

**In-situ Charakterisierung
dünner kryokondensierter Metallschichten
durch Röntgenmethoden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Mathematik und Naturwissenschaften
Fachgruppe Physik

der

Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Christian Markert
aus Schweinfurt

September 2011

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20120312-121249-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20120312-121249-2>]

*„Die Physik erklärt die Geheimnisse der Natur nicht,
sie führt sie auf tieferliegende Geheimnisse zurück.“*

Carl Friedrich von Weizsäcker
(1912-2007)

Für meine Großeltern
Martha und Robert

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation	1
2 Dünne kryokondensierte Metallschichten.....	5
2.1 Schichtherstellung durch Bedampfen.....	5
2.1.1 Verdampfungstechnik.....	6
2.1.2 Energie und Winkelverteilung der emittierten Atome	7
2.1.3 Verdampfungsgeschwindigkeit	7
2.1.4 Mittlere freie Weglänge der emittierten Atome	8
2.1.5 Wärmestrahlung der Verdampferquelle	9
2.1.6 Schichtreinheit	9
2.1.7 Monozeit.....	10
2.2 Schichtwachstum	11
2.2.1 Wachstumsprozess	12
2.2.2 Nukleationsmodi.....	14
2.2.3 Oberflächenbeweglichkeit der Adatome	16
2.3 Mikrostruktur und Morphologie.....	17
2.4 Spezifischer elektrischer Widerstand	19
2.4.1 Elektrischer Widerstand des Festkörpers	19
2.4.2 Elektrischer Widerstand dünner Schichten.....	22
2.4.3 Widerstandsverhalten beim Tempern.....	24
3 Verwendete Untersuchungsmethoden	26
3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	26
3.1.1 Synchrotronstrahlung	27
3.1.2 Prinzipieller Messaufbau	28
3.1.3 Absorption von Röntgenstrahlung.....	29
3.1.4 Wechselwirkungsmechanismen	30
3.1.5 Röntgenabsorptionsspektren.....	31
3.1.6 Absorptionskanten und Vorkantenbereich	35
3.1.7 Röntgenfeinstruktur (XAFS)	37
3.2 Röntgenreflektometrie (XRR)	42
3.2.1 Komplexer Brechungsindex	42
3.2.2 Externe Totalreflexion und kritischer Winkel	44
3.2.3 Eindringtiefe	45
3.2.4 Fresnel´sche Gleichungen und Fresnel-Reflektivität	46
3.2.5 Einfluss der Grenzflächenrauheit	47
3.2.6 Reflektivität einer dünnen Schicht	48
3.3 XAS bei streifendem Einfall (GIXAS).....	51
4 Experimenteller Teil.....	60
4.1 Aufbau der Vakuumbeschichtungsanlage	60
4.1.1 Vakuumrezipient	62

4.1.2	Vakuumerzeugung und Druckmessung	63
4.1.3	Kryostat und Temperaturregelung/-messung	64
4.1.4	Probenhalter	66
4.1.5	Verdampferquelle	68
4.1.6	Schichtdickenmessung	70
4.1.7	Röntgenfenster	70
4.1.8	Restgasanalyse	72
4.2	Experimenteller Aufbau am Speicherring	74
4.2.1	Röntgenmessplatz BW1 (HASYLAB)	74
4.2.2	Röntgenmessplatz 8 (DELTA)	76
4.2.3	Experimenteller Aufbau	78
4.2.4	Verwendete Detektoren	79
4.3	Vorbehandlung der Substrate	81
4.3.1	Floatglas	81
4.3.2	Materialeigenschaften	82
4.3.3	Reinigung der Substrate	83
4.3.4	Entfernung der adsorbierten Wasserhaut	84
4.3.5	Oberflächenbeschaffenheit der Substrate	85
4.3.6	Präparation der Goldleiterbahnen	88
4.4	Probenjustage und Energiekalibrierung	88
4.5	Aufbereitung der Röntgenmessdaten	92
4.6	Messung des Schichtwiderstandes	94
5	Charakterisierung dünner Goldschichten	98
5.1	Experimentelle Details	98
5.2	Verhalten des elektrischen Widerstandes	99
5.3	Ergebnisse der XRR-Messungen	101
5.4	Ergebnisse der GIXAS-Messungen	106
6	EXAFS-Messungen an kristallinem Bismut	113
6.1	Struktureigenschaften	113
6.2	Experimentelle Details	115
6.3	Diskussion der Messergebnisse	116
7	Charakterisierung dünner Bismutschichten	125
7.1	Stand der Forschung	125
7.2	Experimentelle Details	127
7.3	Verhalten des elektrischen Widerstandes	128
7.4	Ergebnisse der XRR-Messungen	131
7.5	Ergebnisse der GIXAS-Messungen	135
8	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Literaturverzeichnis	147
	Danksagung	165

