung 24: Die XRR-Messdaten und der entsprechende Fit für die Schichtherstellung bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ und $T_V = 1080^\circ\text{C}$ sowie einer Aufdampfzeit von $t = 360$ min.

5.1.1 XRR-Analyse der Referenzprobe

Die Ergebnisse der XRR-Messung der Referenzprobe sind in der Abbildung 24 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass für $q_z < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ die Messdaten eine erhöhte Intensität im Vergleich zum Fit aufweisen. Diese Abweichung kann auf diffuse Streuung an Kanten von Materialinseln und lateralen Strukturen zurückgeführt werden, was auf eine erhöhte Oberflächenrauheit hindeutet. Für die Bestimmung der Schichtdicke ist dieser Effekt jedoch kaum von Bedeutung.

Aus dem Fit der Messdaten ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von $t_f = 9,1(6) \text{ nm}$ und eine effektive Rauheit von $r = 1,9(8) \text{ nm}$. Aufgrund der geringen Oszillation ist insbesondere die Rauheit mit einer erhöhten Unsicherheit zu betrachten. Allerdings trifft der Fit annähernd die Periodenlänge der Messwerte, sodass die Schichtdicke als zuverlässig anzusehen ist. Durch die Betrachtung der Ergebnisse wird eindeutig, dass die XRR-Messungen der dünneren Proben nicht auswertbar sind.

5.1.2 Abschätzung der Schichtdicken dünnerer Proben

Unter der Annahme einer konstanten Aufdampfgeschwindigkeit kann anhand der Referenzprobe eine Depositionsrate

$$R = \frac{t_f}{t_{Dep}} = \frac{91(6) \text{ \AA}}{360 \text{ min}} = 0,253(17) \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1} \quad (5.1)$$

berechnet werden. Da für alle Proben eine Verdampfungstemperatur T_V von $1080(20) \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt wurde und damit dieselbe Materialflussrate eingestellt wurde, kann R auch auf die übrigen Proben übertragen werden. Die unterschiedlich gewählten Substrattemperaturen T_S während der Herstellung beeinflussen primär die Oberflächenmobilität und den Wachstumsmodus. Eine mögliche temperaturabhängige Änderung wird im Folgenden vernachlässigt, sodass die folgenden Schichtdicken als Abschätzung zu verstehen sind.

Aus den verschiedenen Aufdampfzeiten der für die nachfolgenden Versuchsteile hergestellten CaF_2 -Schichten ergeben sich unter Verwendung der Wachstumsrate die in der Tabelle 1 aufgeführten Schichtdicken.

Aufdampfzeit	12 min	36 min	360 min
Schichtdicke	3.0(2) \AA	9.1(6) \AA	91(6) \AA

Tabelle 1: Durch die Referenzprobe abgeschätzte Schichtdicken bei einer Depositionsrate von $R = 0,253(17) \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ für die verschiedenen Aufdampfzeiten.

5.2 Temperatureinfluss auf das Wachstum

Innerhalb dieses Versuchsteils wird das Wachstum der CaF_2 -Schichten auf Si(111) in Abhängigkeit der Substrattemperatur T_S bei ansonsten konstanten Präparationsbedingungen untersucht. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Entwicklung der Oberflächenordnung und der strukturellen Qualität der Schichten. Im Anschluss wird ebenfalls die chemische Zusammensetzung des Films analysiert. Die folgenden Untersuchungen bilden die Grundlage für die im nächsten Versuchsteil behandelten Experimente zum Elektronenbeschuss, da sie den ungestörten Ausgangszustand der Proben beschreiben.

Zur Untersuchung wurden Proben mit Substrattemperaturen zwischen 400°C und 700°C verwendet. Zunächst wurde eine Probe bei 400°C mit einer Aufdampfzeit von 12 min hergestellt. Zur Analyse des Schichtwachstums wurde das Aufdampfen in regelmäßigen Abständen unterbrochen, wobei die Substrattemperatur konstant gehalten wurde. Die LEED-Messungen bei 85 eV erfolgten jeweils bei der entsprechenden Wachstumstemperatur. Um den weiteren Verlauf des Wachstumsprozesses zu beobachten, wurde für die nächste Probe die Aufdampfzeit auf 36 min erhöht, und auch hier wurden während der Deposition in Intervallen LEED-Aufnahmen gemacht. Bei dieser Aufdampfzeit wurden anschließend ebenfalls Proben mit $T_S = 500^\circ\text{C}$, $T_S = 600^\circ\text{C}$ und $T_S = 700^\circ\text{C}$ hergestellt. Für alle Proben wurden nach dem letzten Aufdampfschritt ex-situ XPS-Messungen durchgeführt, um temperaturabhängige Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Schichten zu untersuchen.

5.2.1 LEED-Ergebnisse

Die Abbildung 25 zeigt acht exemplarische LEED-Bilder der ersten Probe, die bei 400°C mit einer Aufdampfzeit von 12 min hergestellt wurde. Hierbei wurde für die ersten vier Minuten Aufdampfzeit alle 20 s und für die übrigen acht Minuten alle 30 s ein LEED-Bild aufgenommen.

In dem LEED-Bild des Substrats vor dem Aufdampfen ist die (7×7) -Rekonstruktion des Siliziums sehr deutlich zu erkennen. Diese Überstruktur bleibt bis zum LEED-Bild nach 6 min erkennbar, lässt allerdings bei jeder Messung in ihrer Intensität nach. Zusätzlich nimmt die Intensität der Hauptreflexe bis 6 min etwas ab. Anschließend werden alle Reflexe bis zum Ende wieder etwas intensiver. Auffällig ist, dass drei der sechs Reflexe besonders stark an Intensität zunehmen, wodurch sich eine ausgeprägte dreizählige Symmetrie herausbildet. Diese wird ab der Hälfte der Aufdampfzeit immer deutlicher erkennbar.

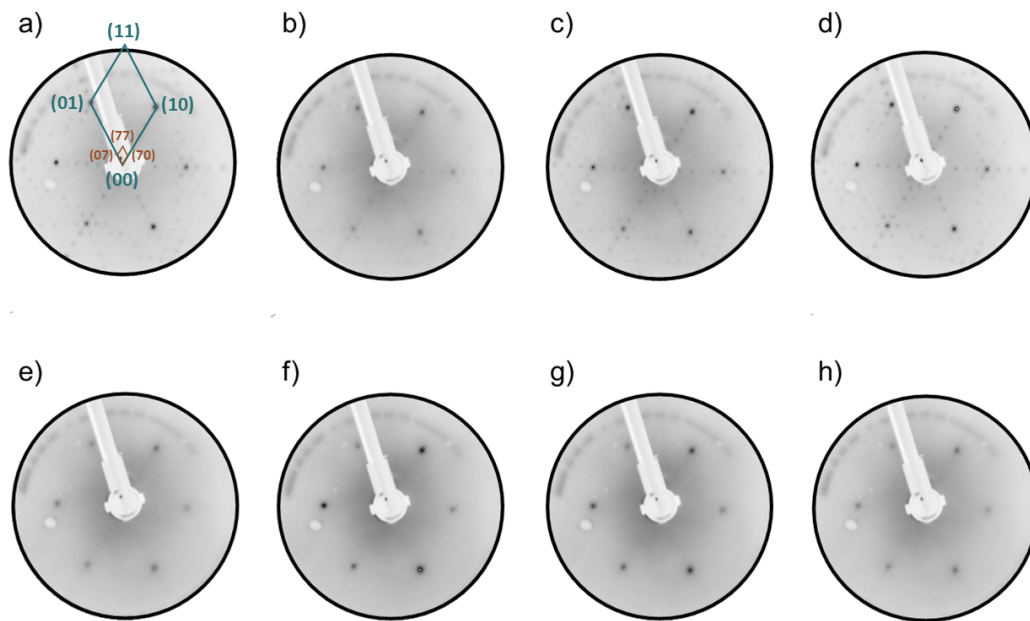


Abbildung 25: LEED-Bilder der CaF_2 -Schicht auf $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ während des Aufdampfens. a) gereinigtes Substrat mit charakteristischem 7×7 -Beugungsmuster, b) nach 1 min 20 s, c) nach 2 min 40 s, d) nach 4 min, e) nach 6 min, f) nach 8 min, g) nach 10 min und h) nach 12 min Aufdampfzeit. Die Bilder wurden mit einer Elektronenenergie von 85 eV aufgenommen.

LEED-Intensitäten

Um die LEED-Ergebnisse auch quantitativ erfassen zu können, wurden die LEED-Aufnahmen als Graustufenbilder eingelesen und für die sechs Reflexpositionen feste Suchbereiche in Form von Kreisen definiert. Innerhalb dieser Bereiche wird die Signalintensität als Mittelwert der fünf hellsten Pixel berechnet, um den Einfluss von Bildrauschen zu minimieren und gleichzeitig die Reflexzentren präzise wiederzugeben. Zur Korrektur des Untergrunds wird zusätzlich die mittlere Intensität eines konzentrischen Rings um den Auswahlkreis bestimmt. Die Differenz zwischen Signalmittelwert und Untergrundmittelwert wird anschließend als effektive Reflexintensität ausgegeben.

Die Abbildung 26 zeigt den Verlauf der LEED-Reflexintensitäten während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens bei einer Substrattemperatur von $T_S = 400^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von 12 min. Mit zunehmender Schichtdicke zeigen alle Reflexe zunächst eine deutliche Abnahme der Intensität. Dies zeigt, dass die ursprünglich geordnete Substratoberfläche zunehmend von Materialinseln bedeckt wird. Diese führen zu diffuser Streuung und somit zu einer Abschwächung der Reflexintensitäten. Etwa ab der Hälfte der Aufdampfzeit erreichen die Reflexintensitäten ein Minimum. Zu diesem Zeitpunkt befindet

sich die Bedeckung vermutlich im Bereich einer halben Monolage. Das Minimum tritt dabei geringfügig vor dem in der Literatur angegebenen Wert von rund $1,5 \text{ \AA}$ für eine halbe Monolage auf. Die geringe Abweichung kann jedoch auf die Unsicherheit der Schichtdickenabschätzung zurückgeführt werden und unterstützt somit die Annahme, dass das Intensitätsminimum mit der halben Monolage korreliert.

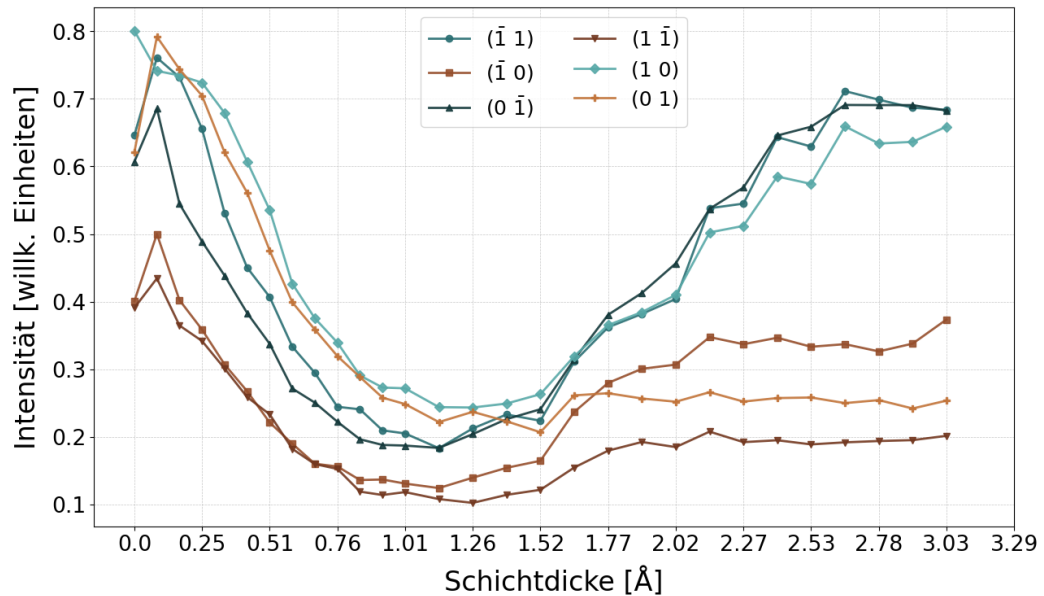


Abbildung 26: Der Verlauf der LEED-Reflexintensitäten während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 12$ min. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt.

Nach dem Erreichen des Minimums steigt die Intensität der Reflexe wieder an. Die bereits bei der Betrachtung der LEED-Bilder aufgefallene dreizählige Symmetrie wird in den Intensitätsverläufen besonders deutlich. Sie weist auf eine Anisotropie der Oberflächenstreuung hin. Diese tritt erst in späteren Wachstumsphasen auf, sobald sich epitaktisch orientierte Bereiche der CaF_2 -Schicht gebildet haben. Davor ist das Substrat dagegen von kleinen, zufällig verteilten Inseln bedeckt, wodurch die Streuung weitgehend isotrop ist. Die dreizählige Symmetrie deutet daher auf eine bevorzugte Orientierung einzelner Domänen hin.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurde die Aufdampfzeit auf 36 min erhöht. Die dabei entstehenden Schichten eignen sich bei einer abgeschätzten Dicke von $9,1 \text{ \AA}$ besser zur Analyse des Wachstumsverhaltens, da sich in diesem Fall bereits mehrere Lagen ausgebildet haben. Der erste Intensitätsverlauf dieser dickeren Proben bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 27 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Reflexe $(\bar{1}1)$, $(0\bar{1})$ und (10) ebenfalls ein deutlich ausgeprägtes Minimum zwischen etwa $1,0 \text{ \AA}$ und $1,5 \text{ \AA}$ besitzen. Nach diesem steigen die Reflexintensitäten fast wieder auf den Ausgangswert an und bleiben bis zum Ende des Aufdampfens weitgehend konstant.

Die anderen drei Reflexe $(1\bar{1})$, $(\bar{1}0)$ und (01) zeigen dagegen einen komplexeren Verlauf. Nach dem Anfangsminimum steigen sie zwar ebenfalls an, erreichen das Intensitätsniveau der ersten drei Reflexe jedoch erst allmählich. Währenddessen treten zusätzlich weitere Minima und Maxima auf. Die Minima befinden sich hierbei bei etwa $3,5 \text{ \AA}$ und 6 \AA . Diese zusätzlichen Oszillationen deuten auf periodische Veränderungen der Oberflächenstruktur während des Wachstums hin, die durch den Übergang von Inselbedeckungen zu geschlossenen Schichten erklärt werden können. Dass dieses Verhalten nicht für die ersten drei Reflexe zu sehen ist, kann damit zusammenhängen, dass die Intensität der Reflexe $(\bar{1}1)$, $(0\bar{1})$ und (10) bereits maximal ist und die Maxima und Minima durch die Sättigung der Reflexe überdeckt werden.

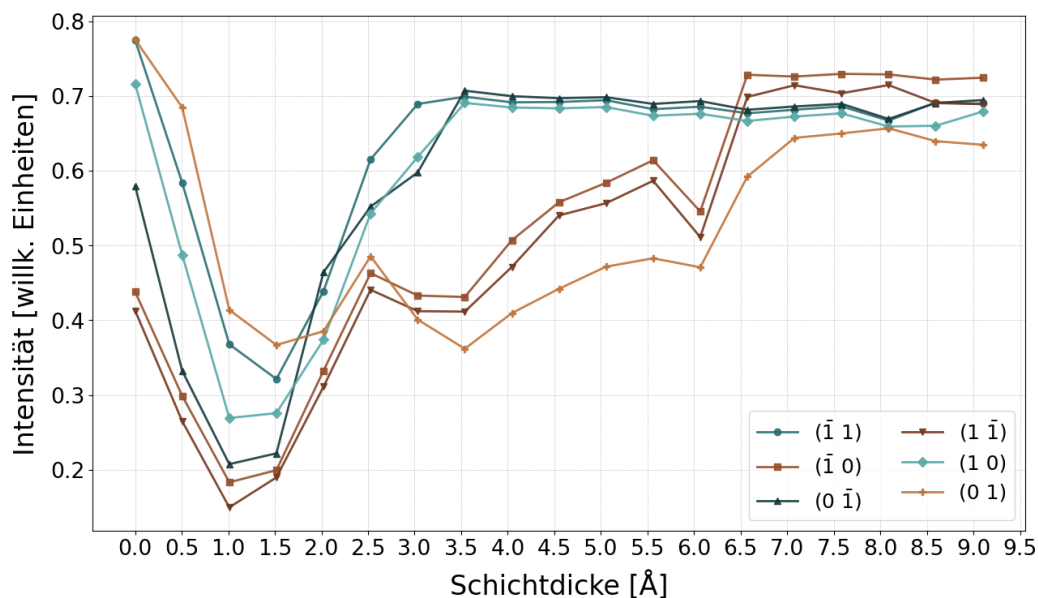


Abbildung 27: Der Verlauf der LEED-Reflexintensitäten während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36 \text{ min}$. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt.

Der Intensitätsverlauf der LEED-Reflexe während des Aufdampfens bei $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 28 dargestellt. Wie bereits für die $400 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe zeigen alle Reflexe einen deutlichen Intensitätsabfall, der aber in diesem Fall erst bei einer etwas größeren Schichtdicke zwischen $1,5 \text{ \AA}$ und $2,0 \text{ \AA}$ auftritt. Anschließend steigen alle Intensitäten wieder an und erreichen sogar größere

Intensitäten als zu Beginn des Aufdampfens. Im Allgemeinen liegen die Intensitäten der Reflexe $(1\bar{1})$, $(\bar{1}0)$ und (01) dauerhaft unterhalb der übrigen drei Reflexe. Auffällig ist vor allem, dass in diesem Fall keine zusätzlichen Maxima und Minima bei diesen Reflexen auftreten. Die maximale Intensität tritt für diese Reflexe bei etwa 5 \AA auf. Anschließend lässt die Intensität ein wenig nach, bleibt aber im Vergleich zum übrigen Intensitätsverlauf annähernd konstant.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Mobilität der adsorbierten Atome zunimmt und sich die Schicht dadurch gleichmäßiger ausbildet. Die Rauheit der Probenoberfläche aufgrund des Inselwachstums nimmt entsprechend ab. Die größere Intensitätsdifferenz der Reflexe $(1\bar{1})$, $(\bar{1}0)$ und (01) zu den anderen drei Reflexen zeigt, dass das System stärker anisotrop wird. Die Erhöhung der Substrattemperatur auf $T_S = 500\text{ °C}$ begünstigt somit bereits ein stärker gerichtetes Wachstum der Schichten. Der beschriebene Effekt verdeutlicht sich

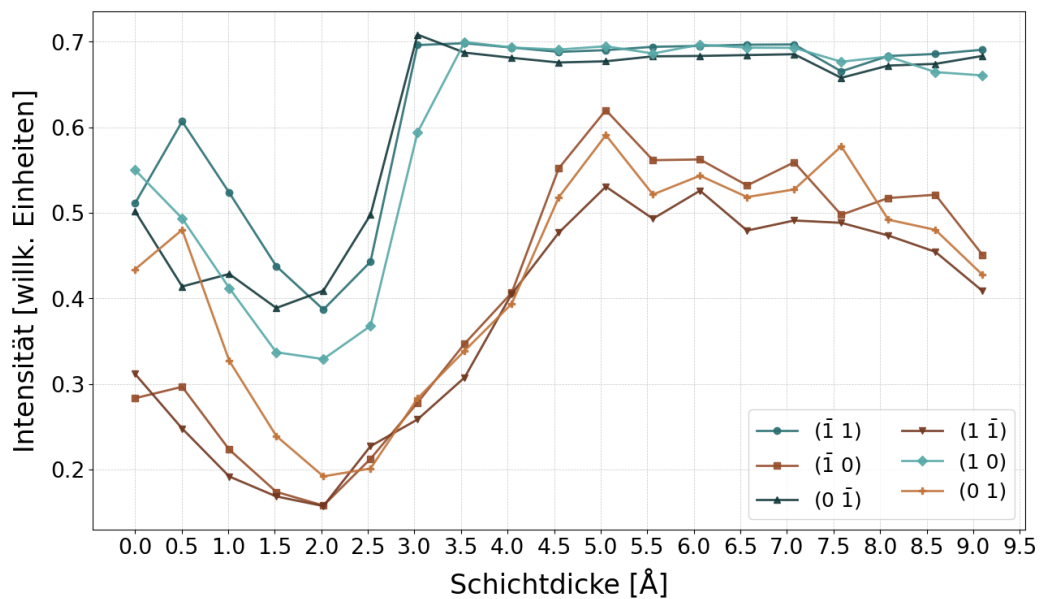


Abbildung 28: Der Verlauf der LEED-Reflexintensitäten während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 500\text{ °C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36\text{ min}$. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt.

im Intensitätsverlauf der 600 °C -Probe, der in Abbildung 29 gezeigt ist. Auch in diesem Fall ähnelt der Verlauf den vorherigen Messungen. Jedoch zeigt sich ein geringer Unterschied in der Lage und Form des anfänglichen Minimums. Für die Reflexe $(\bar{1}1)$, $(0\bar{1})$ und (10) liegt dieser erneut bei einer Schichtdicke von $1,5\text{ \AA}$ und ist sehr deutlich und schmal. Die Intensität steigt für diese Reflexe nach dem Minimum sehr stark an und bleibt ab einer Schichtdicke von etwa 3 \AA konstant. Im Gegensatz hierzu erreichen die Reflexe $(1\bar{1})$, $(\bar{1}0)$ und (01)

erst etwas später das Minimum, welches für diese Reflexe sehr breit ist. Die Intensität erreicht erst bei einer Schichtdicke von $4,5 \text{ \AA}$ ein konstantes Niveau.

Die wiederholte Zunahme der Intensitätsdifferenz bei der Erhöhung der Substrattemperatur zwischen den zwei Reflexgruppen zeigt, dass das Wachstum zunehmend gerichteter verläuft, da sich mit steigender Temperatur bevorzugt orientierte Domänen ausbilden. Die Intensitäten der LEED-Reflexe für das

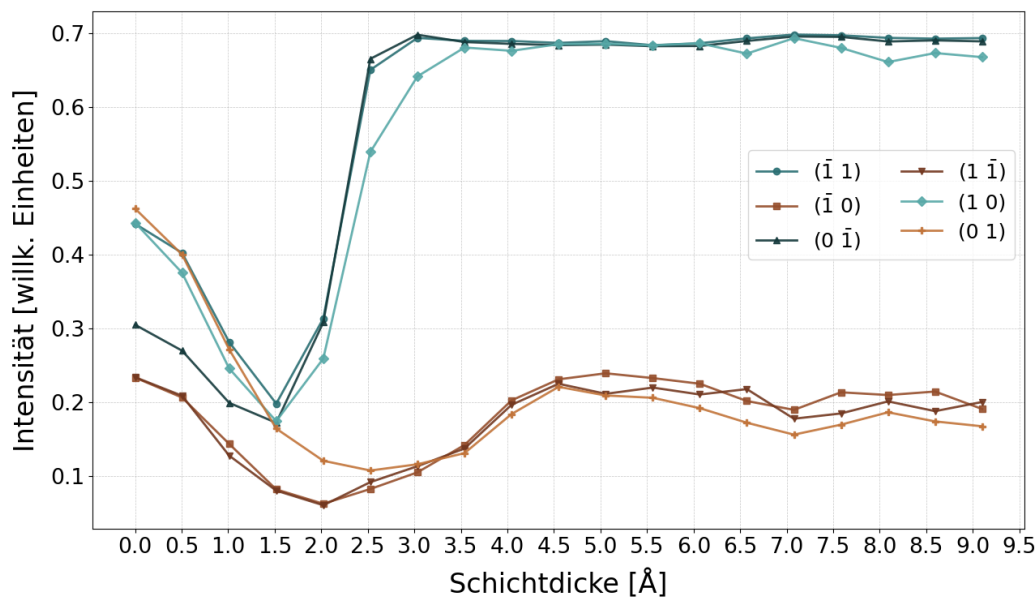


Abbildung 29: Der Verlauf der LEED-Reflexintensitäten während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36 \text{ min}$. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt.

Wachstum bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in der Abbildung 30 dargestellt. Im Vergleich zu den drei geringeren Proben Temperaturen zeigt der Intensitätsverlauf ein deutlich verändertes Verhalten. Grundsätzlich lassen sich die Reflexe wieder in zwei Gruppen aufteilen; allerdings weichen die Verläufe innerhalb der Gruppen stärker voneinander ab als bei den anderen Temperaturen. Des Weiteren ist die dreizählige Symmetrie um 180° gedreht, sodass die Reflexe, die für die anderen Temperaturen geringer waren, in diesem Fall die intensiveren Reflexe sind. Dies ist jedoch vermutlich durch eine Drehung der Probe beim Einbau zu erklären.

Die Reflexe $(1\bar{1})$, $(\bar{1}0)$ und (01) erreichen zunächst ein Minimum zwischen $0,5 \text{ \AA}$ und $1,0 \text{ \AA}$, steigen anschließend an und bleiben bei einer Schichtdicke von $3,0 \text{ \AA}$ konstant. Jedoch weist der Reflex (01) während der gesamten Messung eine deutlich höhere Intensität auf als die beiden anderen Reflexe $(1\bar{1})$ und $(\bar{1}0)$. Noch auffälliger ist jedoch der Intensitätsverlauf der Reflexe $(\bar{1}1)$, $(0\bar{1})$ und (10) . Diese besitzen als einzige Reflexe innerhalb der gesamten Messreihe

kein Minimum. Die Reflexe $(\bar{1}1)$ und (10) zeigen sogar ein geringes Maximum bei einer Schichtdicke von $0,5 \text{ \AA}$. Danach nimmt die Intensität dieser Reflexe so stark ab, dass sie zwischenzeitlich nicht mehr zu sehen sind.

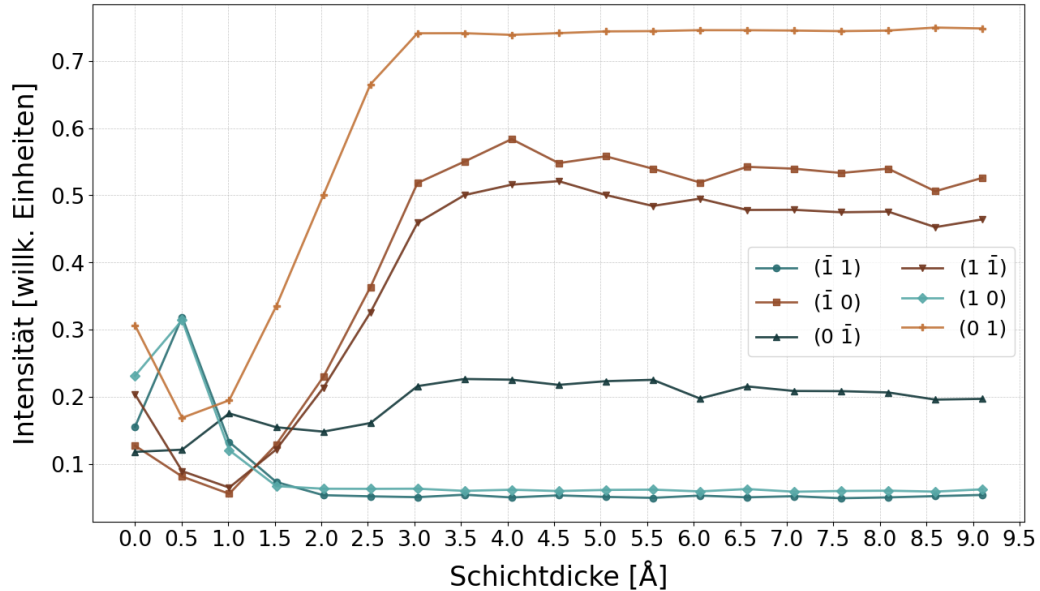


Abbildung 30: Der Verlauf der LEED-Reflexintensitäten während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 700^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36 \text{ min}$. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt.

Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die erhöhte Temperatur zu Instabilitäten in der Schichtbildung führt. Die Intensitätsverläufe deuten somit darauf hin, dass das Wachstum weniger gleichmäßig verläuft als bei den niedrigeren Temperaturen.

LEED-Halbwertsbreiten

Um die Informationen über das Schichtwachstum aus den Intensitätsverläufen zu ergänzen, wurden zusätzlich die Halbwertsbreiten (FWHM) der Reflexe halbautomatisch bestimmt. Hierzu wurden die im vorherigen Auswertungsschritt eingelesenen LEED-Aufnahmen als Graustufenbilder sowie die dort definierten Suchbereiche erneut verwendet. Um die Position der Reflexzentren genauer zu bestimmen, wurde der gewichtete Schwerpunkt aus den hellsten Pixeln berechnet. Die so bestimmten Reflexzentren dienen im Anschluss als Grundlage für die Erstellung der Linienprofile.

Zur Bestimmung der Reflexhalbwertsbreite wurden zwei Arten von Linienprofilen erstellt: Zum einen wurden kurze Linienprofile erzeugt, die durch die Reflexzentren verlaufen. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses

wurde die Intensität senkrecht zur Linie über sechs Pixel gemittelt. Das entsprechende Profil wurde anschließend mit der Kombination aus linearem Untergrund und Pseudo-Voigt-Funktion angepasst. In Abbildung 31 ist exemplarisch ein entsprechendes Linienprofil mit der zugehörigen Fit-Funktion dargestellt.

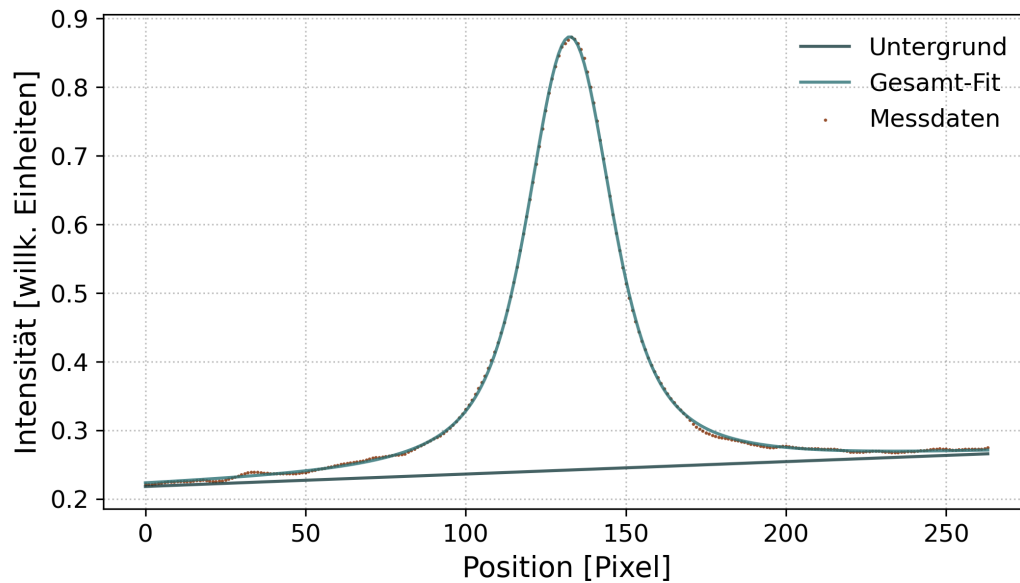


Abbildung 31: Exemplarische Darstellung eines kurzen Linienprofils durch ein Reflexzentrum, das durch einen linearen Untergrund und eine Pseudo-Voigt-Funktion angepasst wurde. Die resultierende Halbwertsbreite liegt zunächst in Pixeleinheiten vor und wird anschließend mithilfe der längeren Linienprofile in Prozent der Brillouin-Zone umgerechnet.

Um eine Richtungsabhängigkeit der Reflexbreite zu überprüfen, wurde die Erstellung und Auswertung der Linienprofile für drei zueinander um 120° versetzte Richtungen durchgeführt. Hierbei entspricht die Richtung des 0° -Linienprofils der senkrechten Achse des LEED-Musters. Die aus der Fit-Funktion gewonnenen Halbwertsbreiten dieser Profile besitzen zunächst lediglich eine relative Längeneinheit innerhalb des LEED-Bildes. Daher sind die Werte ohne eine zusätzliche Kalibrierung nicht untereinander vergleichbar.

Zur Kalibrierung wurden längere Linienprofile erstellt, die entlang einer Hauptachse des LEED-Musters über drei aufeinanderfolgende Reflexe verlaufen. Der mittlere (00)-Reflex ist aufgrund der LEED-Kanone nicht sichtbar. Auch in diesem Fall wurde zur Signalverbesserung senkrecht zum Linienprofil über sechs Pixel summiert.

Um die anschließende Verarbeitung der Linienprofile, insbesondere die Auswahl der Peakposition bei den langen Profilen, zu erleichtern, wurde zur visuellen

Darstellung der Messdaten eine Glättung mit einem Gauß-Filter angewendet. Die Anpassungen selbst erfolgten hierbei allerdings auf den ungeglätteten Messdaten. Eine exemplarische Darstellung eines entsprechenden Linienprofils ist in Abbildung 32 dargestellt.

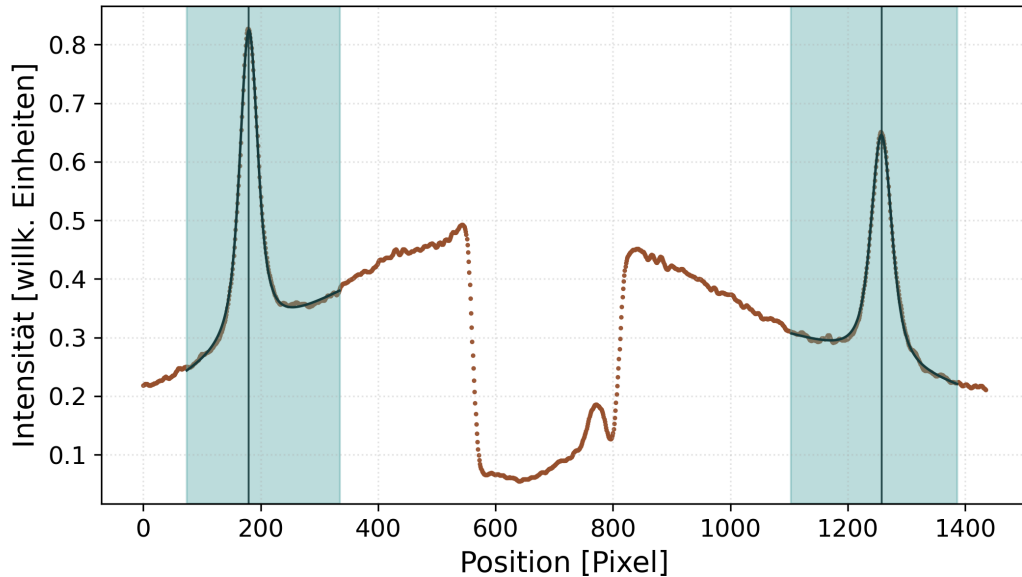


Abbildung 32: Exemplarisches Linienprofil entlang einer Hauptachse des LEED-Musters zur Bestimmung der reziproken Gittervektorklänge $|\vec{G}|$. Das dargestellte Intensitätsprofil wurde aus den ungeglätteten Messdaten extrahiert. Die hervorgehobenen Bereiche markieren die zur Positionsbestimmung der Hauptreflexe herangezogenen Fitintervalle. Aus dem Abstand der Reflexpositionen wurde die reziproke Skala zur Normierung der zuvor bestimmten Halbwertsbreiten bestimmt.

Durch die Bestimmung der Peakposition der Hauptreflexe wurde anschließend die reziproke Skala $|\vec{G}| = \Delta x/2$ bestimmt und die Halbwertsbreiten auf die Einheit der Brillouin-Zone normiert. Daher ist die resultierende Halbwertsbreite eine dimensionslose Größe, welche die Reflexbreite in Prozent der Brillouin-Zone gemäß

$$FWHM_{norm} = 100 \cdot \frac{FWHM_{Pixel}}{|\vec{G}|} \quad (5.2)$$

angibt. Um mögliche Effekte durch die Verzerrung des Bildes zu vermeiden, wurden die Linienprofile auch in diesem Fall in drei um 120° versetzten Richtungen erstellt. Die kürzeren Linienprofile wurden jeweils mit der Kalibrierung der entsprechenden Richtung normiert. Eine Übersicht aller 21 erstellten Linienprofile ist in Abbildung 33 dargestellt.

In den Abbildungen 34 bis 37 sind die normierten Halbwertsbreiten der bei 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C hergestellten Proben dargestellt. Die Profile für die Richtungen 0°, 120° und 240° wurden gemittelt und die Standardabweichung ($\pm 1\sigma$) als Fehler der Messwerte angegeben.

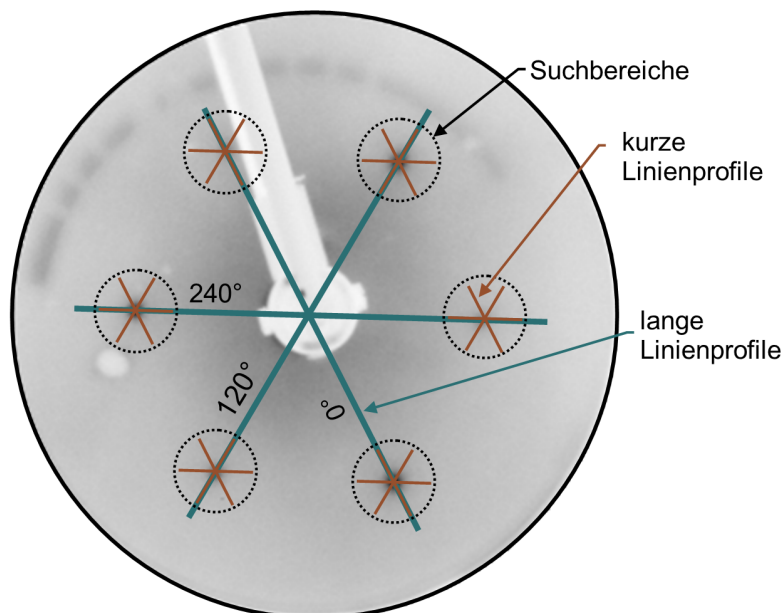


Abbildung 33: Übersicht der 21 erstellten Linienprofile anhand einer exemplarischen Probe. Die drei langen Linienprofile (blau) wurden zur Normierung der Halbwertsbreiten auf die Gitterkonstante des Si(1 1 1) verwendet. Die kürzeren Linienprofile (kupferfarben) dienen zur Anpassung des Reflexprofils und somit der Bestimmung der Halbwertsbreite.

Es zeigt sich, dass die Halbwertsbreiten der 400 °C-Probe eine deutliche Veränderung innerhalb der Deposition aufweisen, wie in Abbildung 34 zu sehen ist. Diese steigt zunächst schnell an und nimmt bis zum Ende des Aufdampfens sehr leicht wieder ab. Besonders auffällig sind die Maxima bei einer Schichtdicke von etwa 1,5 Å, die für die Reflexe $(\bar{1}, 0)$, $(1, \bar{1})$ und $(0, \bar{1})$ besonders deutlich auftreten.

Diese sind bei den Reflexen in der oberen Hälfte des LEED-Musters $(0, 1)$, $(1, 0)$ und $(\bar{1}, 1)$ nicht ausgeprägt. Allerdings ist die Erhöhung der Halbwertsbreite vor einer Schichtdicke von 2 Å auch für diese Reflexe besonders hoch. Die anfängliche Zunahme der Halbwertsbreite lässt sich durch die Bildung kleiner, voneinander getrennter Materialinseln auf dem Substrat erklären. Durch diese verringert sich die laterale Kohärenzlänge der Elektronenstreuung L , sodass die Halbwertsbreite größer wird. Mit zunehmender Bedeckung wachsen die Inseln zusammen, wodurch die Domänengröße zunimmt und sich die Halbwertsbreite

wieder etwas verringert. Nach der Ausbildung einer geschlossenen CaF_2 -Schicht bleibt die Halbwertsbreite fast konstant bzw. sinkt nur sehr leicht, da die laterale Ordnung der Oberfläche ein Sättigungsniveau erreicht hat. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen ändert ein weiteres Schichtwachstum die Reflexbreite dann nur noch geringfügig.