1 Motivation

Dünne Schichten und Dünnschichtsysteme sind Innovationstreiber für mikroelektronische, optische und optoelektronische Komponenten in der modernen Industrie und besitzen, auch aufgrund des rasanten Wachstums der entsprechenden Industriezweige, eine enorme wirtschaftliche Bedeutung. Neben der Verwendung in der dekorativen Optik werden optische Schichten zum Beispiel für Filter, Spiegel, Displays und Datenspeicher eingesetzt, in der Optoelektronik zur Herstellung von Laser- und Leuchtdioden oder Solarzellen sowie in der Mikroelektronik bei der Produktion von Prozessoren, Speicherbausteinen und Monitoren. Die reproduzierbare Präparation dünner Schichten und Schichtsysteme mit auf die entsprechenden Anwendungen abgestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften ist dabei stets von größtem Interesse. Um dies zu gewährleisten, sind ein fundamentales Verständnis der bei der Beschichtung ablaufenden Prozesse und eine exakte Charakterisierung der Mikro- und Oberflächenstruktur erforderlich. Dies führt nicht nur zu einer ständigen Weiterentwicklung und Optimierung der verwendeten Schichten, sondern auch der dazugehörigen Beschichtungsprozesse und Analysemethoden.

Die Volumen- und Oberflächenstruktur dünner Schichten und infolgedessen deren charakteristische physikalische Eigenschaften werden grundsätzlich durch die Depositionsbedingungen wie die Art und Topographie der Substrate, den Restgasdruck, durch die Depositionsrate und -Temperatur usw. sowie eine eventuelle thermische Nachbehandlung bestimmt [Cho69,Mai70,Nal02,Ohr02]. Über die Wahl bzw. Variation der verschiedenen Depositionsparameter lassen sich bestimmte Schichteigenschaften gezielt einstellen bzw. manipulieren. Einer der wichtigsten Parameter ist die Temperatur der Substrate T_D (Depositionstemperatur) während der Beschichtung [Sch87,Sch89,Sch92,Hec94,Mar06,Wis07], da diese im Wesentlichen die Kinetik des Wachstumsprozesses bestimmt. Für hohe Substrattemperaturen im Bereich von $0,5 \leq T_D/T_M \leq 1$ mit T_M der Schmelztemperatur des Schichtmaterials, ist der Wachstumsprozess zumeist diffusionskontrolliert. Aufgrund der thermisch bedingten hohen Mobilität der Schichtatome können diese während des Beschichtungsprozesses energetisch günstige Positionen auf der Substratoberfläche und innerhalb der Schichtstruktur einnehmen. Dies führt in der Regel zur Ausbildung einer dichten, homogenen und zumeist polykristallinen Mikrostruktur mit einer geringen Anzahl von kris-

tallographischen Defekten, sowie zu atomar glatten Oberflächen [Sch92]. Die mittlere laterale Größe der einzelnen Kristallite liegt in diesem Temperaturbereich typischerweise in der Größenordnung der Schichtdicke [Mov69, Gro84], kann aber bei entsprechender Wahl des Substratmaterials auch wesentlich höhere Werte annehmen, vergleichbar mit epitaktisch aufgewachsenen einkristallinen Schichten [Sch92, Sch87]. Das Wachstumsverhalten und die Mikrostruktur der in diesem Temperaturbereich hergestellten Schichten sind weitestgehend erforscht und verstanden.

Im Gegensatz hierzu stehen dünne Schichten, die bei kryogenen Temperaturen von $0,15 \leq T_D/T_M$ abgeschieden werden (Kryokondensation). Aufgrund der extrem niedrigen Substrattemperaturen ist die Oberflächenbeweglichkeit der adsorbierten Schichtatome stark eingeschränkt, zudem kann das Ablaufen von Korngrenzen- und Volumendiffusionsprozessen, die das Schichtwachstum für $T_D/T_M \geq 0,5$ dominieren, im Allgemeinen ausgeschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass bei kryogenen Depositionstemperaturen alle auf der Substratoberfläche auftreffenden Atome auf dieser gebunden werden und deren Oberflächendiffusionslängen zumeist nur in der Größenordnung eines Gitterabstandes des Substratmaterials liegen [Pau02]. Aufgrund der fehlenden Mobilität der Schichtatome wird für kryokondensierte Schichten eine extrem ungeordnete, nanokristalline oder amorphe Mikrostruktur erwartet [Str70, Dyn78, Dan95, Dan96, Eki98a, Eki99].

Obwohl die Untersuchung dünner kryokondensierter Schichten seit längerem Gegenstand intensiver Forschung ist [Rüh54, Str73, Dan95, Lon05], sind dennoch viele grundlegende Fragestellungen, häufig aufgrund fehlender experimenteller Möglichkeiten, noch nicht oder nur teilweise erforscht. Die Ursache hierfür liegt mitunter in der Tatsache begründet, dass kryokondensierte Schichten metastabil sind. Sie verändern ihre Struktur bereits durch eine zum Teil geringfügige Erhöhung der Substrattemperatur und/oder der Schichtdicke und verlieren dabei ihre charakteristischen Eigenschaften, wie zum Beispiel eine erhöhte Sprungtemperatur für die Supraleitung [Hav89, Sam01, Fry03]. Aufgrund dieser Tatsache kommen prinzipiell nur in-situ-Methoden für deren Charakterisierung in Frage. Zudem muss unter möglichst guten Vakuumbedingungen gearbeitet werden, da die bei extrem niedrigen Substrattemperaturen verstärkte Adsorption von Restgasteilchen vor und auch während des Beschichtungsprozesse starken Einfluss auf die Schichteigenschaften besitzt. Dies begründet ganz bestimmte Anforderungen an den experimentellen Aufbau sowie die verwendeten Analysemethoden.

Die in der Literatur bis zum jetzigen Zeitpunkt veröffentlichten wissenschaftlichen Untersuchungen kryokondensierter Schichten basieren im Wesentlichen auf elektrischen Leitfähigkeitsmessungen [Buc54a, Dyn78, Par96, Ros02] sowie einigen STM (Scanning Tunneling Microscopy)- [Eki98b, Lon05] und Elektronenbeugungsexpe-

rimenten [Buc54b,Ham81]. Leitfähigkeitsuntersuchungen eignen sich aufgrund der starken Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Mikrostruktur der Schichten gut für die Analyse struktureller Änderungen, zum Beispiel beim Tempern (d.h. beim isochronen Ausheizen) der Schichten [Sch87,Sch93]. Dies gilt insbesondere bei kryogenen Temperaturen und für extrem dünne Schichten von nur einigen Nanometer Dicke, bei denen Elektron-Phononstreuprozesse nur unwesentlich zum elektrischen Widerstand beitragen. Direkte Aussagen über die Mikrostruktur einer Schicht lassen sich mit dieser Methode alleine allerdings nicht treffen.

STM-Messungen geben ausschließlich Informationen über die Topographie, also die Oberfläche der Schichten, und dies auch nur in einem lateral stark begrenzten Bereich von maximal einigen 100 μm . Sie lassen zudem grundsätzlich nur bedingt Aussagen über die Gestalt der darunterliegenden Volumenstruktur zu, so dass Angaben hierüber nur mit größter Vorsicht und Sorgfalt getroffen werden können.

Elektronenbeugungsaufnahmen eignen sich dagegen gut für die Untersuchung der Mikrostruktur, insofern diese aus hinreichend großen kristallinen Bereichen besteht. Stark ungeordnete oder aber amorphe Systeme, wie sie für kryokondensierte Schichten erwartet werden, sind dagegen nur unzureichend zugänglich. Begrenzt wird die Anwendbarkeit der Methoden zudem durch die Aufladung der Schichten insbesondere unter Verwendung nichtleitender Substrate und aufgrund des hohen Energieübertrags der Elektronen während der Messung, die zu einer Erwärmung der Schicht und somit zu starken strukturellen Veränderungen während der Messung führen kann. In diesem Zusammenhang sind Elektronenbeugungsexperimente für die Untersuchung dünner kryokondensierter Schichten als nicht zerstörungsfrei zu bewerten.

Untersuchungsmethoden mit harter Röntgenstrahlung besitzen in diesem Zusammenhang deutliche Vorteile: So weisen hochenergetische Photonen generell nur eine sehr geringe Wechselwirkungsstärke mit dem Schichtmaterial auf, und es bestehen ferner keine Restriktionen hinsichtlich der Messumgebung sowie des Aggregatzustandes der zu untersuchenden Probe. In der vorliegenden Arbeit wurde daher erstmals eine Kombination aus Röntgenreflektometrie (X-ray Reflection, XRR), Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall (Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy, GIXAS) und Leitfähigkeitsmessungen für die Charakterisierung kryokondensierter Schichten herangezogen.

Aus den XRR-Messungen lassen sich wichtige Parameter wie die Dichte und Dicke der Schicht sowie die Rauheit der Grenzflächen bestimmen. Die Dichte ist ein wichtiger Indikator für die Unterscheidung amorpher und kristalliner Systeme, die bei dünnen Schichten über andere Methoden nur schwer zugänglich ist. Die GIXAS ermöglicht im Gegensatz zu den üblicherweise angewandten Verfahren zur Strukturuntersuchung wie Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugung direkt die Bestimmung der partiellen Umgebung derjenigen Atomsorte, deren Absorptionskante aus-

gewählt wurde [Kon88]. Ihre Anwendbarkeit ist nicht auf eine langreichweitige Ordnung der Atome angewiesen, was insbesondere für die Untersuchung amorpher Materialien von entscheidender Bedeutung ist, bei denen die Korrelation zwischen den einzelnen Atompositionen nur über wenige Atomdurchmesser hinweg besteht. Unter Ausnutzung der externen Totalreflexion bei streifendem Einfall kann die Röntgenabsorptionsspektroskopie zudem oberflächenempfindlich gemacht werden, was es ermöglicht, auch dünne Schichten und Schichtsysteme zu untersuchen.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist aus verschiedenen Gründen nicht mit herkömmlichen Laborquellen durchführbar: Zum Einen wird monochromatische Strahlung benötigt, welche über einen weiten Energiebereich durchstimmbare sein muss, und darüber hinaus sind die für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung unter streifendem Einfall benötigten hohen Strahlintensitäten nur mit Synchrotronstrahlung zu erreichen. Die Aufnahme der in dieser Arbeit vorgestellten Messdaten erfolgte sowohl am Röntgenmessplatz BW1 des Speicherrings DORIS III am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB (DESY) als auch am Röntgenmessplatz 8 des Speicherrings DELTA der Technischen Universität Dortmund dort betrieben vom Zentrum für Synchrotronstrahlung.