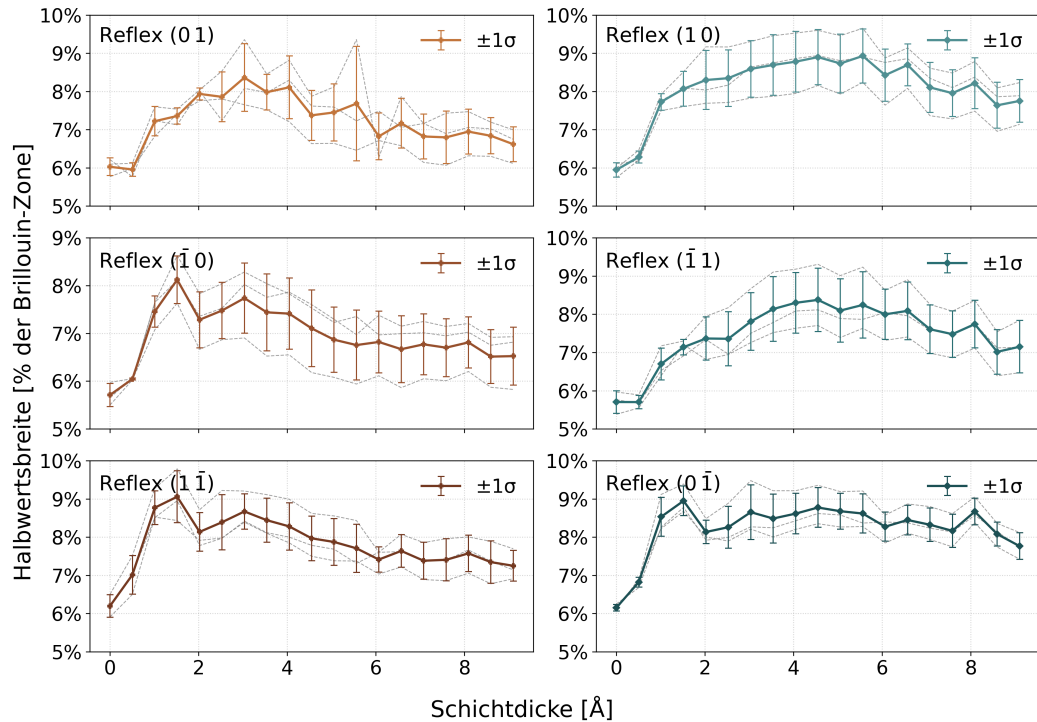


Abbildung 34: Die normierten Halbwertsbreiten der LEED-Reflexe während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 400^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36$ min. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt. Die dargestellten Werte entsprechen hierbei dem Mittelwert der drei Richtungen 0° , 120° und 240° . Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der drei Richtungen ($\pm 1\sigma$) an.

Die dreizählige Symmetrie der Reflexe ist für die Halbwertsbreite nicht erkennbar. Stattdessen zeigen die Reflexe auf der oberen und auf der unteren Seite des LEED-Bildes ähnliche Verläufe. Dies weist auf eine anisotrope Entwicklung der lateralen Ordnung während des Wachstums hin. Die genaue Ursache dieses Effekts konnte nicht eindeutig geklärt werden. Ein möglicher Einfluss der Substratstufen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Für die Deposition bei 500°C steigen die Halbwertsbreiten zunächst an und bleiben anschließend relativ konstant oder nehmen teilweise leicht ab. Sehr auffällig ist das Maximum bei einer Schichtdicke zwischen $1,5\text{ \AA}$ und $2,0\text{ \AA}$, das wesentlich ausgeprägter als für die 400°C Probe ist und auch für alle Reflexe zu sehen ist. Dies entspricht vermutlich wieder der Ausbildung einer

halben Atomlage, da hier die laterale Kohärenzlänge sehr gering und die Halbwertsbreite somit sehr hoch ist. Die Reflexe $(1, 0)$, $(\bar{1}, 1)$ und $(1, \bar{1})$ zeigen ein weiteres Maximum bei einer Schichtdicke von etwa 4 \AA . Dies könnte auf eine wiederkehrende Phase partieller Bedeckung hinweisen, die vereinbar mit einem Lagen-für-Lage-Wachstum ist.

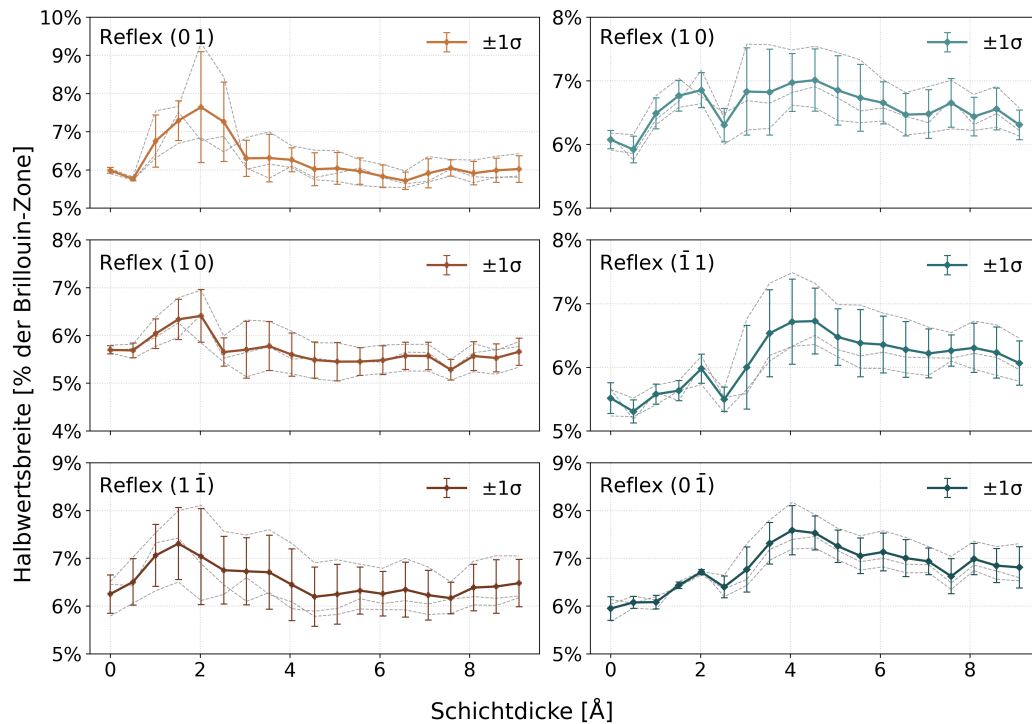


Abbildung 35: Die normierten Halbwertsbreiten der LEED-Reflexe während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ bei $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36 \text{ min}$. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt. Die dargestellten Werte entsprechen hierbei dem Mittelwert der drei Richtungen 0° , 120° und 240° . Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung des Mittelwerts ($\pm 1\sigma$) an.

Dass dieses Maximum für die übrigen drei Reflexe nicht zu beobachten ist, weist auf eine richtungsabhängige Entwicklung der lateralen Ordnung hin. Ob dies tatsächlich auf ein früheres Schließen der partiellen Bedeckung in dieser Richtung zurückzuführen ist, kann anhand der FWHM allein jedoch nicht eindeutig geklärt werden. Für diese Temperatur ist zudem wieder eine dreizählige Symmetrie erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass die Wachstumsanisotropie stärker an der kristallographischen Symmetrie des Systems orientiert ist als bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei dem Halbwertsbreitenverlauf der $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die dreizählige Symmetrie der Reflexe nochmals stärker ausgeprägt. Die Reflexe $(1, 0)$, $(\bar{1}, 1)$ und $(0, \bar{1})$ zeigen bei einer Schichtdicke von etwa $1,5 \text{ \AA}$ ein sehr stark ausgeprägtes Maximum,

das anschließend sofort wieder abflacht. Die Halbwertsbreite bleibt anschließend bis zum Ende konstant. Dies ist eventuell dadurch zu erklären, dass die Oberflächenmobilität bei dieser Temperatur deutlich höher ist und das Koaleszieren der Inseln auf der ersten Atomlage deutlich schneller geschieht als bei niedrigeren Temperaturen.

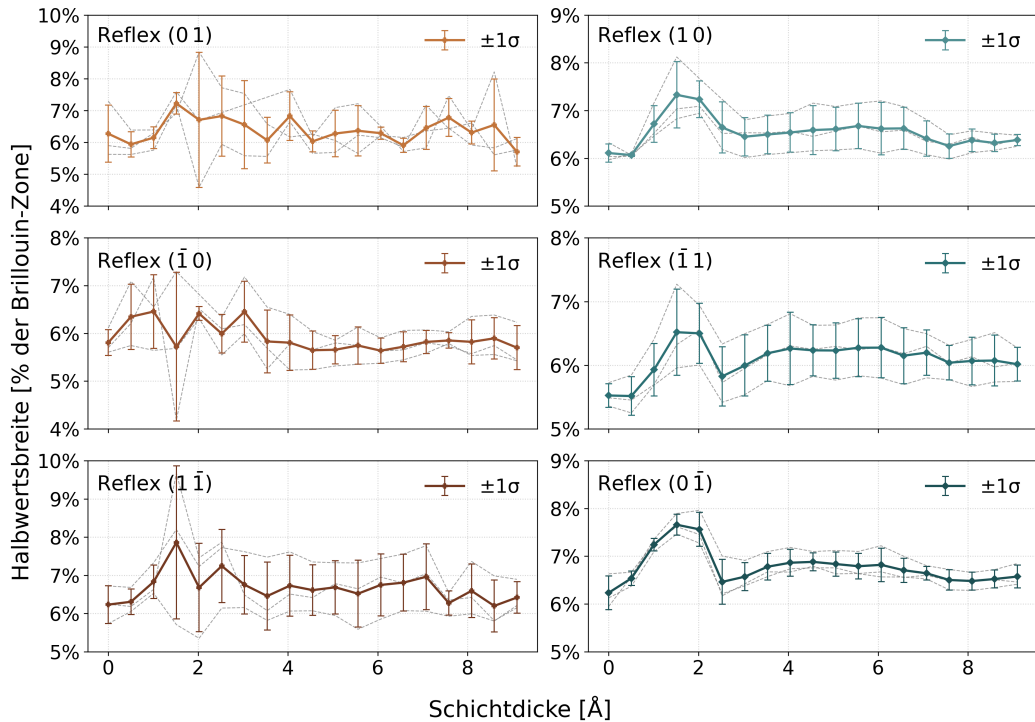


Abbildung 36: Die normierten Halbwertsbreiten der LEED-Reflexe während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 600^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36$ min. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt. Die dargestellten Werte entsprechen hierbei dem Mittelwert der drei Richtungen 0° , 120° und 240° . Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung des Mittelwerts ($\pm 1\sigma$) an.

Die Reflexe $(0, 1)$, $(\bar{1}, 0)$ und $(1, \bar{1})$ besitzen hingegen einen weniger eindeutigen Verlauf. Allerdings lässt sich vermuten, dass eventuell für den Reflex $(1, \bar{1})$ ein schwaches Maximum bei einer halben Monolage auftritt. Anschließend ist auch die Halbwertsbreite für diesen Reflex konstant. Allgemein fällt auf, dass die Werte der drei Reflexe $(0, 1)$, $(\bar{1}, 0)$ und $(1, \bar{1})$ bei einer Schichtdicke von etwa 2 \AA eine besonders hohe Standardabweichung aufweisen. Die Ursache dieses Verhaltens konnte jedoch nicht bestimmt werden.

Bei der 700°C -Probe ist die Intensität für die Reflexe (10) und $(\bar{1}1)$ so gering, dass die Linienprofile bereits nach kurzer Aufdampfzeit nicht mehr gefittet werden konnten. Zusätzlich zeigt auch in diesem Fall die Halbwertsbreite des Reflexes (01) ein sprunghaftes und nicht eindeutig interpretierbares Verhalten.

Die übrigen drei Reflexe ($\bar{1}0$), $(1\bar{1})$ und $(0\bar{1})$ zeigen ein Maximum am Anfang, das jedoch bereits bei einer geringeren Schichtdicke auftritt. Anschließend sinkt die Intensität wieder schnell ab und bleibt danach konstant.

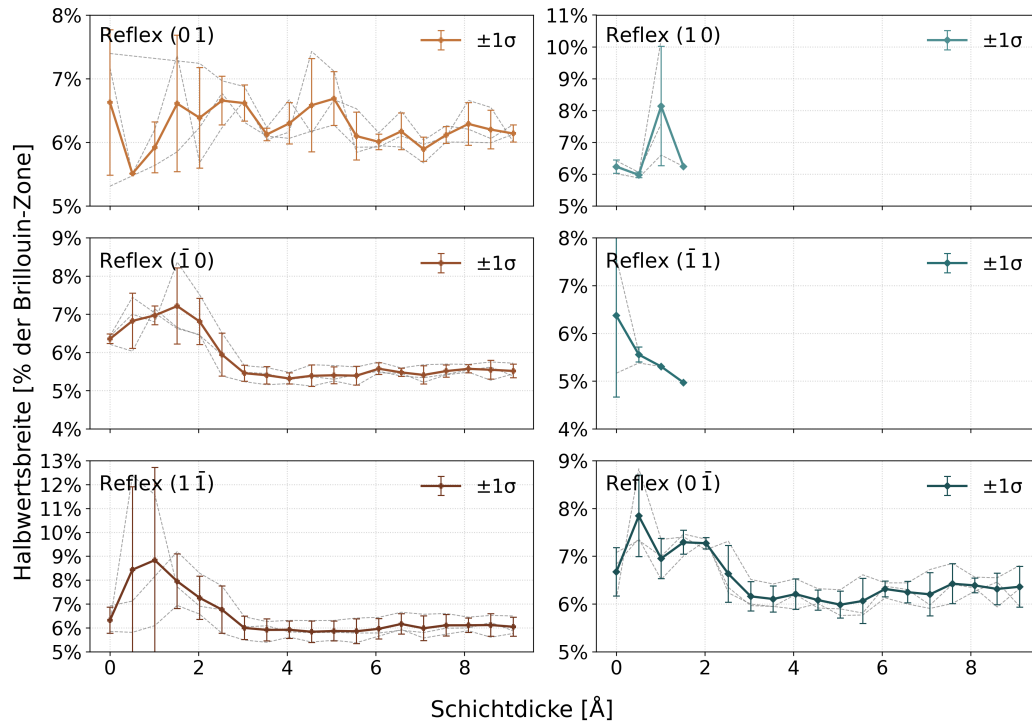


Abbildung 37: Die normierten Halbwertsbreiten der LEED-Reflexe während des schrittweise durchgeführten Aufdampfens von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T_S = 700^\circ\text{C}$ und einer Gesamtdauer von $t_{Dep} = 36$ min. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 85 eV durchgeführt. Die dargestellten Werte entsprechen hierbei dem Mittelwert der drei Richtungen 0° , 120° und 240° . Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung des Mittelwerts ($\pm 1\sigma$) an.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Erhöhung der Substrattemperatur zwar zu einer deutlich höheren Oberflächenmobilität der Atome führt und typischerweise das Lagen-für-Lage-Wachstum begünstigt. Allerdings führt eine zu hohe Temperatur auch zu instabilen und nicht erklärbaren Verläufen einzelner Reflexe und sogar zum vollständigen Verschwinden dieser. Dies deutet auf eine zunehmende Instabilität der Oberflächenordnung und auf eine abnehmende kristalline Ordnung der CaF_2 -Schichten.

5.2.2 XPS-Analyse

Ergänzend zur Analyse der Reflex-Intensitäten und der Reflex-Halbwertsbreiten der LEED-Messung wird im Folgenden die chemische Zusammensetzung der Proben anhand von XPS-Untersuchungen bestimmt.

Methodik der Auswertung

Zur Übersicht ist das gesamte Survey-Spektrum in Abbildung 38 dargestellt. Zusätzlich wurden den Peaks die entsprechenden Atomorbitale zugeordnet.

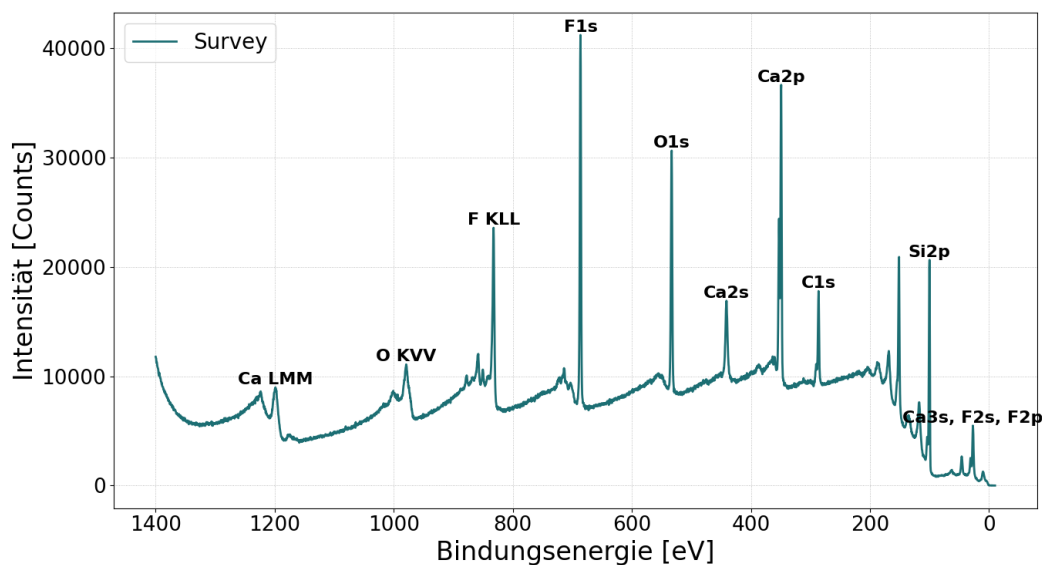


Abbildung 38: Exemplarisches XPS-Survey einer CaF_2 -Schicht auf $\text{Si}(111)$ mit den Peaks zugeordneten Atomorbitalen.

Zur detaillierteren Untersuchung wurden die Spektren $\text{Ca } 2p$, $\text{Ca } 2s$, $\text{F } 1s$, $\text{O } 1s$, $\text{C } 1s$ und $\text{Si } 2p$ in besserer Auflösung für alle vier Temperatur-Proben aufgenommen und angefitet. Die Analyse dieser sechs Spektren ermöglicht eine umfassende Beurteilung der Stöchiometrie der Schichten, der Schichtbedeckung, der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche zwischen Substrat und Film sowie der Verunreinigung der Probe durch Luftkontakt.

Da sich während der Messung durch die Bildung von Oberflächenladungen energetische Verschiebungen der Peaks ergeben können, muss zunächst eine Kalibrierung der Bindungsenergieachse durchgeführt werden. Zuallererst wurde hierbei das $\text{C } 1s$ -Signal von adventivem Kohlenstoff verwendet, da dieses auf nahezu allen ex-situ Proben messbar ist und daher eine zuverlässige Referenz bei $284,8 \text{ eV}^{[42]}$ liefert. Die Kalibrierung auf adventiven Kohlenstoff erwies sich allerdings als nicht ausreichend stabil, da trotz der Kalibrierung energetische Verschiebungen innerhalb der Spektren auftraten. Dies lässt sich durch inhomogene Oberflächenladungen erklären, die insbesondere bei dünnen und isolierenden Schichten auftreten können. Folglich wurde statt der Kalibrierung auf adventiven Kohlenstoff der $\text{Si}^0 2p_{3/2}$ -Peak bei $99,3 \text{ eV}^{[43]}$ verwendet. Für die Darstellung des Analyseverfahrens innerhalb dieses Methodik-Teils wurden

die gezeigten Beispielspektren auf ihren jeweiligen Hauptpeak kalibriert. Diese Referenzierung dient ausschließlich der korrekten Darstellung der Spektren und hat keinen Einfluss auf die eigentliche Auswertung der Messdaten, die vollständig mit der $\text{Si}^0 2p_{3/2}$ -Kalibrierung durchgeführt wurde.

In der Abbildung 39 sind exemplarisch die Fits des Si 2p- und des F 1s-Spektrums dargestellt. Während das F 1s-Spektrum im für Metallfluoride typischen Bindungsenergiebereich zwischen 684 eV und 685,5 eV^[42] mit einer einzelnen Pseudo-Voigt-Funktion samt Untergrund gefittet wurde, erfordert das Fitting des Si 2p ein komplexeres Modell. Silicium kann dabei in verschiedenen Oxidationsstufen von Si^0 bis Si^{4+} vorliegen, wobei die Peaks zusätzlich durch die Spin-Bahn-Aufspaltung in $\text{Si} 2p_{3/2}$ und $\text{Si} 2p_{1/2}$ getrennt werden. Da die resultierenden zehn Peaks für ein stabiles Fitmodell zu viel sind, wurde daher lediglich beim neutralen Si 2p die Aufspaltung berücksichtigt.