Um dünne kryokondensierte Schichten über die genannten Analysemethoden (Leitfähigkeitsmessungen, XRR und GIXAS) unter in-situ Bedingungen untersuchen zu können, müssen zunächst die hierfür notwendigen experimentellen Möglichkeiten geschaffen werden. Aus diesem Grund sollte im Rahmen dieser Arbeit eine transportable Vakuumbeschichtungsanlage aufgebaut werden, die es ermöglichte, dünne Metall- und Halbmethylschichten über den vakuumbasierten Beschichtungsprozess des thermischen Verdampfens auf unterschiedlichen Substraten bei Temperaturen zwischen einigen 10 K und einigen 100 K abzuscheiden. Nach der Fertigstellung des experimentellen Aufbaus und der Inbetriebnahme der Beschichtungsanlage wurden sowohl dünne Goldschichten als auch dünne Bismutschichten bei unterschiedlichen Temperaturen auf Floatglas-Substraten abgeschieden und im Detail mit den genannten Methoden untersucht. Für die Ermittlung wichtiger struktureller Vergleichsparameter waren zudem Röntgenabsorptionmessungen an dünnen Metallfolien im selben Temperaturbereich geplant.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Ausführungen wird zunächst eine kurze Übersicht über den verwendeten Beschichtungsprozess, das Wachstum und die speziellen Eigenschaften dünner Schichten gegeben, bevor die zur Schichtcharakterisierung verwendeten Analysemethoden vorgestellt werden. Im Anschluss daran werden der Aufbau der Vakuumbeschichtungsanlage und die Messumgebung an den Synchrotronstrahlungsquellen beschrieben, bevor die gewonnenen Messdaten im Detail diskutiert werden.

2 Dünne kryokondensierte Metallschichten

Als kryokondensierte Schichten (Quench Condensed (QC) Films) werden in der Literatur allgemein Schichten bzw. Schichtsysteme bezeichnet, die bei extrem niedrigen (zumeist kryogenen) Depositionstemperaturen T_D auf einem Substrat abgeschieden werden. In den meisten Fällen wird der Temperaturbereich der Kryokondensation auf Werte zwischen 4 K und 78 K beschränkt, also den Bereich, der unter Verwendung von flüssigem Stickstoff (LN_2) und flüssigem Helium (LHe) als Kühlmittel abgedeckt werden kann. Gebräuchlich ist aber ebenso eine Definition, bei der nicht die Siedetemperaturen des Kühlmittels, sondern die ablaufenden Wachstumsprozesse und die damit verbundenen veränderten Schichtstrukturen berücksichtigt werden. So wird von einigen Autoren der Temperaturbereich, bei der von Kryokondensation gesprochen wird, auf Substrattemperaturen kleiner $0,15 \cdot T_M$, mit T_M der Schmelztemperatur des Schichtmaterials, festgelegt. In diesem Temperaturbereich kann die Oberflächendiffusion der Adatome vernachlässigt werden, was stark veränderte Wachstumsbedingungen und veränderte Schichtstrukturen zur Folge hat. Diese Definition erscheint brauchbar, da sie nicht fixe Werte, sondern Prozesse in den Vordergrund stellt und wird im Folgenden zur Beschreibung verwendet.

Die Herstellung dünner kryokondensierter Metallschichten wird in der vorliegenden Arbeit durch den vakuumbasierten Prozess des thermischen Verdampfens realisiert. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über dieses Verfahren und die daraus resultierenden Rahmenbedingungen für das Schichtwachstum gegeben werden. Dieses wird im Anschluss in seinen Grundzügen näher erläutert, wobei der Fokus auf die speziellen Wachstumsbedingungen bei kryogenen Substrattemperaturen gelegt werden soll. Die Diskussion der sich ausbildenden Mikrostruktur und der durch diese hervorgerufene veränderte elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten im Allgemeinen und deren Verhalten beim Tempern (Ausheizen) schließen das Kapitel ab.

2.1 Schichtherstellung durch Bedampfen

Für die Herstellung dünner Schichten existiert prinzipiell eine große Vielzahl unterschiedlichster Methoden [Fre87,Hae87,Ohr02]. Für die Präparation extrem dünner, hochreiner Metallschichten mit Dicken von einer Monolage bis hin zu einigen zehn

Nanometern, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht werden sollen, werden vorzugsweise PVD (Physical Vapor Deposition) Beschichtungsverfahren eingesetzt. Die so genannte physikalische Gasphasenabscheidung umfasst dabei die vakuumbasierten Prozesse des Bedampfens (evaporation), der Kathodenzerstäubung (sputtern) und des Ionenplattierens (ion plating), sowie deren reaktive Varianten. Aufgrund der niedrigen Depositionsraten ($\geq 0,1$ nm/s), die mit diesen Prozessen erreichbar sind, ist es möglich, in überschaubaren und experimentell gut beherrschbaren Zeitintervallen wenige Monolagen Schichtmaterial abzuscheiden. Dies führt in der Regel zu gut kontrollierbaren Wachstumsbedingungen und ermöglicht die Herstellung von Schichten mit exakt reproduzierbarer Dicke.

Für die Präparation dünner kryokondensierter Schichten ist in Folge der verstärkten Adsorption von Restgasteilchen auf dem Substrat bzw. der Schicht sowohl vor als auch während des Beschichtungsprozesses ein Kammerdruck im Ultrahochvakuum (UHV)-Bereich ($P \leq 10^{-8}$ mbar) erforderlich. Das Sputtern sowie das Ionenplattieren scheiden aus diesem Grund als mögliche Beschichtungsverfahren aus, da für die Aufrechterhaltung dieser plasmabasierten Methoden Prozessgasdrücke von typischerweise mehr als 10^{-2} mbar benötigt werden. Die Kryokondensation von Restgasteilchen führt in diesem Druckbereich in der Regel zu hohen Verunreinigungskonzentrationen im Schichtvolumen und zu schlecht kontrollierbaren und reproduzierbaren Wachstumsbedingungen. Aus diesem Grund wird typischerweise das Bedampfen für die Beschichtung bei kryogenen Substrattemperaturen herangezogen.

Bei diesem Verfahren wird das Schichtmaterial (Verdampfergut) innerhalb einer Vakuumkammer bei Drücken von typischerweise $P \leq 10^{-8}$ mbar über eine Verdampferquelle auf Temperaturen nahe ihrer Schmelztemperatur T_M erhitzt, was die Emission einzelner Atome durch Sublimation oder Verdampfung des Schichtmaterials zur Folge hat. Die Energiezufuhr auf das Verdampfergut kann dabei über verschiedene Techniken erfolgen: Direkt oder indirekt durch widerstandsgeheizte Verdampferschiffchen, Wendeln oder Zellen, mittels induktiv geheizter Tiegel sowie über Elektron- oder Laserstrahlverdampfen.

2.1.1 Verdampfungstechnik

In der vorliegenden Arbeit wurde das Schichtmaterial in Form von Granulaten mit einem extrem hohen Reinheitsgrad ($\geq 99,997$ %) über widerstandsgeheizte Metallschiffchen verdampft. Da diese in direktem Kontakt mit dem Verdampfergut stehen, ist deren Material von entscheidender Bedeutung. So muss darauf geachtet werden, dass die Schiffchen bei den erforderlichen Temperaturen weder schmelzen noch merkbar Eigenampfdruck besitzen oder mit dem Schichtmaterial in erheblichem Umfang reagieren und infolgedessen mitverdampfen oder niedrigschmelzende Legie-

rungen mit dem Verdampfergut ausbilden. Zumeist werden daher hochschmelzende Elemente wie Wolfram (W), Molybdän (Mo), Tantal (Ta) oder Niob (Nb), in seltenen Fällen auch Eisen (Fe) oder Chromel (NiCr) verwendet [Esp57]. Für das Verdampfen von Gold (Au) eignen sich im Besonderen W- und Ta-Schiffchen, für Bismut (Bi) können aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes von $T_M \sim 544,6$ K [Kit02] allerdings auch Nb- oder Chromel-Schiffchen eingesetzt werden.

2.1.2 Energie und Winkelverteilung der emittierten Atome

Die von einer Verdampferquelle freigesetzten Atome besitzen im Mittel eine kinetische Energie von $E_V \approx 3/2 \cdot k_B T_Q$ (mit k_B der Boltzmann-Konstante, T_Q der Quellentemperatur), deren Betrag deutlich unterhalb von 0,5 eV anzusiedeln ist [Pau02]. Der Verdampfungsprozess setzt per Definition nach dem Erreichen der so genannten Verdampfungstemperatur T_V ein, bei der ein Sättigungsdampfdruck des Schichtmaterials von etwa 10^{-2} mbar erreicht ist. Für Gold ist dies bei einer Temperatur der Quelle von $T_V \approx 1465$ K, für Bismut bei $T_V \approx 698$ K gegeben [Esp57]. Die kinetische Energie E_V der abgedampften Atome ergibt sich dementsprechend zu 0,18 eV bzw. 0,09 eV. Im Gegensatz zum Sputtern, bei dem die aus dem Beschichtungsmaterial heraus gestoßenen Atome eine mittlere kinetische Energien zwischen einigen eV und einigen 10 eV aufweisen, besitzen verdampfte Atome nur eine sehr geringe kinetische Energie. Zudem ist die Breite der Energieverteilung, anders als beim Sputtern, äußerst gering [Eck77], so dass der Teilchenstrom als nahezu monoenergetisch angesehen werden kann.