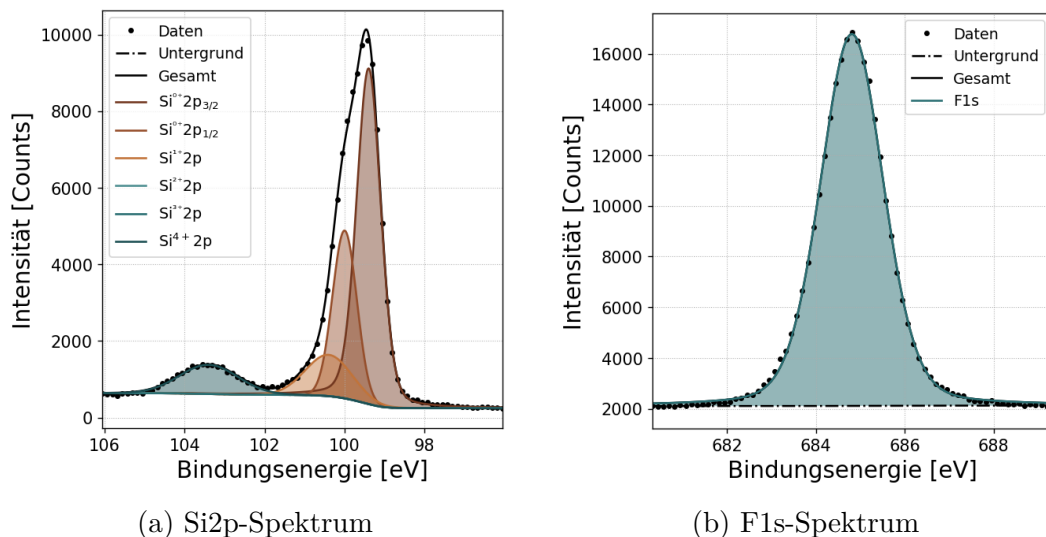


Abbildung 39: Exemplarische Darstellung der Anpassung des Si 2p-Spektrums (links) und des F 1s-Spektrums (rechts) einer $\text{CaF}_2/\text{Si}(1\ 1\ 1)$ -Probe. Die Messdaten wurden mit einem Shirley-Untergrund und einer Summe von Pseudo-Voigt-Profilen gefittet.

Die $\text{Si}^0 2p_{3/2}$ und $\text{Si}^0 2p_{1/2}$ liegen bei den Energien 99,3 eV und 99,9 eV.^[43] Für diese wurde zudem die Bedingung festgelegt, dass die Halbwertsbreite gleich groß und das Intensitätsverhältnis 2:1 ist. Die Peaks Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} und Si^{4+} sind hierbei so modelliert, dass sie jeweils etwa 1 eV zueinander versetzt sind. Die Peaks Si^{2+} und Si^{3+} sind im Spektrum leider nicht zu erkennen, wurden allerdings weiterhin berücksichtigt, um im Ausnahmefall eine korrekte Anpassung des Spektrums zu gewährleisten.

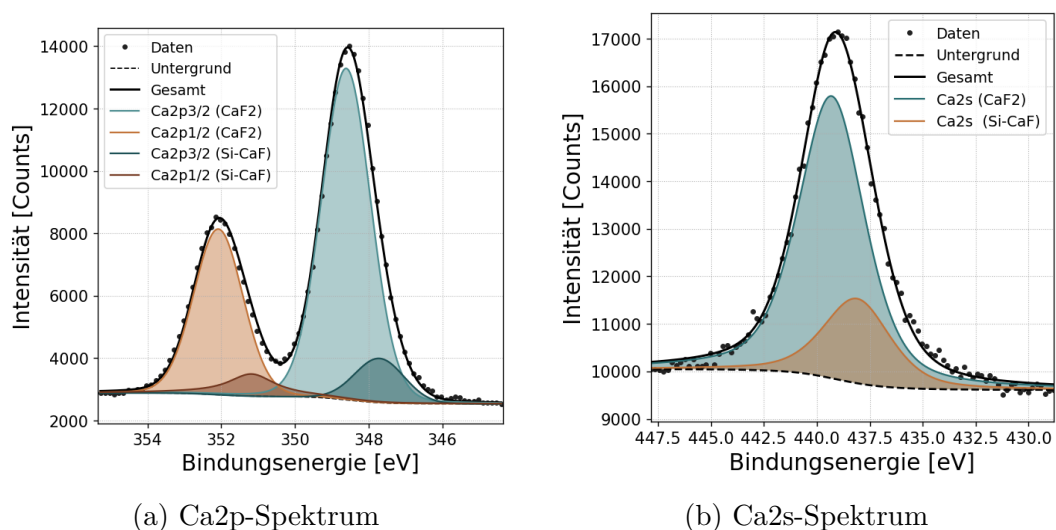


Abbildung 40: Exemplarische Darstellung der Anpassung des Ca 2p-Spektrum (links) und des Ca 2s-Spektrum (rechts) einer CaF₂/Si(1 1 1)-Probe. Die Messdaten wurden mit einem Shirley-Untergrund und einer Summe von Pseudo-Voigt-Profilen gefittet.

Das Fitting der beiden Calcium-Spektren ist in der Abbildung 40 dargestellt. Im Fall des Ca 2p-Spektrums zeigt sich die charakteristische Spin-Bahn-Aufspaltung der Peaks, sodass diese mit dem Ca 2p_{3/2}-Peak bei etwa 348,6 eV und dem Ca 2p_{1/2} bei 352,1 eV angepasst wurden.^[44] Zur Berücksichtigung von Calciumatomen in einer modifizierten chemischen Umgebung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film wurde zusätzlich ein weiteres Peak-Paar beim Fitting berücksichtigt, das gegenüber dem Bulk-Dublett um etwa 1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Dabei wurde bei beiden Peak-Paaren festgelegt, dass der Ca 2p_{1/2} die gleiche Halbwertsbreite wie der zugehörige Ca 2p_{3/2} besitzt und das Intensitätsverhältnis dieser beiden Komponenten 1:2 beträgt.

Das Ca 2s-Spektrum weist im Gegensatz zum Ca 2p-Spektrum keine Spin-Bahn-Aufspaltung auf und wurde daher nur durch zwei Peaks beschrieben. Der dominierende Peak bei höherer Bindungsenergie kann dem allgemeinen, nicht reduzierten Ca 2s-Peak der CaF₂ zugeschrieben werden, während der schwächere Peak bei niedriger Bindungsenergie den Ca 2s-Peak in der modifizierten chemischen Umgebung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film darstellt.

Die Fits des C 1s- und des O 1s-Spektrums sind in der Abbildung 41 dargestellt. Der Hauptpeak des C 1s-Spektrums besteht dabei aus dem bereits erwähnten adventiven Kohlenstoff bei 284,8 eV^[42], der durch C-C- und C-H-Bindungen

zustande kommt. Neben diesem zeigt sich eine schwächere Schulter bei etwa 286 eV^[42], die auf C-O-Bindungen zurückzuführen ist. Bei einer Energie von etwa 288,5 eV^[42] tritt ein weiterer Peak auf, welcher den Carbonylgruppen (O-C=O) zugeordnet werden kann. Zudem können durch das Flash-Annealing des Substrats bei zu hohen Temperaturen Si-C-Bindungen entstehen, deren C 1s-Peak zwischen 282 eV und 283 eV auftritt.^[45] Letzterer Peak sollte, wie in der Abbildung zu erkennen, möglichst gering sein, da die Ausbildung der Carbide das Schichtwachstum deutlich beeinträchtigen kann. Die Hauptkompo-

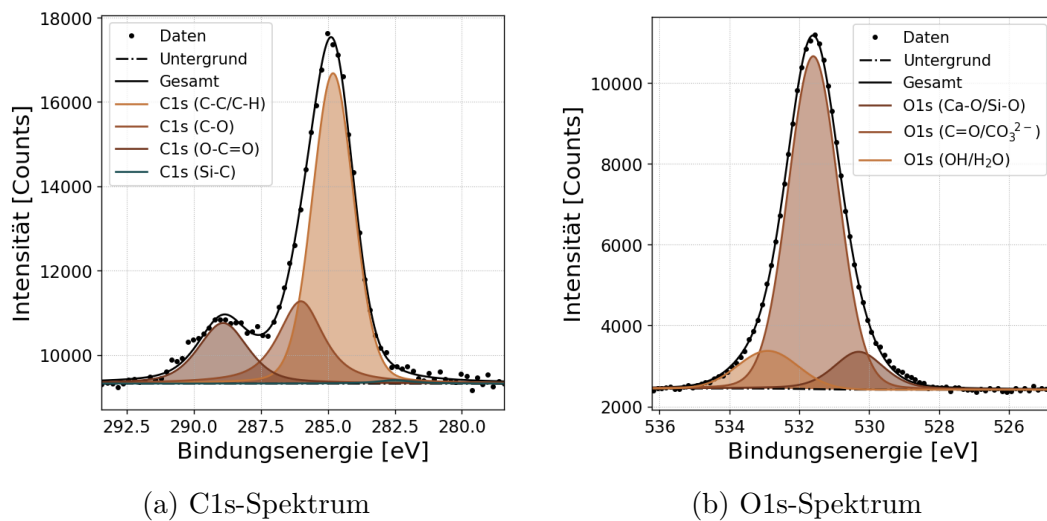


Abbildung 41: Exemplarische Darstellung der Anpassung des C 1s-Spektrum (links) und des O 1s-Spektrum (rechts) einer CaF₂/Si(1 1 1)-Probe. Die Messdaten wurden mit einem Shirley-Untergrund und einer Summe von Pseudo-Voigt-Profilen gefittet.

nente des O 1s-Spektrums bei etwa 531,6 eV wird den Carbonat- (C=O) und Carboxylgruppen (CO₃²⁻) zugeordnet.^[42] Diese können durch die Reaktion des CaF₂ mit Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid entstehen, wodurch sich auf der Probenoberfläche Calciumcarbonat bilden kann. Bei etwa 530 eV tritt ein kleinerer Peak auf, der durch oxidische Bindungen mit Calcium und Silicium hervorgerufen wird.^[42] Auf der anderen Seite des Hauptpeaks liegt ein weiterer schwächerer Peak, der durch Hydroxylgruppen oder adsorbierte Wasseranteile erklärt werden kann.

Qualitative Analyse

Für die qualitative Analyse sind in den Abbildungen 42 und 44 das Si 2p-Spektrum zur Überprüfung der Güte der Kalibrierung sowie die Ca 2p-, F 1s-, C 1s und O 1s-Spektren zur Bewertung der Schichtqualität und zur Beurteilung der Veränderung außerhalb der UHV-Kammer dargestellt.

Es fällt auf, dass der Si 2p-Hauptpeak für alle Temperaturen bei der gleichen Bindungsenergie liegt, was auf eine hinreichend gute Kalibrierung der Energieskala hinweist. Allerdings zeigt sich, dass die Peakintensitäten des Si⁰-Signals mit steigender Temperatur zunehmen, was bedeutet, dass die Bedeckung des Substrats abnimmt. Dies ist dadurch zu erklären, dass zwar die Aufdampftrate konstant ist, die Desorption des Filmmaterials von der Probe jedoch mit zunehmender Temperatur erhöht wird. Die tatsächlichen Schichtdicken weichen somit etwas von den angenommenen Schichtdicken ab.

Neben der dominanten Si⁰-Komponente sind im Si 2p-Spektrum zusätzliche Beiträge oxidierter Siliciumzustände erkennbar. Dabei treten vor allem Anteile im Bereich von Si¹⁺, erkennbar durch eine breitere linke Flanke des Si⁰-Hauptpeaks, sowie Si⁴⁺ auf, wobei der Si⁴⁺-Peak deutlich ausgeprägter ist. Der Anteil im Bereich von Si¹⁺ kann entweder suboxidischen Siliciumzuständen zugeordnet werden oder aus Si-C-Bindungen resultieren, die zwar kovalenter Art sind, allerdings im Spektrum in einem ähnlichen Energiebereich auftreten. Beide Bindungen resultieren aus einer nicht perfekten Reinigung des Substrats.

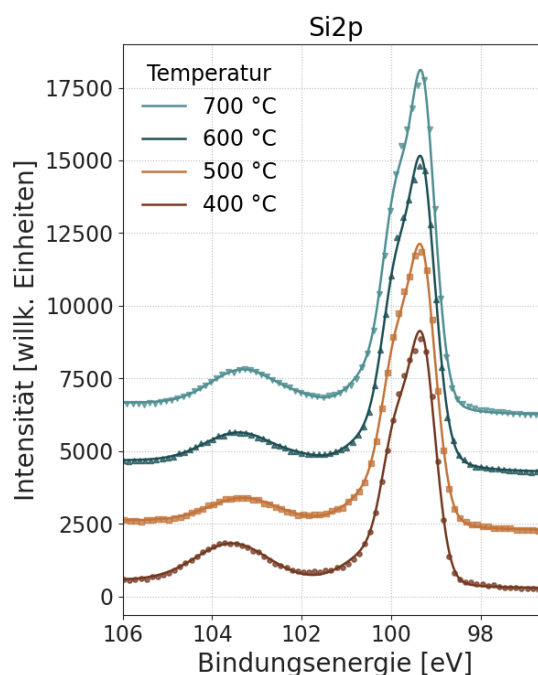


Abbildung 42: Darstellung der Si 2p-Spektrum samt Fit-Funktion mehrerer CaF₂/Si(1 1 1)-Proben bei den Substrattemperaturen 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C sowie einer Schichtdicke von 9,1 Å.

Der deutlich ausgeprägte Si⁴⁺-Beitrag ist vermutlich dem verbliebenen Siliciumdioxid an der Substratoberfläche zuzuordnen. Mit steigender Substrattemperatur zeigt dieser eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. Dies könnte auf eine veränderte chemische Umgebung des oxidierten Siliciums an der Grenzfläche hindeuten. Aufgrund der geringen Ausprägung des Effekts und seiner geringen Relevanz für die Bewertung der Schichtqualität wird auf eine weitere quantitative Analyse verzichtet.

Bei den Ca 2p- und F 1s-Spektren zeigen sich trotz der vorgenommenen Energiekalibrierung energetische Verschiebungen der Peaks zueinander von etwa

± 1 eV. Diese sind nicht temperaturabhängig und treten ausschließlich bei den Filmspektren auf. Daher lassen sie sich auf inhomogene Oberflächenladungen während der XPS-Messung zurückführen und werden für die Auswertung nicht weiter beachtet.

Bei dem Ca 2p-Spektrum zeigt sich mit steigender Substrattemperatur eine Abnahme der Peakintensitäten sowie eine zunehmende Verbreiterung der Peaks. Die beobachtete Verbreiterung lässt sich dadurch erklären, dass neben der dominanten CaF_2 -Bindung vermehrt die Grenzflächen-Bindungen Si-CaF entstehen. Dies deutet auf eine verstärkte chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche hin.

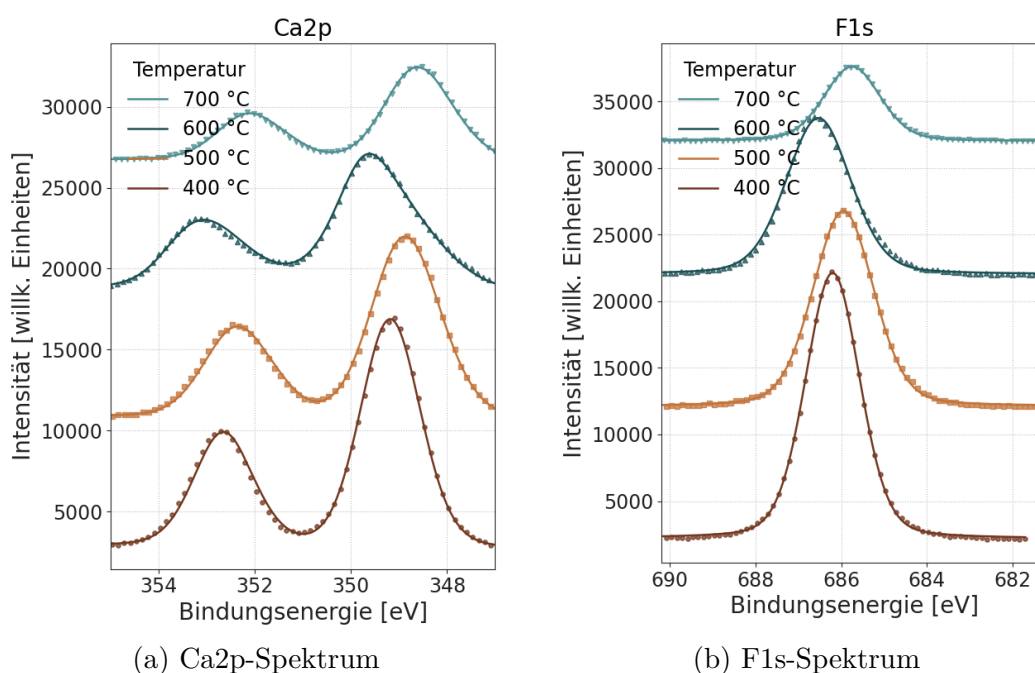


Abbildung 43: Darstellung der Messdaten des a) Ca 2p- sowie des b) F 1s-Spektrum samt Fit-Funktion mehrerer $\text{CaF}_2/\text{Si}(1\ 1\ 1)$ -Proben bei den Substrattemperaturen $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$ sowie einer Schichtdicke von $9,1\text{ \AA}$.

Auch im F 1s-Spektrum nimmt der Peak mit steigender Temperatur ab. Ebenfalls fällt auf, dass das Spektrum der $600\text{ }^\circ\text{C}$ -Probe asymmetrisch ist und bei niedriger Energie eine weniger steile Flanke besitzt. Aufgrund dessen wurde dieses F 1s-Spektrum außer der Reihe mit einer zusätzlichen Pseudo-Voigt-Funktion an dieser Seite angepasst. Hierbei könnte es sich um eine zusätzliche Komponente aufgrund von Fluorbindungen an der Grenzfläche handeln. Weshalb dieser Effekt nur bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ auftritt, ist allerdings unklar. Ein eindeutiger systematischer Zusammenhang mit der Substrattemperatur lässt sich jedoch nicht feststellen.

Die beobachtete Abnahme der Intensitäten beider Filmspektren steht im Einklang mit der Zunahme des Si^0 -Signals im $\text{Si} 2p$ -Spektrum. Beide Beobachtungen lassen sich dadurch erklären, dass mit steigender Substrattemperatur die Oberflächenmobilität erhöht wird und es infolgedessen zu einer verstärkten Desorption des aufgedampften Materials kommt. Hierdurch nimmt die Bedeckung des Substrats ab, sodass das Substratsignal stärker sichtbar wird.

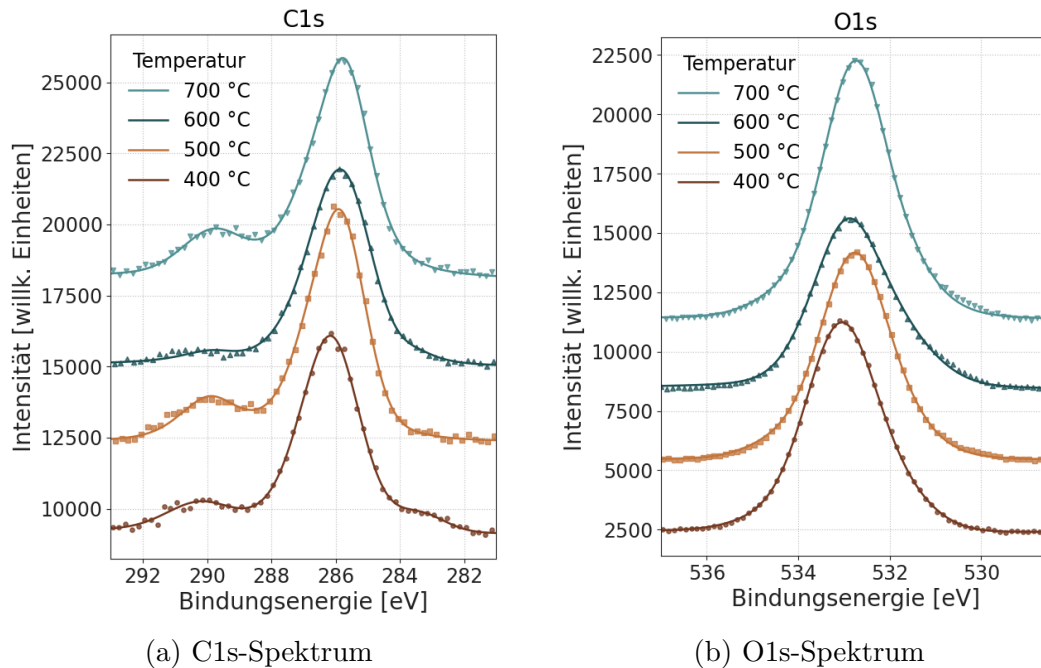


Abbildung 44: Darstellung der Messdaten des a) C 1s- sowie des b) O 1s-Spektrum samt Fit-Funktion mehrerer $\text{CaF}_2/\text{Si}(1\ 1\ 1)$ -Proben bei den Substrattemperaturen $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$ sowie einer Schichtdicke von $9,1\ \text{\AA}$.