Die von der Quelle emittierten Atome verlassen diese im allgemeinen nicht isotrop, sondern weisen eine von der Art und Geometrie der Quelle abhängige räumliche Verteilung auf [Ohr02]. Dieser Sachverhalt ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn mehrere Substrate simultan beschichtet werden sollen. Abhängig von ihrer Position innerhalb der Vakuumkammer kann es zu abweichenden Schichtdicken und/oder einer ungleichmäßigen Bedeckungen der Oberflächen mit Schichtmaterial kommen. Für die simultane Beschichtung mehrerer Substrate werden daher zumeist Kugelkalotten, Knudsen-Planetengeräte oder rotierbare Probenhalter verwendet. Bei der Beschichtung einzelner Substrate einfacher Geometrie besitzt die Abstrahlungscharakteristik der Quelle zumeist keine entscheidende Rolle. Der relative Unterschied der Schichtdicke zwischen Substratmitte und Rand lässt sich für den im Folgenden beschriebenen Aufbau mit weniger als 2 % abschätzen, was bei Schichtdicken von maximal 20 nm etwa einer atomaren Lage entspricht.

2.1.3 Verdampfungsgeschwindigkeit

Nach der Beziehung von Hertz und Knudsen [Her82,Knu15] für die Verdampfung fester und flüssiger Stoffe ins Vakuum gilt für die Verdampfungsgeschwindigkeit v

(Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit von der Quelle emittierten Atome) in guter Näherung folgende Beziehung [Fre87]:

$$(2.1) \quad v = 0,044 \cdot P_S \sqrt{\frac{M}{T_Q}} .$$

Hierbei sind P_S der Sättigungsdampfdruck des Verdampferguts, M die relative Masse der abgedampften Atome und T_Q die Temperatur der Verdampferquelle. Bei einem Sättigungsdampfdruck von $P_S \approx 10^{-2}$ mbar liegt v für die meisten Metalle in der Größenordnung von einigen 10^{-4} gcm⁻²s⁻¹ [Hae87]. Dies entspricht bei einem Abstand zwischen Quelle und Substrat (entsprechend der verwendeten Anlage) von 20 cm und einer Quellengröße von etwa 1 cm² einer Depositionsrate von ca. 0,1 nm/s.

Da P_S exponentiell mit der Temperatur des zu verdampfenden Materials ansteigt, ist die Verdampfungsrate im Wesentlichen von der Quellentemperatur abhängig. Diese wird über den durch das Verdampferschiffchen fließenden Heizstrom eingestellt. Die exakte Regelung ist über eine konstante Energiezufuhr allerdings nicht möglich, da die Wärmebilanz unter anderem vom Füllstand der Schiffchen abhängt. Dieser variiert während der Beschichtung beständig und verändert somit den Gesamtwiderstand der Quelle und hierüber deren effektive Heizleistung. Aus diesem Grund ist eine kontinuierliche Regelung des Heizstroms zur Kontrolle und Korrektur der Verdampfungsrate für die Gewährleistung gleichbleibender Wachstumsbedingungen grundsätzlich erforderlich.

2.1.4 Mittlere freie Weglänge der emittierten Atome

Die von der Quelle abgedampften Atome können bis zum Erreichen des Substrates mit Atomen und Molekülen des Restgases in Wechselwirkung treten, wobei sie einen Teil ihrer kinetischen Energie durch Streuprozesse verlieren oder chemische Bindungen mit diesen eingehen. Die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen Wechselwirkungsprozess hängt im Wesentlichen vom Druck P und der Temperatur T des Restgases ab. Für die mittlere freie Weglänge Λ_R der von der Quelle emittierten Schichtatome gilt allgemein [Wut06]:

$$(2.2) \quad \Lambda_R \cdot P = \frac{k_B \cdot T}{\pi \sqrt{2} \cdot \bar{d}^2} ,$$

mit k_B der Boltzmann-Konstante und \bar{d} dem Atomdurchmesser. Liegt Λ_R in der Größenordnung des Abstandes von Quelle und Substrat, so werden typischerweise 60 % der Schichtatome an den Restgasteilchen gestreut. Für das Erreichen hoher Reinheitsgrade muss die mittlere freie Weglänge daher wesentlich größer sein als dieser Abstand. Bei einem Kammerdruck zwischen 10^{-8} mbar und 10^{-9} mbar liegt Λ_R typi-

scherweise in der Größenordnung von 10 km bis 100 km. Die von der Quelle emittierten Atome bewegen sich infolgedessen geradlinig und ohne wesentlichen Energieverlust durch die Beschichtungskammer. Durch die Verwendung von Masken lassen sich folglich auch Schichten mit einer lateral klar abgegrenzten Geometrie erzeugen, was für die exakte experimentelle Bestimmung des spezifischen elektrischen Schichtwiderstandes von großer Bedeutung ist (siehe Kapitel 4.6).