Im Gegensatz zu den Spektren der Filmmaterialien zeigen die C 1s- und O 1s-Spektren geringere energetische Verschiebungen. Bei diesen fällt auf, dass sowohl für C 1s als auch für O 1s die Intensitäten des Hauptpeaks für die Probe bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ am geringsten sind. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Probenoberfläche eine höhere Ordnung besitzt, da eine glattere Oberfläche weniger Adsorptionsstellen für Kohlenstoff und Sauerstoff aus der Umgebung bietet. Zwar ist der Effekt gering, und es kann kein eindeutiger Nachweis für die Hypothese erbracht werden; er ist jedoch plausibel, da die erhöhte Oberflächenmobilität bei dieser Temperatur eine Relaxation der Oberfläche begünstigt und ein Lage-für-Lage-Wachstum fördert, ohne dass bereits Desorptionsprozesse zu stark werden.

Zudem zeigt sich, dass der Carbonyl-Peak auf der rechten Seite des C 1s-Hauptpeaks für die $600\text{ }^\circ\text{C}$ -Probe deutlich schwächer als für die anderen Proben

ist. Dies bestätigt, dass die Probe weniger anfällig für nachträgliche Adsorption und Reaktion mit der Umgebung ist und bestärkt die Hypothese einer geordneten Oberfläche.

Quantitative Analyse

Zur Überprüfung der Stöchiometrie der aufgedampften Schichten wurden die XPS-Ergebnisse zusätzlich quantitativ analysiert. Dazu wurden die Yields zwischen Ca 2p und F 1s sowie zwischen Ca 2s und F 1s bestimmt.

Grundsätzlich gilt Ca 2p in der quantitativen XPS-Analyse als robusteres Signal. Die zusätzliche Analyse von Ca 2s dient daher als unabhängige Vergleichsgröße zur Abschätzung möglicher systematischer Abweichungen.

Die Berechnung erfolgte hierbei auf Grundlage der in Kapitel 2.3 beschriebenen Zusammenhänge gemäß

$$Y = \frac{I_F}{I_{Ca} + I_F} = \frac{\frac{A_F}{\sigma_F}}{\frac{A_{Ca}}{\sigma_{Ca}} + \frac{A_F}{\sigma_F}} \quad (5.3)$$

mit den Peakflächen A_{Ca} des entsprechenden Calcium-Spektrums und A_F des F 1s-Spektrums sowie den Wirkungsquerschnitten σ_{Ca} und σ_F nach Scofield. Die so berechneten Yields zwischen Ca 2p und F 1s sowie zwischen Ca 2s und F 1s sind in Abbildung 45 gegen die Temperatur aufgetragen.

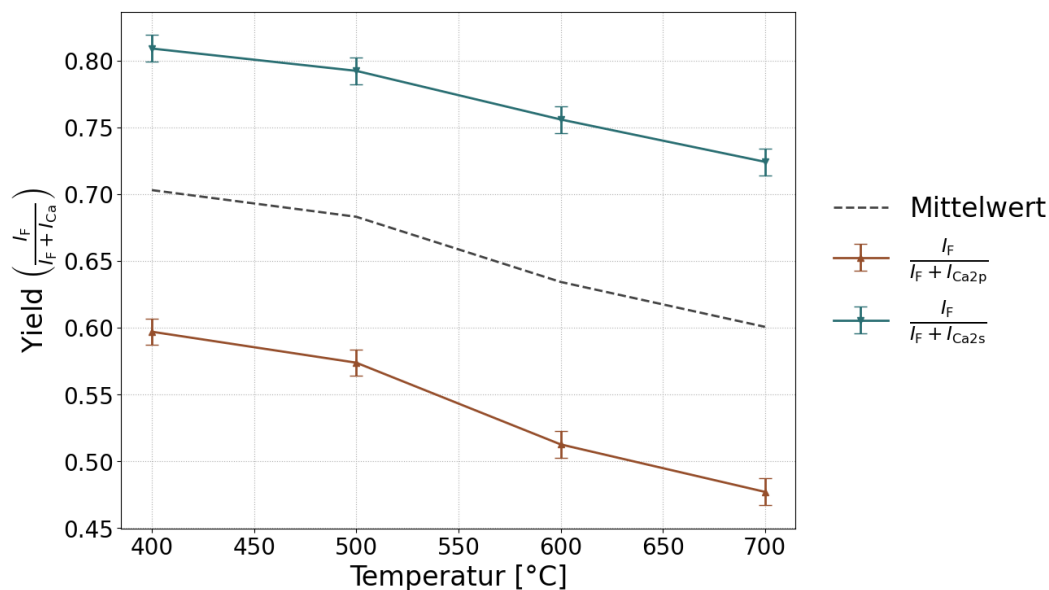


Abbildung 45: Darstellung der Yields zwischen Ca 2p und F 1s und zwischen Ca 2s und F 1s für $\text{CaF}_2/\text{Si}(1\ 1\ 1)$ -Proben mit den Substrattemperaturen 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C sowie einer Schichtdicke von 9,1 Å.

Es ist deutlich zu sehen, dass mit der Erhöhung der Substrattemperatur eine Reduktion des Yields und somit eine Verringerung des Fluoranteils der Schichten einhergeht. Zudem ist auffällig, dass die auf Ca 2p basierenden Yields systematisch unter den Werten von Ca 2s liegen.

Da die Schichtdicke unterhalb von 1 nm liegt und somit deutlich kleiner als die typische inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ist, erfassen sowohl Ca 2p- als auch Ca 2s-Elektronen im Wesentlichen die gesamte Schicht. Unterschiede in der IMFP können daher die beobachtete systematische Abweichung nicht plausibel erklären. Die Differenz ist daher vermutlich auf methodische Unsicherheiten zurückzuführen. Zur Reduktion dieser möglichen Verzerrungen wurde für die Bestimmung der Stöchiometrie der Mittelwert der beiden Yields verwendet. Dieser ist hierbei als Näherung zu verstehen, liefert jedoch voraussichtlich eine realistischere Annäherung an die tatsächliche Zusammensetzung als die ausschließliche Betrachtung eines einzelnen Signals. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Temperatur	Fluorverhältnis (x)	Stöchiometrie
400 °C	2,4	Ca ₁ F _{2,4}
500 °C	2,2	Ca ₁ F _{2,2}
600 °C	1,7	Ca ₁ F _{1,7}
700 °C	1,5	Ca ₁ F _{1,5}

Tabelle 2: Die aus den Yields berechneten Fluorverhältnisse und die resultierende Stöchiometrie Ca₁F_x für die verschiedene Substrattemperaturen.

Da für die Berechnung auch die Flächen der grenzflächennahen Si-CaF-Bindungen verwendet wurden, liegt der bestimmte Fluorgehalt bei sehr dünnen Schichten unterhalb des idealen Bulk-Wertes von CaF₂. Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich der relative Beitrag dieser Grenzflächenkomponenten, sodass sich der ermittelte Fluorgehalt der stöchiometrischen Zusammensetzung annähert. Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Schichten bei den mittleren Substrattemperaturen 500 °C und 600 °C der idealen Zusammensetzung am nächsten kommen.

5.2.3 Diskussion der Substrattemperatur

Aus den Ergebnissen der LEED-Intensitäten, der LEED-Halbwertsbreiten sowie der qualitativen und quantitativen XPS-Analysen ergibt sich ein konsistentes Gesamtbild des temperaturabhängigen Wachstumsverhaltens der CaF₂-Schichten auf Si(1 1 1). Mit steigender Substrattemperatur verbessert sich die strukturelle

Ordnung und die Homogenität der Schichten deutlich. Durch die Erhöhung der Oberflächenmobilität der Atome bilden sich zunehmend größere Domänen und das Wachstum verläuft zunehmend epitaktisch. Zudem wird die Bildung einer bestimmten Domänenrichtung präferiert. Gleichzeitig zeigt sich, dass die Erhöhung der Substrattemperatur durch die Erhöhung der Mobilität auch zu verstärkten Desorptionsprozessen führt, die sich schließlich in strukturellen Instabilitäten äußern, sodass bei der 700 °C-Probe einzelne Reflexe im LEED-Bild verschwinden und auch die Halbwertsbreite unregelmäßig wird.

Es zeigt sich ebenfalls, dass die chemische Wechselwirkung der Calcium-Atome mit steigender Temperatur zunimmt und das Wachstum der Schicht zunehmend geordneter verläuft. Dies zeigte sich auch bei den LEED-Intensitäten: Die einzelnen Lagen schließen sich schneller und die Inselbildung lässt nach. Jedoch sinkt auch der Fluoranteil mit steigender Temperatur.

Als Kompromiss zwischen zu geringer Oberflächenmobilität und zu starker Desorption sowie einer guten Stöchiometrie der Schicht zeigt sich eine Substrattemperatur von 600 °C als optimale Präparationsbedingung für die Schichtherstellung von CaF_2 . Für diese Temperatur verläuft das Wachstum am gerichtetesten und es bilden sich bevorzugt orientierte Domänen. Die dreizählige Symmetrie der Reflexe ist für diese Probe besonders ausgeprägt und das Wachstum verläuft nach der ersten Monolage sehr homogen und gleichmäßig. Mit der Stöchiometrie $\text{Ca}_1\text{F}_{1,7}$ ist die präparierte Schicht nahe an der idealen Zusammensetzung und erfüllt damit die geforderten Calcium- und Fluor-Anteile. Wird die Si-CaF-Zwischenschicht an der Grenzfläche bei der Berechnung der Stöchiometrie berücksichtigt, würde diese zudem noch besser übereinstimmen.

Die bei 600 °C präparierte Schicht dient somit als Ausgangspunkt für den folgenden Versuchsteil, in dem der Einfluss des Elektronenbeschusses untersucht wird.

5.3 Elektronenbeschuss der CaF₂-Schichten

Ein grundlegendes Problem bei der Untersuchung dünner CaF₂-Schichten durch die LEED-Messmethode besteht darin, dass der Elektronenbeschuss selbst die zu untersuchende Probe verändert. Wie bereits im Kapitel 2.2.3 beschrieben, kann der Elektronenbeschuss über den Knotek-Feibelman-Effekt zu einer elektronisch induzierten Desorption von Fluor aus der Oberflächenschicht führen, sodass Defekte innerhalb der Kristallstruktur entstehen.

Das Ziel des zweiten Versuchsteils war es, den Einfluss der Bestrahlung systematisch zu untersuchen und Bedingungen zu finden, unter denen die Schädigung der Schichten möglichst gering ist. Zudem sollte untersucht werden, ob sich nach anfänglicher Schädigung eine teilweise Wiederherstellung der Oberflächenordnung einstellen kann. Als mögliche Ursachen hierfür wurden Relaxations- und Umlagerungsprozesse innerhalb der Oberfläche in Betracht gezogen.

5.3.1 Elektronenbeschuss bei RT

Für die Durchführung des Experiments wurde eine Probe bei einer Substrattemperatur von $T_S = 600\text{ °C}$ für eine Aufdampfzeit von $t_{Dep} = 12\text{ min}$ mit Calciumfluorid bedampft. Die resultierende CaF₂-Schicht wurde anschließend bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von $t_{LEED} = 90\text{ min}$ einer Elektronenbestrahlung mit einer Energie von 85 eV unterzogen, wobei Messungen in Intervallen von 5 min durchgeführt wurden. Nach der Elektronenbestrahlung verblieb die Probe in der UHV-Kammer, um die mögliche Regeneration der Oberflächenordnung zu analysieren. Die Entscheidung, die Experimente bei Raumtemperatur durchzuführen, wurde getroffen, um den Einfluss geringer kinetischer Energie auf die strukturelle Stabilität der Schicht zu evaluieren. Bei Raumtemperatur sind thermisch aktivierte Diffusionsprozesse signifikant eingeschränkt, sodass keine wesentliche Umordnung der Kristallstruktur zu erwarten ist. Lokale Relaxationen oder Defektbewegungen auf atomarer Skala sind jedoch prinzipiell möglich. Unter diesen Bedingungen wurde untersucht, ob die durch den Elektronenbeschuss induzierten Defekte auch bei niedriger atomarer Mobilität teilweise regeneriert werden können.

In einem Zeitraum von 16 Tagen wurden in regelmäßigen Abständen kurze LEED-Aufnahmen gemacht. Dabei wurde weiterhin eine Energie von 85 eV verwendet. Die Bestrahlungsdauer wurde mittels eines Shutters vor der Elektronenkanone auf wenige Sekunden beschränkt, um den Einfluss des Elektronenstrahls auf die Schicht möglichst gering zu halten.

Die Abbildung 46 zeigt exemplarisch eine Sequenz von LEED-Aufnahmen, beginnend mit dem gereinigten Si(111)-Substrat (a), über die unmittelbar nach dem Aufdampfen entstandene CaF₂-Schicht (b), bis hin zu den LEED-Bildern nach $t_{LEED} = 45$ min (c) und $t_{LEED} = 90$ min (d) Elektronenbeschuss.

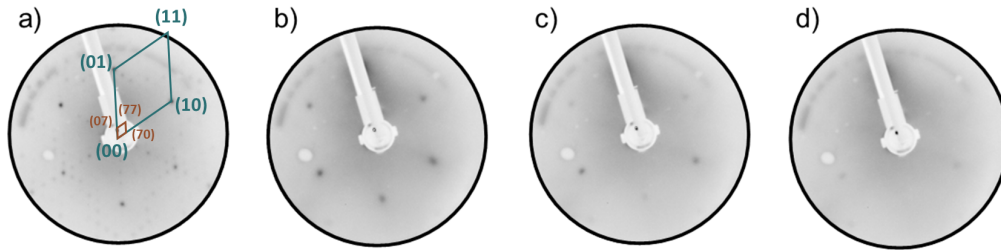


Abbildung 46: LEED-Bilder der CaF₂-Schicht auf Si(111): a) gereinigtes Substrat mit 7x7-Rekonstruktion, b) nach dem Aufdampfen von CaF₂, c) nach 45 min und d) nach 90 min Elektronenbeschuss bei 85 eV.

In a) ist das charakteristische 7x7-Beugungsmuster des Si(111)-Substrats deutlich zu erkennen. Dies zeigt, dass die Reinigung und das Flash Annealing erfolgreich durchgeführt wurde und eine saubere und geordnete Oberfläche vorliegt.

Nach dem Aufdampfen des Calciumfluorids b) verschwindet die 7x7-Überstruktur und es treten schwächere, leicht diffuse Beugungsreflexe an den Positionen auf, an denen vormals die Si-Hauptreflexe lagen. Das breite und diffuse Erscheinungsbild der Filmreflexe im Vergleich zu den Substratreflexen lässt sich durch Aufladungseffekte während der LEED-Messung infolge der geringen Leitfähigkeit des Materials erklären.

Während des Elektronenbeschusses ändert sich das LEED-Bild deutlich. Bereits nach 45 min c) ist eine sichtbare Abschwächung der Intensität der Beugungsreflexe zu erkennen, wobei die Intensität der einzelnen Reflexe nicht gleichmäßig abnimmt. Stattdessen zeigt die Intensitätsverteilung der Reflexe eine dreizählige Symmetrie, in der drei von sechs Reflexen deutlich intensiver sind als die anderen drei.

Nach 90 min d) sind die Reflexe so stark abgeschwächt, dass manche Reflexe kaum noch oder gar nicht mehr erkennbar sind. Die beobachtete dreizählige Intensitätssymmetrie der Reflexe bleibt jedoch weiterhin bestehen. Auffällig ist, dass die Breite der Reflexe trotz zunehmender Bestrahlungsdauer konstant bleibt.

In der Abbildung 47 sind exemplarisch die LEED-Bilder für den ersten Tag a), den sechsten Tag b), den zehnten Tag c) und den sechzehnten Tag d) dargestellt.

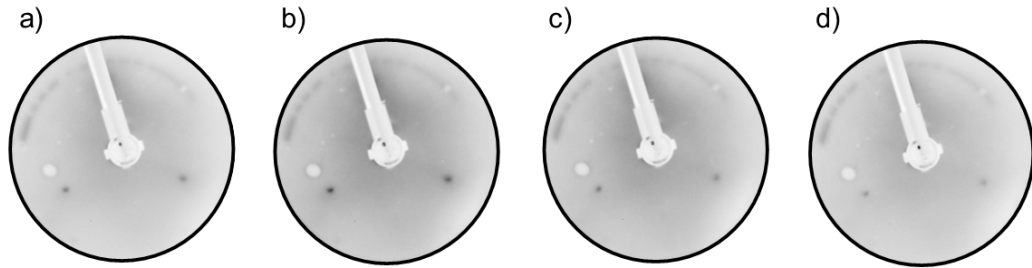


Abbildung 47: LEED-Bilder der CaF_2 -Schicht auf $\text{Si}(111)$: a) 1 Tag nach dem E-Beschuss, b) 6 Tage nach dem E-Beschuss, c) 10 Tage nach dem E-Beschuss und d) 16 Tage nach dem E-Beschuss bei 85 eV und Raumtemperatur.

Einen Tag nach dem Elektronenbeschuss a) zeigen zwei Reflexe eine deutlich höhere Intensität, die etwa dem Zustand direkt nach dem Aufdampfen entspricht. Ob die Intensität des gemäß der dreizähligen Symmetrie zugehörigen dritten Reflexes ebenfalls angestiegen ist, kann nicht beurteilt werden, da dieser weiterhin durch die Kamera verdeckt ist. Aufgrund des symmetrischen Verhaltens ist es jedoch plausibel, dass auch dieser Reflex ein vergleichbares Verhalten zeigt. Am sechsten Tag b) sind die Intensitäten der zwei Reflexe nochmals gestiegen. Anschließend nimmt die Intensität wieder ab. Am sechzehnten Tag d) sind diese allerdings immer noch deutlich höher als direkt nach dem Elektronenbeschuss. Die dreizählige Symmetrie der Reflexe bleibt während des gesamten Beobachtungszeitraums erhalten. Die Intensitäten der dunkleren drei Reflexe zeigen innerhalb des Beobachtungszeitraums keine nennenswerte Veränderung.

Zur quantitativen Analyse der LEED-Bilder wurden die Intensitäten der Beugungsreflexe erneut durch den Algorithmus ausgewertet. Die Auftragung der Reflexintensitäten gegen die Zeit ist in der Abbildung 48 dargestellt. Hierbei stellt der linke Subplot die Messung während des kontinuierlichen Elektronenbeschusses dar, während der rechte Subplot die Einzelmessungen an den Tagen nach dem Elektronenbeschuss zeigt.

Der Intensitätsverlauf der Reflexe nach dem Elektronenbeschuss zeigt sehr deutlich die dreizählige Symmetrie. Die Reflexe $(1\bar{1})$, $(\bar{1}0)$ und (01) bleiben konstant unter einem Wert von 0,05, während die beiden Reflexe $(0\bar{1})$ und $(\bar{1}1)$ wesentlich intensiver sind und einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Es ist allerdings auffällig, dass die Intensität des Reflexes $(0\bar{1})$ insgesamt etwas höher ist als die Intensität des Reflexes $(\bar{1}1)$.

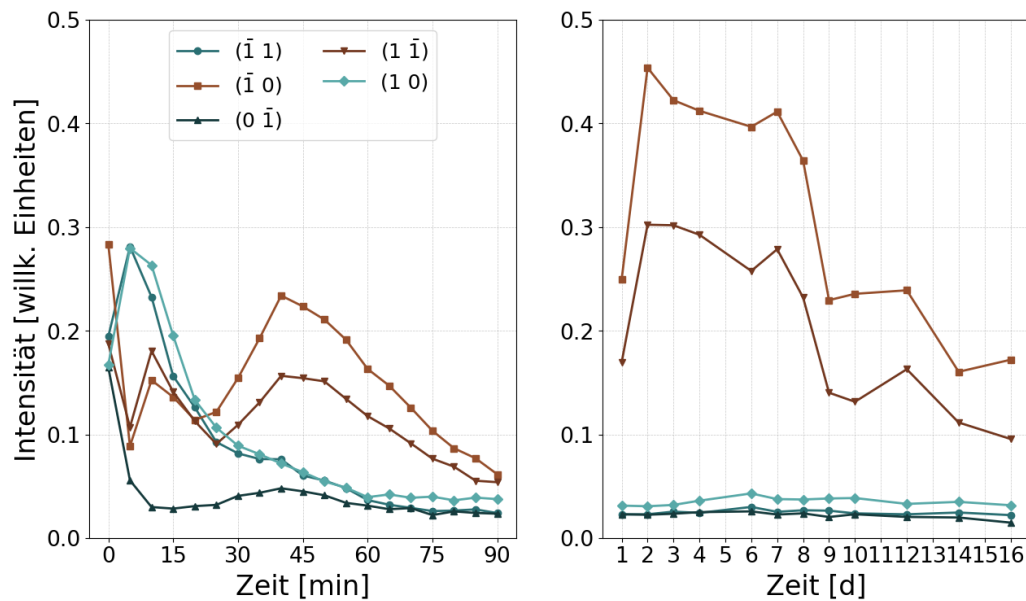


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf der LEED-Reflexintensitäten einer bei $T_S = 600^\circ\text{C}$ für $t_{Dep} = 12$ min hergestellten CaF_2 -Schicht während einer 90 min langen Elektronenbestrahlung bei 85 eV und der anschließenden Lagerung über 16 d bei Raumtemperatur.

Der allgemeine Verlauf dieser zwei intensiveren Reflexe lässt sich durch die Elektronen-induzierte Schädigung oder mittels einer möglichen Regeneration nicht schlüssig erklären, da er einen physikalisch inkonsistenten Verlauf mit starken, sprunghaften Intensitätsschwankungen aufweist. Dies deutet darauf hin, dass zusätzliche, nicht kontrollierte Prozesse die Messung beeinflussen. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Beobachtung einer reinen strukturellen Erholung der Schicht handelt.

Eine mögliche Ursache für die beobachteten Intensitätsänderungen könnte die Wechselwirkung der bestrahlten Oberfläche mit Restgasen innerhalb der UHV-Kammer sein. Trotz des Basisdrucks in der Größenordnung von 10^{-9} mbar ist es nicht ausgeschlossen, dass über den langen Zeitraum der Messung geringfügige Mengen von Wasserstoff-, Sauerstoff-, Kohlenstoff- oder Stickstoffverbindungen auf der Oberfläche adsorbiert werden. Aufgrund der erzeugten Defektstellen könnte eine Adsorption bevorzugt stattfinden und die Streueigenschaften der Elektronen verändern.

Da die eindeutige Trennung zwischen möglichen thermisch aktivierten Rekombinationseffekten zur Regeneration der Schicht und den bereits bei Raumtemperatur auftretenden unregelmäßigen Intensitätsschwankungen nicht möglich ist, erscheint die weiterführende Untersuchung der Regeneration bei erhöhter Temperatur nicht zielführend.

Abseits der Entwicklung der Reflexe nach dem Elektronenbeschuss zeigen die Reflexe während der Bestrahlung selbst ein charakteristisches Muster. Die Reflexe $(\bar{1}0)$ und $(1\bar{1})$ zeigen erneut einen sehr ähnlichen Intensitätsverlauf und weisen eine deutliche, nichtlineare Abnahme auf, die von zwei Maxima überlagert wird. Nach einer anfänglich raschen Abnahme tritt bei etwa 12 min das erste und kleinere Maximum auf. Im Anschluss sinkt die Intensität erneut bis zu etwa 22 min. Daraufhin erreicht der Verlauf ein deutlich ausgeprägtes zweites Maximum bei etwa 45 min. Der Reflex $(0\bar{1})$ besitzt an diesem nahezu die ursprüngliche Intensität unmittelbar nach dem Aufdampfen. Nach dem Maximum nimmt die Intensität beider Reflexe bis zum Ende monoton ab.

Der Verlauf der beiden Reflexe $(\bar{1}1)$ und (10) beginnt bei etwas geringerer Intensität, steigt dann jedoch an und erreicht bei etwa 12 min ein deutliches und scharfes Maximum. Anschließend fällt die Intensität bis zum Ende der Bestrahlung kontinuierlich ab. Bei etwa 45 min Elektronenbeschuss zeigt sich auch bei diesen beiden Reflexen ein Peak. Dieser ist jedoch fast zu gering, um ihn zu erkennen.

Der Reflex $(0\bar{1})$ beginnt bei gleicher Intensität, besitzt jedoch kein Maximum bei 12 min und fällt unmittelbar deutlich ab. Das Maximum bei 45 min tritt in diesem Fall ebenso auf und ist etwas intensiver als bei den Reflexen $(\bar{1}1)$ und (10) , indes weniger intensiv als bei den Reflexen $(\bar{1}0)$ und $(1\bar{1})$.

Die Überlagerung der monotonen Abnahme der Reflexintensitäten durch die annähernd gaußförmigen Maxima deutet darauf hin, dass während des Elektronenbeschusses ein Effekt auf der Oberfläche stattfindet, der die Oberflächenordnung des CaF₂ kurzfristig verbessert. Dieser Effekt soll nachfolgend weiter untersucht werden.

5.3.2 Variation der Proben temperatur

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Elektronenbeschuss wurden drei weitere Proben mit denselben Herstellungsparametern angefertigt. Nach dem Aufdampfen der CaF₂-Schicht wurden die Temperaturen so eingestellt, dass sie während der Messung stabil bleiben und jeweils 90 min bzw. 120 min der LEED-Elektronen-Kanone ausgesetzt sind, wobei die längere Bestrahlungsdauer für die Messung bei tiefer Temperatur gewählt wurde. Wieder wurden alle 5 min LEED-Bilder aufgenommen und die Intensitäten mithilfe des zuvor beschriebenen Algorithmus ausgewertet.

Die erste Probe wurde bei 350°C mit Elektronen beschossen. Der zugehörige Intensitätsverlauf der Reflexe ist in der Abbildung 49 dargestellt. Bei dieser Probe konnte zusätzlich der (01) -Reflex ausgewertet werden. Die dreizählige Symmetrie bzw. die Aufteilung in zwei Gruppen lässt sich bei dieser Probe noch besser erkennen.

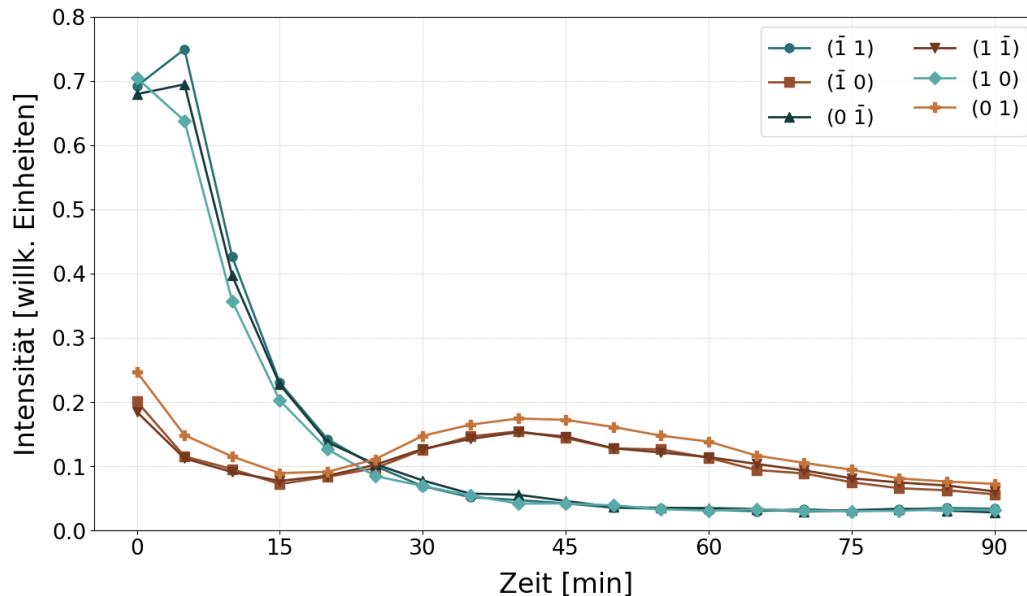


Abbildung 49: Zeitlicher Verlauf der LEED-Reflexintensitäten einer bei $T_S = 600^\circ\text{C}$ für $t_{Dep} = 12$ min hergestellten CaF_2 -Schicht während einer 90 min langen Elektronenbestrahlung bei 85 eV bei 350°C .

Auch in diesem Fall liegt die Intensität aller Reflexe am Ende unterhalb der Anfangsintensität und für die Reflexe $(1\bar{1})$, $(\bar{1}0)$ und (01) zeigt sich ein deutliches Maximum, das bei 40 min Elektronenbeschuss auftritt. Im Gegensatz zum Beschuss bei Raumtemperatur ist dieses Maximum für die Reflexe $(\bar{1}1)$, (10) und $(0\bar{1})$ nicht zu erkennen. Stattdessen zeigt sich für diese Reflexe ein schärferes Maximum unmittelbar zu Beginn der Bestrahlung bei etwa 3 min. Die Differenz zu den Intensitäten der anderen drei Reflexe ist hierbei besonders hoch, da für diese das Maximum nicht zu sehen ist.

Durch den Vergleich der Intensitätsverläufe kann bereits vermutet werden, dass die Temperatur die zeitliche Position und die Ausprägung der Maxima beeinflusst. Thermisch aktivierte Prozesse laufen bei höheren Temperaturen schneller ab, stellen sich aber gegebenenfalls weniger stabil ein. Hierdurch ist das weniger gut ausgeprägte zweite Maximum zu erklären.

Da der Einfluss der Temperatur bereits bei 350 °C deutlich sichtbar wird, wurde zur weiteren Untersuchung eine Probe bei 600 °C mit Elektronen beschossen. Der Intensitätsverlauf ist in Abbildung 50 dargestellt. Bei der Probertemperatur von 600 °C ist die dreizählige Symmetrie der Reflexe weniger ausgeprägt, da die Reflexe (01) und (0 $\bar{1}$) von den Intensitätsverläufen der jeweiligen anderen beiden zugehörigen Reflexe abweichen.

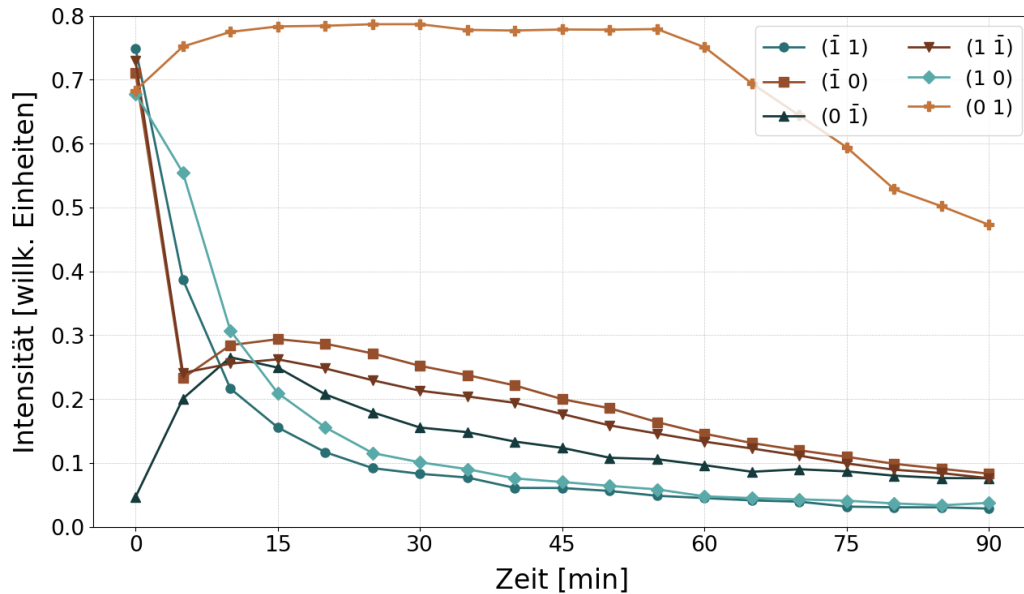


Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf der LEED-Reflexintensitäten einer bei $T_S = 600\text{ °C}$ für $t_{Dep} = 12\text{ min}$ hergestellten CaF₂-Schicht während einer 90 min langen Elektronenbestrahlung bei 85 eV bei 600 °C .

Der Reflex (0 $\bar{1}$) ist nach dem Aufdampfen zunächst kaum sichtbar, nimmt anschließend jedoch an Intensität zu und erreicht nach etwa 10 min ein Maximum, bevor er bis zum Ende des Elektronenbeschusses monoton abfällt. Die nach der dreizähligen Symmetrie zugehörigen Reflexe ($\bar{1}$ 1) und (1 0) beginnen dagegen mit hoher Intensität, die von Beginn an nicht linear abnimmt, ohne ein ausgeprägtes Maximum auszubilden. Jedoch könnte aufgrund des Verlaufs des (1 0)-Reflexes argumentiert werden, dass diese aus einem Maximum starten, da der Intensitätsabfall innerhalb der ersten 5 min etwas schwächer als in den nächsten 5 min ist. Daraus lässt sich vermuten, dass es sich eventuell um das erste gaußförmige Maximum aus den anderen Messungen handelt, das bei dieser Temperatur unmittelbar nach dem Start der Messung auftritt.

Der Reflex (0 1) startet mit hoher Intensität, die in den ersten Minuten sogar noch weiter zunimmt, bis nach etwa 15 min eine nahezu konstante Intensität erreicht wird. Dies deutet auf eine Sättigung hin, wodurch innerhalb dieses

Zeitraums keine weiteren Veränderungen erfasst werden konnten. Für diesen Reflex war die Belichtungszeit der LEED-Kamera somit zu hoch eingestellt. Erst nach 55 min nimmt die Intensität allmählich ab, verbleibt jedoch bis zum Ende der Messung bei einer deutlich höheren Intensität gegenüber den übrigen Reflexen. Die zu diesem Reflex zugehörigen Reflexe $(1\bar{1})$ und $(\bar{1}0)$ starten mit gleicher Intensität. Diese nimmt anschließend in den ersten 5 min stark ab und durchläuft daraufhin ein breites lokales Maximum bei etwa 15 min. Dieses lässt sich vermutlich dem zweiten gaußförmigen Maximum aus den Messungen bei niedrigeren Temperaturen zuordnen, das sich hier aufgrund der höheren Temperatur zeitlich verschoben und deutlich abgeschwächt zeigt. Nach dem Maximum lassen die Reflexintensitäten kontinuierlich nach.

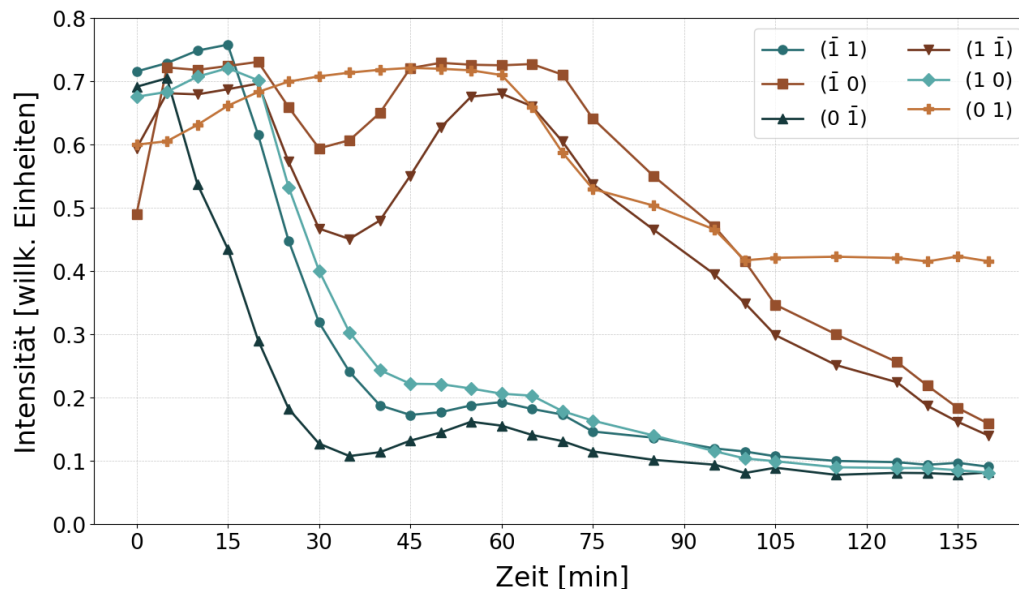


Abbildung 51: Zeitlicher Verlauf der LEED-Reflexintensitäten einer bei $T_S = 600^\circ\text{C}$ für $t_{Dep} = 12$ min hergestellten CaF_2 -Schicht während einer 120 min langen Elektronenbestrahlung bei 85 eV bei -150°C .

Die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur, bei 350°C und bei 600°C zeigen, dass die Reflexintensitäten einen charakteristischen Verlauf besitzen. Der nichtlineare Abfall der Intensität wird durch zwei Maxima überlagert, die mit steigender Temperatur früher auftreten und schwächer ausgeprägt sind. Um zu überprüfen, ob sich dieser Trend bei niedrigen Temperaturen umkehrt, wurde anschließend eine Probe bei -150°C untersucht. Da zu erwarten war, dass die Effekte bei dieser Temperatur langsamer ablaufen, wurde die Dauer des Elektronenbeschusses auf 120 min verlängert. Der zugehörige Intensitätsverlauf ist in der Abbildung 51 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Intensitätsverläufe der Reflexe grundsätzlich dem Verhalten der anderen Messungen und insbesondere dem Intensitätsverlauf der Messung bei Raumtemperatur ähneln. Auch in diesem Fall zeigt sich die charakteristische Abnahme der Intensität, die durch zwei überlagernde Maxima modifiziert wird. Nach etwa 15 min tritt das erste, deutlich ausgeprägte Maximum auf, das für die Reflexe $(\bar{1}1)$, (10) , $(1\bar{1})$ und $(\bar{1}0)$ stark ausgeprägt ist. Für den Reflex $(0\bar{1})$ ist das Maximum nicht zu erkennen.

Anschließend folgt das sehr breite zweite Maximum bei etwa 60 min, das besonders in den Reflexen $1\bar{1}$ und $(\bar{1}0)$ deutlich hervortritt. Auch bei den drei Reflexen $(\bar{1}1)$, (10) und $(0\bar{1})$ ist dieses Maximum zu erkennen, jedoch schwächer ausgeprägt. Der Reflex (01) zeigt hingegen einen etwas abweichenden Verlauf. Seine Intensität steigt bis etwa 35 min leicht an und bleibt anschließend bis etwa 60 min nahezu konstant, bevor sie bis zum Ende des Elektronenbeschusses abnimmt. Insgesamt sind die Veränderungen der Reflexintensitäten für diese Temperatur deutlich verlangsamt und treten zeitlich stark verzögert auf. Beide charakteristischen Maxima sind zudem deutlich definierter, was darauf schließen lässt, dass die Prozesse zwar deutlich langsamer, aber auch stabiler ablaufen.

Neben den Reflexintensitäten könnten, wie auch im vorherigen Versuchsteil, die Halbwertsbreiten der Reflexe herangezogen werden, um die strukturelle Ordnung der Schichten zu untersuchen. Auf diese Analyse wurde jedoch an dieser Stelle bewusst verzichtet, da die Qualität der Daten im Verlauf des Elektronenbeschusses zunehmend unzureichend wird. Mit fortschreitender Bestrahlungszeit nehmen die Reflexintensitäten deutlich ab, wodurch sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verschlechtert. Die aus den Fits resultierenden Halbwertsbreiten zeigen daher immer größere Streuungen oder lassen sich gar nicht mehr eindeutig bestimmen.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Auswertung der Halbwertsbreiten verzichtet. Die Auswertung der Intensitätsverläufe liefert in diesem Fall eine deutlich verlässlichere Informationsquelle über die Veränderung der Schichtordnung.^p

5.3.3 XPS-Analyse

Aufbauend auf den im vorherigen Abschnitt beschriebenen LEED-Untersuchungen wurden anschließend ex-situ XPS-Messungen durchgeführt, um die Auswirkungen des Elektronenbeschusses auf die chemische Zusammensetzung der Schicht zu beurteilen. Die fünf Messpositionen umfassten die Mitte der Probe - und

damit das Zentrum der Bestrahlung - sowie Punkte rechts, links, oberhalb und unterhalb davon, um den Einfluss der Bestrahlung über die gesamte Probenoberfläche zu erfassen. Auch in diesem Versuchsteil wurden die Spektren analog zur Wachstumsstudie ausgewertet: Die Peaks wurden mit einem Shirley-Untergrund und Pseudo-Voigt-Profilen gefittet und die Bindungsenergie auf den Si^0 $2p_{3/2}$ -Peak bei 99,3 eV kalibriert.

Qualitative Analyse

Im Folgenden werden die Spektren Si 2p, F 1s und Ca 2p qualitativ analysiert, um mögliche Änderungen der chemischen Umgebung infolge der Bestrahlung zu identifizieren. In Abbildung 52 sind die Si 2p-Spektren für die fünf Positionen und vier Probertemperaturen während des Beschusses dargestellt.