2.1.5 Wärmestrahlung der Verdampferquelle

Beim thermischen Bedampfen wird allgemein nur ein sehr geringer Teil der der Verdampferquelle zugeführten elektrischen Energie für den Beschichtungsprozess, also für die Umwandlung des Schichtmaterials von seiner festen in seine dampfförmige Phase benötigt. Der weitaus größte Anteil geht durch Wärmeleitung über die Stromdurchführungen und durch Wärmestrahlung verloren [Fre87]. Nach dem STEFAN-BOLTZMANN-GESETZ ist die Strahlungsleistung der Quelle und somit der durch Wärmestrahlung abgeführte Energieanteil proportional zur vierten Potenz der Quelltemperatur T_Q . So ist bei der Verdampfung von Gold mit seiner um etwa einen Faktor zwei höheren Verdampfungstemperatur im Vergleich zu Bismut, mit einer um den Faktor 16 höheren Wärmelast auf die Substrate zu rechnen. Die auf das Substrat einwirkende Strahlungsleistung kann im vorliegenden Fall mitunter Werte von mehreren 10 W erreichen. Eine effektive Abschirmung der Substrate ist daher insbesondere bei kryogener Substrattemperatur zwingend erforderlich, um deren ungewollte Erwärmung während des Beschichtungsprozesses effektiv zu unterbinden. Dies ist insbesondere dann von großer Bedeutung, wenn Substrate mit einer schlechten thermischen Leitfähigkeit oder ein Kryostat mit niedriger Kühlleistung verwendet wird.

2.1.6 Schichtreinheit

Die chemische Reinheit aufgedampfter Schichten hängt im Wesentlichen von der Natur und Konzentration der Verunreinigungen ab, die ursprünglich im Verdampfergut enthalten sind, von der Verdampferquelle auf dieses übertragen werden oder sich in Form des Restgases in der Vakuumkammer befinden. Während des Verdampfungsprozesses werden diese kontinuierlich in die Schicht mit eingebaut und können dort mit den Schichtatomen Verbindungen eingehen, interstitielle oder substitutionelle Positionen einnehmen und dadurch deren Eigenschaften wesentlich verändern. So können hohe Fremdatomkonzentrationen auf Korngrenzen zur Versprödung und im Korninneren zu polymorphen Phasen führen und/oder das kolumnare Wachsen der Schicht durch kontinuierliche Renukreation unterbinden, so dass selbst bei hohen Substrattemperaturen ein feinkörniges Gefüge entsteht. Durch entsprechende Wahl des Quellenmaterials und unter Verwendung hochreinen Verdampferguts lassen sich die beiden ersten Verunreinigungsquellen weitestgehend minimieren. Entscheidend

für die Reinheit der Schichten ist somit die Anzahl und Art der während des Wachstumsprozesses auf der Substratoberfläche auftreffenden Restgasteilchen. Deren Zusammensetzung besteht in einer gut ausgeheizten Vakuumkammer üblicherweise aus Sauerstoff, Wasser und Stickstoff sowie Kohlenwasserstoffen, die durch Gasabgabe der in der Kammer befindlichen Materialien, Einströmung durch Lecks und Rückströmung von Pumptriebmitteln in den Vakuumrezipienten gelangen. Die durch den Einbau von Restgasatomen hervorgerufene maximale Fremdatomkonzentration K innerhalb einer aufgedampften Schicht lässt sich nach [Fre87] wie folgt abschätzen:

$$(2.3) \quad K = \frac{P \cdot \sqrt{M \cdot T_V}}{P_S \cdot \sqrt{M_R \cdot T}} ,$$

mit M_R der molaren Masse der Restgasteilchen, M der molaren Masse des Verdampferguts, P_S dessen Sättigungsdampfdruck und T_V deren Verdampfungstemperatur. Für Bismut ergibt sich mit $T_V = 698$ K und $P_S = 10^{-2}$ mbar, einem Kammerdruck P während der Beschichtung von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar und einer Restgaszusammensetzung, die etwa der von Luft entspricht $M_R = 29$, eine Fremdatomkonzentration von etwa 0,0002 %. Für Gold mit $T_V = 1465$ K ergibt sich entsprechend etwa 0,0003 %.

Durch die Reduzierung des Restgasdrucks oder die Erhöhung der Quellentemperatur und hierüber der Depositionsrate sind drastische Verbesserungen des Reinheitsgrades möglich. Da der Quellentemperatur aus verschiedenen Gründen allerdings Grenzen gesetzt sind, verbleibt zumeist als einzig gangbarer Weg die Erniedrigung des Prozessgasdrucks. Für Bismut und Gold liegt die Anzahl der durch das Restgas hervorgerufenen Verunreinigungen bereits bei einem Kammerdruck von 10^{-8} mbar in der Größenordnung der Reinheit des verwendeten Verdampferguts ($< 99,999$ %). Die Schichtreinheit wird im vorliegenden Fall demzufolge vorwiegend durch die Reinheit der verwendeten Granulate bestimmt.