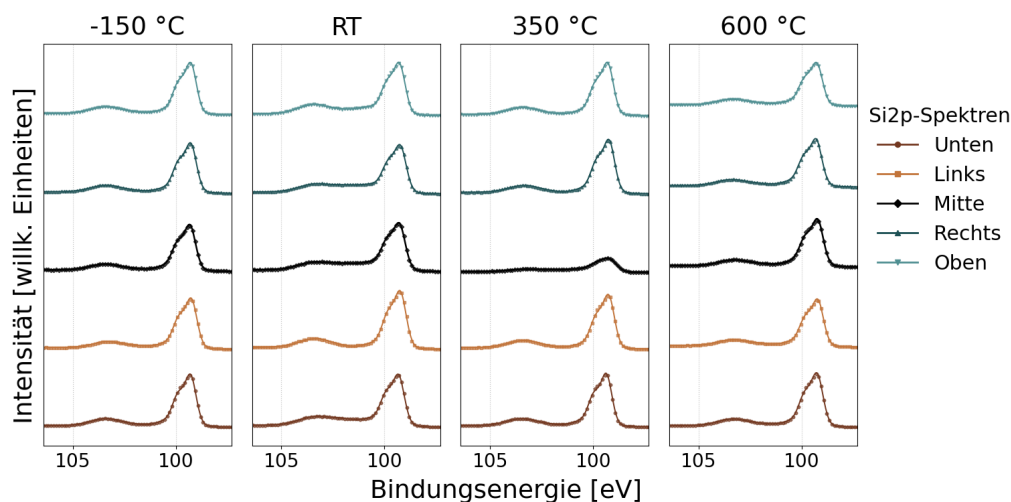


Abbildung 52: Darstellung der Si 2p-Spektren an fünf Messpositionen (Mitte, links, rechts, oben, unten) für die vier Probertemperaturen (-150 °C , RT, 350 °C , 600 °C) während des Elektronenbeschusses einer bei $T_S = 600\text{ °C}$ hergestellten CaF_2 -Schicht mit einer Dicke von 3 Å .

Es ist zu sehen, dass die neutralen Siliciumkomponenten (Si^0) über alle Messpunkte konstant ausgeprägt sind und keine systematische Abhängigkeit von den Messpositionen zeigen. Im Gegensatz dazu treten im Bereich der höheren Bindungsenergien Unterschiede in den oxidischen Siliciumpeaks (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+}) auf. Diese Variationen sind für alle Probertemperaturen vorhanden, weisen jedoch keinen erkennbaren Zusammenhang mit der jeweiligen Messposition auf. Solche Unterschiede können auf geringfügige Variationen der Oberflächenbeschaffenheit und nicht auf den Elektronenbeschuss zurückzuführen sein.

Insgesamt zeigt das Zentrum des Elektronenbeschusses keine Besonderheiten gegenüber den äußeren Positionen, mit Ausnahme der 350 °C -Probe. In diesem

Fall ist die Intensität in der Mitte der Probe deutlich geringer als an den äußeren Messpunkten. Allerdings ist nicht davon auszugehen, dass es sich hierbei um einen Effekt des Elektronenbeschusses handelt, da auch die Intensität innerhalb des F 1s-Spektrums für die mittlere Messposition bei 350 °C im Verhältnis geringer ist. Die Messergebnisse des F 1s-Spektrums sind in der Abbildung 53 dargestellt.

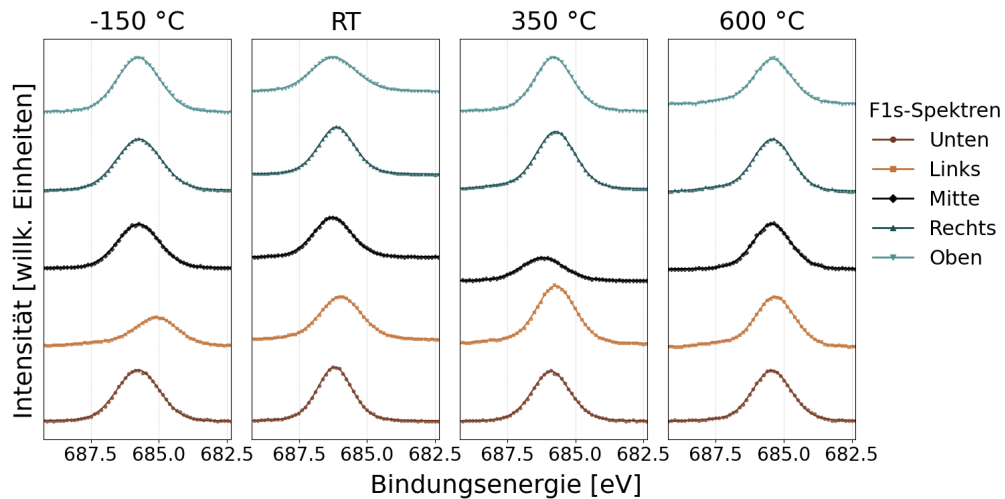


Abbildung 53: Darstellung der F 1s-Spektren an fünf Messpositionen (Mitte, links, rechts, oben, unten) für die vier Probertemperaturen (-150 °C , RT, 350 °C , 600 °C) während des Elektronenbeschusses einer bei $T_S = 600\text{ °C}$ hergestellten CaF₂-Schicht mit einer Dicke von 3 Å .

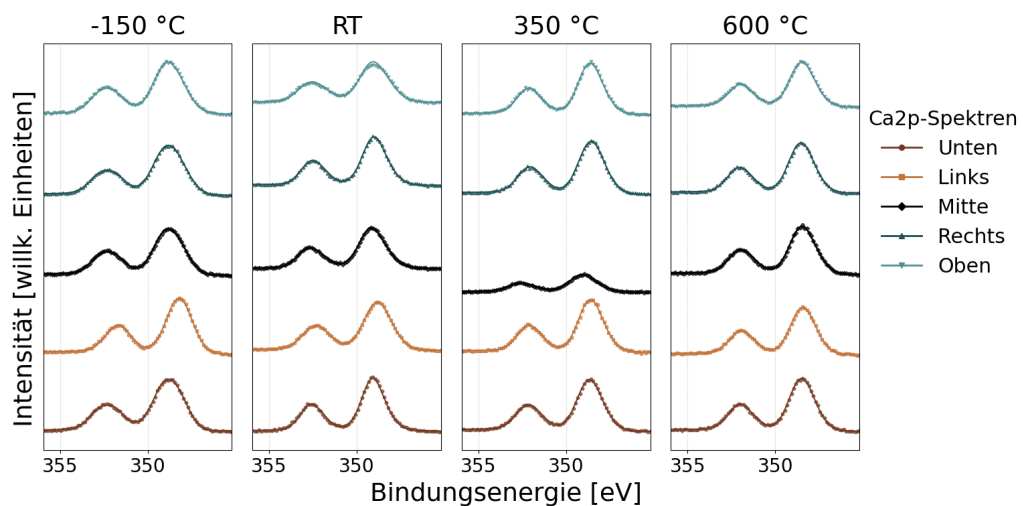


Abbildung 54: Darstellung der Ca 2p-Spektren an fünf Messpositionen (Mitte, links, rechts, oben, unten) für die vier Probertemperaturen (-150 °C , RT, 350 °C , 600 °C) während des Elektronenbeschusses einer bei $T_S = 600\text{ °C}$ hergestellten CaF₂-Schicht mit einer Dicke von 3 Å .

In diesem Fall fällt zunächst auf, dass einzelne Spektren energetisch verschoben

sind. Dies kann auf inhomogene Oberflächenaufladungen zurückzuführen sein. Auch in diesem Fall zeigen sich Differenzen innerhalb der fünf Positionen bei allen Probertemperaturen, die wiederum keinen Zusammenhang mit der Messposition aufweisen.

Das gleiche Bild zeigt sich auch für die Ca 2p-Spektren, die in Abbildung 54 zu sehen sind. Auch in diesem Fall ist das Spektrum bei der mittleren Position bei 350 °C besonders gering. Darüber hinaus weisen die anderen Messpositionen keine systematischen Unterschiede auf, sodass insgesamt kein Hinweis auf eine lokale chemische Veränderung durch den Elektronenbeschuss vorliegt.

Quantitative Analyse

Um zusätzlich auch mögliche Veränderungen der Schichtstöchiometrie beurteilen zu können, wurde der Yield zwischen Fluor und Calcium quantitativ ausgewertet. Die Berechnung erfolgte hierbei analog zur Vorgehensweise aus Kapitel 5.2.2 sowohl mit dem Ca 2s-Signal als auch mit dem Ca 2p-Signal. Die Ergebnisse für die fünf Messpositionen und die vier Probertemperaturen

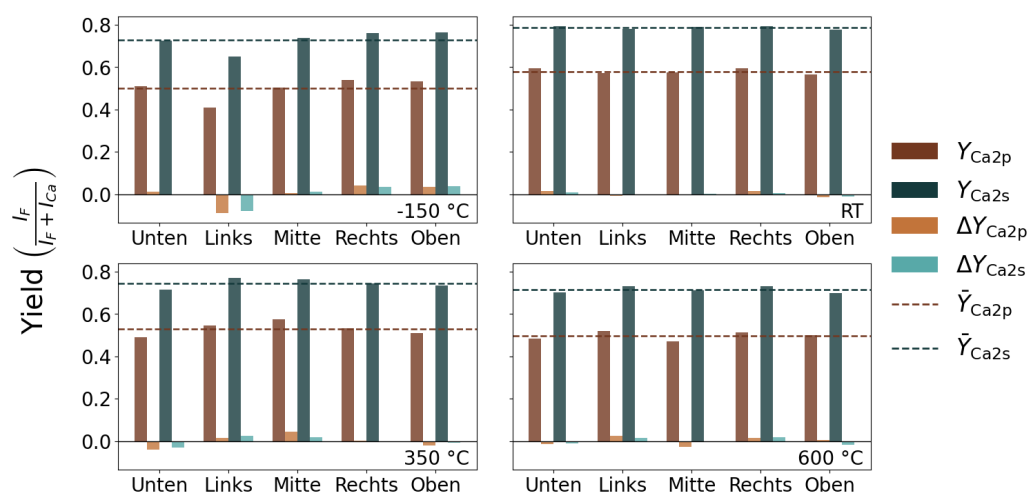


Abbildung 55: Darstellung der Yields zwischen F 1s und Ca 2p sowie zwischen F 1s und Ca 2s an fünf Messpositionen (unten, links, Mitte, rechts, oben) für die vier Probertemperaturen (-150 °C, RT, 350 °C, 600 °C) während des Elektronenbeschusses einer bei $T_S = 600$ °C hergestellten CaF_2 -Schicht mit einer Dicke von 3 Å. Die gestrichelten Linien stellen die Mittelwerte der Yields innerhalb einer Messtemperatur dar.

während des Elektronenbeschusses sind in Abbildung 55 zu sehen. Zusätzlich zu den berechneten Yields sind die Mittelwerte aller fünf Positionen sowie die jeweiligen Abweichungen vom Mittelwert dargestellt. Die Messergebnisse zeigen, dass für alle Messungen die Yields mit Ca 2s oberhalb der Yields mit Ca 2p

liegen. Wie bereits erwähnt, kann dies damit zusammenhängen, dass der Untergrund allgemein falsch gelegt wurde und somit die bestimmten Peakflächen von den tatsächlichen abweichen.

Es zeigt sich dennoch, dass trotz des Elektronenbeschusses für alle Positionen die Yields in der Größenordnung des theoretischen CaF₂ liegen. Es ist somit nicht in dem Maße Fluor desorbiert, wie es allein auf Grundlage der LEED-Ergebnisse hätte vermutet werden können. Ebenfalls ist zu sehen, dass die Abweichungen vom Mittelwert nicht, wie zunächst angenommen, im Zentrum des Beschusses am höchsten sind. Teils ist der Yield an dieser Stelle sogar am größten, was auf eine höhere Fluorkonzentration schließen lässt. Da dies gegensätzlich zur Fluordesorption im Beschusszentrum ist, kann auch quantitativ ein lokaler Effekt ausgeschlossen werden.

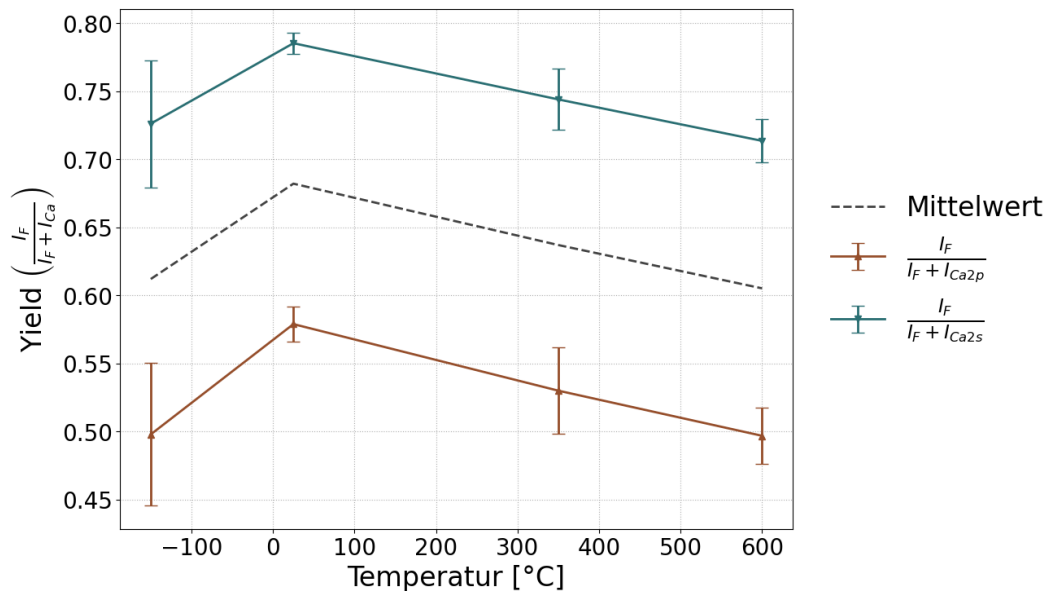


Abbildung 56: Über die Positionen gemittelte Yields zwischen F 1s und Ca 2p sowie zwischen F 1s und Ca 2s in Abhängigkeit von der Proben­temperatur während des Elektronenbeschusses einer bei $T_S = 600\text{ °C}$ hergestellten CaF₂/Si(1 1 1)-Schicht mit einer Dicke von 3 Å. Die gestrichelte Linie zeigt den Mittelwert der beiden Yield-Berechnungen.

Werden die durchschnittlichen Yields der einzelnen Proben gegen die Proben­temperatur während des Beschusses aufgetragen, ergibt sich der Verlauf in Abbildung 56. Hierbei fällt zunächst auf, dass die Werte für die -150 °C -Probe besonders aus dem übrigen Verlauf herausfallen. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass der Elektronenbeschuss in diesem Fall statt 90 min sogar 120 min durchgeführt wurde. Aufgrund dessen ist dieser Wert nicht direkt mit den übrigen drei Werten zu vergleichen.

Für die übrigen Werte zeigt sich, dass der Yield mit der Proben­temperatur während des Elektronenbeschusses abnimmt. Das heißt, dass die Erhöhung der Temperatur während des Elektronenbeschusses die Fluordesorption der gesamten Filmoberfläche erhöht. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn die zusätzlich bestimmten Stöchiometrien betrachtet werden, die in Abbildung 3 gezeigt sind.

Temperatur	Fluorverhältnis (x)	Stöchiometrie
−150 °C	1,6	Ca ₁ F _{1,6}
RT	2,2	Ca ₁ F _{2,2}
350 °C	1,8	Ca ₁ F _{1,8}
600 °C	1,5	Ca ₁ F _{1,5}

Tabelle 3: Aus den XPS-Yields berechnetes Fluor-zu-Calcium-Verhältnis und die entsprechende Stöchiometrie Ca₁F_x für verschiedene Proben­temperaturen während des Elektronenbeschusses.

Dies kann auf zwei Arten gedeutet werden: Zum einen könnte die Verringerung der Yields rein auf die Erhöhung der Oberflächenmobilität aufgrund der Temperaturerhöhung zurückzuführen sein. Dagegen spricht, dass für −150 °C der Yield sogar geringer ist als für die 600 °C. Dies ist auch nicht durch die längere Messzeit erklärbar. Zum anderen lässt sich der Verlauf so interpretieren, dass die Umstrukturierung der Oberfläche und partielle Fluordesorption durch den Elektronenbeschuss verursacht werden, aber die Erhöhung der Temperatur diesen Effekt beschleunigt, indem sie die Mobilität der Oberflächenatome erhöht und aktivierte Vorgänge erleichtert. Dass die Probe bei −150 °C trotz der geringen Temperatur einen geringeren Yield aufweist, zeigt darüber hinaus, dass die Bestrahlungsdauer der dominierende Einfluss ist. Die erhöhte Expositionszeit von 120 min kompensiert die verlangsamten Prozesse.

5.3.4 Diskussion des Temperatureinflusses beim Elektronenbeschuss

Die Auswertung der LEED-Intensitäten, zusammen mit der qualitativen und quantitativen XPS-Analyse liefert ein konsistentes Bild der durch den Elektronenbeschuss ausgelösten Veränderungen der CaF₂-Schichten bei Variation der Proben­temperatur. Dabei zeigt sich, dass der Elektronenbeschuss nicht ausschließlich zu einer kontinuierlichen Zerstörung der Oberflächenordnung führt, sondern gleichzeitig Prozesse anregt, die sich in einer temporären Zunahme der Ordnung äußern.

Die grundlegende Auswirkung der Bestrahlung ist die deutliche Abnahme der Reflexintensität und somit die Reduzierung der Oberflächenordnung. Der Intensitätsabfall verläuft dabei nicht linear. Dieser Effekt ist allerdings nicht gänzlich auf den Materialabtrag bzw. die Fluordesorption zurückzuführen, sondern zusätzlich durch eine zunehmende strukturelle Umordnung der Oberfläche, die den Anteil diffus gestreuter Elektronen erhöht. Die XPS-Messungen zeigen, dass dieser Effekt nicht lokal auf das Zentrum des Elektronenbeschusses beschränkt ist, sondern über die gesamte Probenoberfläche hinweg auftritt. Dies weist erneut auf die bereits erwähnten Umordnungsprozesse hin. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Erhöhung der Temperatur während der Bestrahlung die Fluordesorption auf der gesamten Oberfläche erhöht. Dennoch erweist sich die Expositionszeit hierbei als dominierender Einflussfaktor.

Der Intensitätsabfall kann als Hinweis auf einen statistischen Schädigungsprozess interpretiert werden, bei dem mit zunehmender Bestrahlungsdauer die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung diffus streuender Bereiche steigt. Im Vergleich zwischen LEED- und XPS-Messungen zeigt sich, dass sich der Elektronenbeschuss nicht als reiner Desorptionmechanismus darstellt, sondern hauptsächlich als Auslöser eines fortschreitenden Verlusts der lateralen Kohärenz der Oberfläche.

Neben diesem grundlegenden Abfall der Reflexintensitäten treten zwei Maxima auf, die den zeitlichen Verlauf der Reflexintensitäten überlagern. Das erste tritt unmittelbar zu Beginn der Bestrahlung auf, das zweite zeitlich verzögert und mit deutlich größerer Breite. Die beiden Maxima sind für die einzelnen Reflexe unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Stärke der Ausprägung tritt hierbei in dreizähliger Symmetrie auf, die bereits im Versuchsteil zum Wachstum der Schichten beobachtet wurde. Zudem zeigt sich, dass die Maxima mit der Erhöhung der Substrattemperatur früher auftreten, jedoch gleichzeitig schwächer werden.

Es handelt sich somit um zwei thermisch aktivierte Umlagerungsprozesse, die zeitlich verzögert die Reorganisation der Oberfläche verursachen. Aufgrund der dreizähligen Symmetrie wird ebenfalls deutlich, dass die beobachteten Prozesse in unterschiedlichen Domänenorientierungen unterschiedlich stark auftreten. Worum es sich bei den Maxima konkret handelt, kann nur gemutmaßt werden. Allerdings sprechen das frühe Auftreten, die Höhe und die Breite des ersten Maximums für eine kurzfristige Relaxation der Oberfläche durch die Erzeugung lokaler Defekte, wodurch lokale Gitterspannungen reduziert werden könnten. Beim zweiten Maximum könnte es sich dagegen aufgrund der Breite und

des späten Auftretens um einen langsamen Prozess handeln. Möglich wäre beispielsweise eine Defektakkumulation, die Reorganisation größerer Bereiche oder die Umordnung von Domänengrenzen.

Um die strahlungsinduzierte Schädigung der CaF_2 -Schichten durch LEED-Untersuchungen zu minimieren, empfiehlt es sich daher, die Expositionszeit möglichst gering zu halten. Eine erhöhte Proben temperatur während des Elektronenbeschusses führt zwar zu einer beschleunigten Umlagerung und kann sich in einer erhöhten Reflexintensität äußern, jedoch ist nicht eindeutig, inwiefern sich die Umstrukturierung auf die CaF_2 auswirkt. Zudem führt die erhöhte Temperatur aufgrund der gesteigerten Oberflächenmobilität zu einer verstärkten Fluordesorption.

Aus diesem Grund sollte zusätzlich zur kurzen Expositionszeit eine möglichst niedrige Proben temperatur gewählt werden, um die Geschwindigkeit strahlungsinduzierter Prozesse auf der Probenoberfläche zu reduzieren.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ultradünne CaF_2 -Schichten auf $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellt und mithilfe von in-situ LEED-Messungen sowie ex-situ XRR- und XPS-Messungen untersucht. Das Ziel war es, sowohl das temperaturabhängige Wachstum der Schichten als auch den Einfluss des bei den LEED-Messungen unvermeidlichen Elektronenbeschusses auf die strukturelle Ordnung und die chemische Zusammensetzung systematisch zu untersuchen.

Aufgrund der geringen Dicke der für die Experimente hergestellten Schichten konnten diese nicht zuverlässig mittels XRR ausgewertet werden. Daher wurde eine Referenzprobe mit größerer Schichtdicke hergestellt. Hierbei ergab sich eine Schichtdicke von 9,1 nm und somit eine Depositionsrate von $R = 0,253 \text{ \AA min}^{-1}$, die zur Schichtdickenabschätzung aller anderen Proben verwendet wurde.

Im ersten Versuchsteil wurde das Wachstum von CaF_2 auf $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ in Abhängigkeit der Substrattemperatur zwischen 400 °C und 700 °C untersucht. Bei der Probenherstellung wurde das Aufdampfen schrittweise durchgeführt und nach jedem Schritt ein LEED-Bild aufgenommen. Dabei zeigte sich zunächst ein Abfall der Reflexintensitäten, der dem Übergang von einer geordneten Substratoberfläche zu einer partiellen Bedeckung mit Materialinseln zugeordnet werden kann. Im Bereich einer halben Monolage erreichten die Reflexe ein Intensitätsminimum. Mit zunehmender Schichtdicke stiegen die Intensitäten wieder an, wobei sich eine dreizählige Symmetrie der Reflexintensitäten ausbildete. Die beobachtete Symmetrie deutet auf die Ausbildung bevorzugt orientierter Domänen hin.

Die Analyse der Halbwertsbreiten der LEED-Reflexionen zeigte deutliche Maxima, insbesondere in den frühen Wachstumsphasen, die auf eine geringe laterale Kohärenzlänge aufgrund des Inselwachstums zurückgeführt werden konnten. Mit fortschreitender Abscheidung nahm die Halbwertsbreite ab, was auf eine Koaleszenz der Inseln und die Bildung geschlossener Schichten hindeutete. Mit steigender Substrattemperatur nahm die strukturelle Ordnung insgesamt zu. Während bei 500 °C und 600 °C ein gleichmäßiges, gerichtetes Wachstum mit stabiler, ausgeprägter dreifacher Symmetrie beobachtet wurde, traten bei 700 °C erhebliche strukturelle Instabilitäten auf.

Die zusätzlich durchgeführten ex-situ XPS-Messungen zeigten eine temperaturabhängige Abnahme des Fluoranteils sowie eine zunehmende chemische Wechselwirkung zwischen Substrat und Film an der Grenzfläche. Als Kompro-

miss zwischen hoher struktureller Ordnung und möglichst geringer Abweichung von der idealen Stöchiometrie wurde eine Substrattemperatur von 600 °C für den zweiten Versuchsteil gewählt.

Im zweiten Versuchsteil wurde der Einfluss des Elektronenbeschusses auf die ultradünnen CaF₂-Schichten untersucht. Dazu wurden die Proben bei Temperaturen zwischen -150 °C und 600 °C über längere Zeiträume mit Elektronen einer Energie von 85 eV bestrahlt. Dabei zeigte sich eine charakteristische nichtlineare Abnahme der Reflexintensitäten, die auf den fortschreitenden Verlust der Oberflächenordnung zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist, dass die Intensitätsabnahme durch zwei Maxima überlagert wird, die ebenfalls eine dreizählige Symmetrie aufweisen. Diese wurden als Umlagerungs- und Relaxationsprozesse interpretiert, die in den Domänenorientierungen unterschiedlich stark auftreten. Mit steigender Proben temperatur traten diese Maxima früher auf und waren schwächer ausgeprägt, während sie bei niedrigeren Temperaturen zeitlich verzögert, aber stabiler erschienen. Die XPS-Untersuchungen nach dem Elektronenbeschuss zeigten keine lokal auf das Zentrum der Bestrahlung begrenzten chemischen Veränderungen, jedoch eine temperaturabhängige Abnahme des Fluoranteils über die Probenoberfläche. Hierbei erwies sich die Expositionszeit der Bestrahlung als dominierender Einflussfaktor gegenüber der Proben temperatur.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Präparation von CaF₂-Schichten auf Si(1 1 1) bei einer Substrattemperatur von 600 °C am optimalsten ist. Der Elektronenbeschuss führt zu einem fortschreitenden Verlust der Oberflächenordnung, kann jedoch zusätzlich temporäre, domänenabhängige Reorganisationsprozesse auslösen. Für LEED-Untersuchungen an dünnen CaF₂-Schichten ist daher eine möglichst kurze Expositionszeit bei niedriger Proben temperatur empfehlenswert, um strahlungsinduzierte Veränderungen der Probe zu minimieren.

Abschließend ist festzuhalten, dass die beobachteten Prozesse anhand der LEED- und XPS-Daten nicht eindeutig klassifiziert werden konnten. Für zukünftige Arbeiten erscheint es daher sinnvoll, die Bestrahlung gezielt in charakteristischen Stadien zu unterbrechen und die Proben anschließend in-situ mittels STM zu analysieren. Dies könnte entscheidende Einblicke in die atomare Struktur der Zustände liefern und zur Identifikation der zugrunde liegenden Prozesse beitragen. Zudem wäre die Untersuchung mit schrittweisen in-situ XPS-Messungen von großem Interesse, um die chemischen Veränderungen während der strahlungsbedingten Oberflächenveränderungen zu betrachten.

7 Abstract

In this work, ultrathin CaF_2 layers were produced on $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ using molecular beam epitaxy and examined using in-situ LEED measurements as well as ex-situ XRR and XPS measurements. The aim was to systematically investigate both the temperature-dependent growth of the layers and the influence of the electron bombardment, which is unavoidable in LEED measurements, on the structural order and chemical composition.

Due to the low thickness of the layers produced for the experiments, they could not be reliably evaluated using XRR. Therefore, a reference sample with a greater layer thickness was produced. This resulted in a layer thickness of 9.1 nm and thus a deposition rate of $R = 0.253 \text{ \AA min}^{-1}$, which was used to estimate the layer thickness of all other samples.

In the first part of the experiment, the growth of CaF_2 on $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ was investigated as a function of substrate temperature between 400 °C and 700 °C. During sample preparation, vapour deposition was carried out step by step and a LEED image was taken after each step. This initially showed a decrease in reflection intensities, which can be attributed to the transition from an ordered substrate surface to partial coverage with material islands. In the range of half a monolayer, the reflections reached a minimum intensity. With increasing layer thickness, the intensities rose again, with a threefold symmetry of the reflection intensities developing. The observed symmetry indicates the formation of preferentially oriented domains.

Analysis of the half-widths of the LEED reflections showed clear maxima, especially in the early growth phases, which could be attributed to a low lateral coherence length due to island growth. With progressive deposition, the half-width decreased, indicating coalescence of the islands and the formation of closed layers. Overall structural order increased with rising substrate temperature. While uniform, directional growth with stable, pronounced triple symmetry was observed at 500 °C and 600 °C significant structural instabilities occurred at 700 °C. The additional ex-situ XPS measurements showed a temperature-dependent decrease in the fluorine content and an increasing chemical interaction between the substrate and the film at the interface. As a compromise between high structural order and the smallest possible deviation from ideal stoichiometry, a substrate temperature of 600 °C was chosen for the second part of the experiment.

In the second part of the experiment, the influence of electron bombardment on the ultra-thin CaF_2 layers was investigated. For this purpose, the samples were irradiated with electrons of an energy of 85 eV at temperatures between -150°C and 600°C over extended periods of time. This revealed a characteristic non-linear decrease in the reflection intensities, which can be attributed to the progressive loss of surface order. It is noteworthy that the decrease in intensity is superimposed by two maxima, which also exhibit threefold symmetry. These were interpreted as rearrangement and relaxation processes, which occur to varying degrees in the domain orientations. With increasing sample temperature, these maxima occurred earlier and were less pronounced, while at lower temperatures they appeared delayed but more stable. The XPS analyses following electron bombardment revealed no chemical changes limited to the centre of the irradiation, but rather a temperature-dependent decrease in the fluorine content across the sample surface. The exposure time to irradiation proved to be the dominant influencing factor compared to the sample temperature.

In summary, the results show that the preparation of CaF_2 layers on $\text{Si}(111)$ at a substrate temperature of 600°C is optimal. Electron bombardment leads to a progressive loss of surface order, but can also trigger temporary, domain-dependent reorganisation processes. For LEED investigations on thin CaF_2 layers, it is therefore advisable to use the shortest possible exposure time at a low sample temperature in order to minimise radiation-induced changes in the sample.

In conclusion, it should be noted that the processes observed could not be clearly classified based on the LEED and XPS data. For future work, it therefore seems sensible to interrupt the irradiation at specific characteristic stages and then analyse the samples in situ using STM. This could provide crucial insights into the atomic structure of the states and contribute to the identification of the underlying processes. In addition, investigation using stepwise in situ XPS measurements would be of great interest in order to observe the chemical changes during radiation-induced surface changes.

Literatur

- [1] B. Radisavljevic, „Single-layer MoS₂ transistors,“ *Nature Nanotechnology*, Jg. 6, S. 147–150, 2011
- [2] Y. Y. Illarionov, T. Knobloch u. a., „Ultrathin calcium fluoride insulators for two-dimensional field-effect transistors,“ *Nature Electronics*, Jg. 2, S. 230–235, 2019
- [3] J. Wollschläger, „Effects of electron irradiation on the structure and morphology of CaF₂/Si(111),“ *Applied Surface Science*, Jg. 162–163, S. 309–318, 2000
- [4] L. Witte, „Anfangsstadium des epitaktischen Wachstums von Fe₃O₄-Schichten auf SrTiO₃(111),“ Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2024
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Aufl. John Wiley & Sons, 2005
- [6] R. Gross & A. Marx, *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2018
- [7] R. Gross u. a. „Bravais-Gitter.“ Accessed: 2025-12-23. (), https://www.degruyter.com/database/PHYSIK0/entry/physiko.43.4_v2/html (besucht am 23. Dez. 2025)
- [8] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, 1988
- [9] M. Henzler & H. Lüth, *Surface Physics of Materials*. Springer, 1984
- [10] E. A. Wood, „Vocabulary of Surface Crystallography,“ *Journal of Applied Physics*, Jg. 35, Nr. 4, S. 1306–1312, 1964
- [11] T. Nordmann, „Anfangsstadium des epitaktischen Wachstums von MgO auf Fe₃O₄(001)-Schichten,“ Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2014
- [12] T. Young, „An Essay on the Cohesion of Fluids,“ *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Jg. 95, S. 65–87, 1805
- [13] K. Oura, V. G. Lifshits u. a., *Surface Science: An Introduction*. Springer, 2003
- [14] L. B. Freund & S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press, 2003
- [15] Wikipedia contributors. „Low-Energy Electron Diffraction.“ Accessed: 2025-12-23. (), https://de.wikipedia.org/wiki/Low-Energy_Electron_Diffraction (besucht am 23. Dez. 2025)
- [16] M. P. Seah & W. A. Dench, „Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids,“ *Surface and Interface Analysis*, Jg. 1, Nr. 1, S. 2–11, 1979
- [17] T. Fauster, L. Hammer u. a., *Oberflächenphysik*, 2. Aufl. De Gruyter, 2019

- [18] O. Schuckmann, „Plasmodifizierung von Praseodym- und Ceroxid-schichten,“ Dissertation, Universität Osnabrück, 2012
- [19] Wikipedia contributors. „Peter J. Feibelman.“ Accessed: 2025-12-23. (), https://de.wikipedia.org/wiki/Peter_J._Feibelman (besucht am 23. Dez. 2025)
- [20] H. Wilkens, „Phase transitions of rare earth oxide films grown on Si(111),“ Dissertation, Universität Osnabrück, 2014
- [21] M. L. Knotek & P. J. Feibelman, „Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay,“ *Physical Review Letters*, Jg. 40, Nr. 14, S. 964–967, 1978
- [22] M. L. Knotek & P. J. Feibelman, „Stability of Ionically Bonded Surfaces in Ionizing Environments,“ *Surface Science*, Jg. 90, S. 78–90, 1979
- [23] S. Tanaka, „Study of ion desorption induced by the core-level excitation on the CaF₂/Si(111) surface,“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 92, S. 119–122, 1998
- [24] T. Pollenske, „Präparation von Oxidkristalloberflächen und Epitaxie von Magnetitschichten,“ Masterarbeit, Universität Osnabrück, 2022
- [25] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3. Aufl. Springer, 2003
- [26] J. H. Scofield, „Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV,“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 8, S. 129–137, 1976
- [27] D. A. Shirley, „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold,“ *Physical Review B*, Jg. 5, Nr. 12, S. 4709–4714, 1972
- [28] J. T. Newberg, D. E. Starr u. a., „Formation of hydroxyl and water layers on MgO films studied with ambient pressure XPS,“ *Surface Science*, Jg. 605, S. 89–94, 2011
- [29] L. Spieß, J. Teichert u. a., *Moderne Röntgenbeugung*, 3. Aufl. Springer Vieweg, 2019
- [30] L. G. Parratt, „Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays,“ *Physical Review*, Jg. 95, S. 359–369, 1954
- [31] National Institute of Standards and Technology (NIST). „Lattice parameter of silicon.“ Accessed: 2026-01-11. (), <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?asil> (besucht am 11. Jan. 2026)
- [32] S. Gevers, „SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten,“ Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2000

-
- [33] K. Takayanagi, Y. Tanishiro u. a., „Structural analysis of Si(111)-7×7 by transmission electron diffraction,“ *Surface Science*, Jg. 164, S. 367–392, 1985
- [34] D. Haneman, „Surfaces of Silicon,“ *Reports on Progress in Physics*, Jg. 50, Nr. 9, S. 1045–1086, 1987
- [35] G. Binnig, H. Rohrer u. a., „7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space,“ *Physical Review Letters*, Jg. 50, S. 120–125, 1983
- [36] H. Shi, R. I. Eglitis u. a., „First-principles calculations of the CaF₂ bulk and surface electronic structure,“ *physica status solidi (b)*, Jg. 242, Nr. 12, S. 2398–2413, 2005
- [37] SurfaceNet. „SurfaceNet – Datenbank für Oberflächenstrukturen und -parameter.“ Accessed: 2025-12-24. (), <https://surfacenet.de/files/start.php> (besucht am 24. Dez. 2025)
- [38] F. Johannsmann, „Untersuchungen zur Molekularstrahlepitaxie ultradünner CaF₂-Schichten auf Si(111),“ Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2024
- [39] i-towu.com. „Pyrolytic Boron Nitride (PBN) Product Application Guide.“ Accessed: 2025-12-22. (), <https://i-towu.com/pbn-product-application-guide/> (besucht am 22. Dez. 2025)
- [40] Chemie-Schule. „Bornitrid – Eigenschaften und Anwendungen.“ Accessed: 2025-12-22. (), https://chemie-schule.de/KnowHow/Polykristallines_kubisches_Bornitrid (besucht am 22. Dez. 2025)
- [41] Kurt J. Lesker Company. „Calcium Fluoride (CaF₂) Pieces Evaporation Materials.“ Accessed: 2026-02-27. (), https://de.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_evaporationmaterials_1.cfm?pgid=ca2 (besucht am 27. Feb. 2026)
- [42] Thermo Fisher Scientific. „X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference: Carbon.“ Accessed: 2026-01-07. (), <https://www.thermofisher.com/de/de/home/materials-science/learning-center/periodic-table/> (besucht am 7. Jan. 2026)
- [43] National Institute of Standards and Technology (NIST). „NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database.“ Accessed: 2026-01-09. (), <https://srdata.nist.gov/xps> (besucht am 9. Jan. 2026)
- [44] C. d. S. Bezerra & M. E. G. Valerio, „Structural and optical study of CaF₂ nanoparticles produced by a microwave-assisted hydrothermal method,“ *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Jg. 96, S. 57–63, 2016
-

- [45] XPSFitting.com. „Silicon — C 1s binding energy for SiC.“ Accessed: 2026-01-09. (), <https://www.xpsfitting.com/2012/01/silicon.html> (besucht am 9. Jan. 2026)

Hilfsmittel

Im Rahmen der Erstellung dieser Arbeit wurden in begrenztem Umfang KI-basierte Anwendungen sowie integrierte Funktionen innerhalb verschiedener Programme verwendet. Nachfolgend werden deren jeweiliger Verwendungszweck und Umfang dargestellt.

Overleaf (integrierte Rechtschreibprüfung):

Das integrierte KI-Tool wurde zur automatischen Rechtschreib- und Grammatikprüfung für Text in deutscher und englischer Sprache verwendet.

Visual Studio Code (integrierte Syntaxprüfung):

Die integrierte Syntaxprüfung wurde unterstützend bei der Erstellung und Kommentierung der Python-Skripte eingesetzt.

ChatGPT (LaTeX):

ChatGPT wurde zur Recherche geeigneter LaTeX-Pakete sowie zu Formatierungsoptionen zur Anpassung des Tabellenlayouts und des Literaturverzeichnisses verwendet. Die technische Umsetzung erfolgte eigenständig.

ChatGPT (Python):

Für die Recherche geeigneter Python-Bibliotheken sowie für konzeptionelle Hinweise zur Strukturierung der Auswertungsprogramme wurde ChatGPT genutzt. Die Implementierung erfolgte eigenständig.

Danksagung

Zum Abschluss dieser Masterarbeit möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all jenen zu bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Joachim Wollschläger, der mir erneut die Möglichkeit gab, meine Masterarbeit in der Arbeitsgruppe Dünne Schichten und Grenzflächen anzufertigen. Seine kontinuierliche Unterstützung habe ich sehr geschätzt. Besonders dankbar bin ich für die Gelegenheit, im Rahmen der Arbeit an mehreren Messzeiten am ESRF, am DESY und am DLS teilnehmen zu dürfen. Diese Erfahrungen haben meine praktische Ausbildung maßgeblich erweitert und mir wertvolle Einblicke ermöglicht.

Ebenso danke ich Dr. Philipp Rahe dafür, dass er sich erneut bereit erklärt hat, die Rolle des Zweitprüfers zu übernehmen.

Ich danke meinem Betreuer Chris Schröder herzlich für die fachliche Begleitung dieser Arbeit, die konstruktiven Rückmeldungen und die stets verlässliche Unterstützung im Verlauf der gesamten Masterarbeit. Besonders schätzte ich die unkomplizierten und reibungslosen Absprachen zur Nutzung der Anlage, die die praktische Umsetzung wesentlich erleichtert haben.

Ebenso danke ich Tobias Pollenske und Alexander Weißbach für ihre zusätzliche Unterstützung bei technischen Fragen sowie bei der Arbeit im Labor.

Ich danke auch allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme, die angenehme Zusammenarbeit und die schönen gemeinsamen Erinnerungen an AG-Ausflüge und Weihnachtsfeiern.

Zum Schluss gilt mein besonderer Dank meiner Familie und meiner Freundin Svea Casseboom. Sie haben mich nicht nur während dieser Masterarbeit, sondern über den gesamten Verlauf meines Studiums hinweg unterstützt. Durch ihren Zuspruch und ihre Hilfe – auch beim Korrekturlesen – haben sie maßgeblich dazu beigetragen, dass ich diese Arbeit in einem guten Gleichgewicht zwischen Studium und Alltag abschließen konnte.

Eidesstattliche Erklärung zur Masterarbeit

Name: Luis Witte

Geburtsdatum: 22.06.2001

Matrikel-Nummer: 985967

Fach: Physik

Titel der Masterarbeit:

Charakterisierung des Wachstums und der Elektronenstrahl-induzierten Modifikationen ultradünner CaF_2 -Schichten auf Si(1 1 1)

Ich versichere, dass ich die eingereichte Masterarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Falls Werkzeuge mit künstlicher Intelligenz (KI) eingesetzt wurden, habe ich deren Einsatzweise und -zweck transparent angegeben. Ich versichere, dass die eingereichte Druckversion der Masterarbeit und eine ggf. digital eingereichte Version identisch sind.

I hereby confirm that the Master's thesis submitted herewith is my own work and that I have not received any unauthorized help. I have used no resources or literature other than that cited in the thesis. I have clearly marked the work of other authors which I have quoted verbatim or in paraphrase.

In the case tools with artificial intelligence (AI) were used, their way and purpose of usage has been made transparent. I certify that the submitted print version of the Master's thesis and the digitally submitted version, if so, are identical.

Ort, Datum

Unterschrift (Luis Witte)