2.1.7 Monozeit

Um abschätzen zu können, welcher Zeitraum für die Charakterisierung der Substrat- bzw. Schichtoberflächen zur Verfügung steht, in dem bei gegebenem Druck P mit reinen (adsorbatfreien) Oberflächen gearbeitet werden kann, wird die so genannte Monozeit t_{mono} verwendet. Dies ist diejenige Zeit, in der unter der Annahme, dass alle aus dem Gasraum auf die zu untersuchende Oberfläche treffenden Atome bzw. Moleküle auf dieser haften bleiben ($S = 1$), eine Monoschicht Adsorbat entsteht. Für t_{mono} ergibt sich der folgende funktionale Zusammenhang [Wut06]:

$$(2.4) \quad t_{\text{mono}} = \frac{n_{\text{mono}}}{N_A P} \sqrt{2\pi M_R R T} ,$$

mit n_{mono} der Flächendichte einer Monoschicht ($\approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), N_A der Avogadro-Konstante und R der Gaskonstante. In Tabelle 2.1 sind die Monozeiten für einige ausgewählte Gase exemplarisch aufgeführt.

P in [mbar]	10^{-6}	10^{-9}	10^{-11}
t_{mono} (Luft)	36 s	1 h	100 h
t_{mono} (H_2O)	28 s	47 min	78 h
t_{mono} (H_2)	9,3 s	16 min	26 h

Tabelle 2.1: Monozeit t_{mono} in Abhängigkeit des Kammerdrucks P für Luft, Wasser (H_2O) und Wasserstoff (H_2), bei einer Temperatur von 300 K und einer Flächendichte des Adsorbates von $n_{\text{mono}} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Bei einem Basisdruck der Vakuumanlage von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar ist somit nach circa 2 h mit einer Monolage Adsorbat (Luft) auf den Oberflächen zu rechnen. Für Wasserstoff und Wasser, die Hauptbestandteile des Restgasspektrums der verwendeten Anlage (siehe Kapitel 4.1.8), bildet sich eine Monolage Adsorbat entsprechend Tabelle 2.1 wesentlich schneller aus. Dieser Sachverhalt muss bei der späteren Diskussion der Messergebnisse berücksichtigt werden, da eine weitere Reduktion des Restgassdrucks mit den verwendeten Pumpen nicht möglich war und auch die Zeiten, die zwischen den einzelnen Messungen vergehen, nicht zu vernachlässigen sind.

2.2 Schichtwachstum

Jeder Beschichtungsprozess kann prinzipiell in drei Hauptphasen unterteilt werden: Die Erzeugung freier Atome, Moleküle oder Cluster des aufzudampfenden Materials (Erzeugungsphase), deren Transport durch ein Medium (Transportphase) und die Kondensation der einzelnen Schichtbestandteile auf dem gewählten Substrat, inklusive des Schichtwachstums (Kondensations- und Aufbauphase). Alle drei Teilphasen besitzen einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Einfluss auf die sich ausbildende Mikrostruktur und Morphologie und somit auf die speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften einer dünnen Schicht.

Die Erzeugungs- und Transportphase wurden in den wesentlichen Punkten im vorangegangenen Kapitel behandelt. Für die nachfolgende Betrachtung des Schichtwachstums kann zusammenfassend von folgenden Randbedingungen ausgegangen werden: Die auf das Substrat auftreffenden Atome sind nahezu monoenergetisch, besitzen kinetische Energien von maximal einigen 100 meV und weisen eine Vorzugsrichtung parallel zur Flächennormalen der Substratoberfläche auf. Ferner ist davon auszugehen, dass die Bildung chemischer Verbindungen in der Transportphase aufgrund der

guten Vakuumbedingungen generell zu vernachlässigen ist. Im Folgenden wird nun ein kurzer Überblick über das Schichtwachstum gegeben. Die existierende Theorie zu diesem Gebiet ist relativ umfangreich, so dass hier nur auf die wesentlichen Kernpunkte eingegangen werden kann. Für ein tiefergehendes Studium, sei unter anderem auf folgende Literatur verwiesen [Cho69,Rei86,Sch86,Ohr02,Nal02,Ros03,Wut04].

2.2.1 Wachstumsprozess

Sind die von der Verdampferquelle emittierten Schichtatome nach dem Auftreffen auf der Substratoberfläche in der Lage, innerhalb von ein bis zwei Gitterschwingungen ($\leq 10^{-12}$ s) einen hinreichend großen Anteil ihrer kinetischen Energie an das Substrat abzugeben, so werden sie als Adatome lose auf der Oberfläche gebunden, ansonsten unmittelbar wieder reflektiert. In der Literatur wird in diesem Zusammenhang der so genannte Haftkoeffizient (sticking coefficient) S mit $0 \leq S \leq 1$ verwendet. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der die auf dem Substrat auftreffenden Atome dort auch tatsächlich gebunden, also adsorbiert werden. Der Haftkoeffizient ist temperatur- und bedeckungsgradabhängig und kann insbesondere bei tiefen (kryogenen) Substrattemperaturen Werte von nahe Eins aufweisen. In diesem Fall werden alle Atome, die mit der Substratoberfläche zusammenstoßen - und somit auch die Restgasatome bzw. Moleküle - auf dieser fest gebunden. Nach der Adsorption befinden sich die Adatome in der Regel nicht im thermischen Gleichgewicht mit dem als zunächst ideal glatt anzusehenden Substrat. Sie bewegen sich daher, bedingt durch die thermische Bewegung der Substratome bzw. ihrer eigenen kinetischen Energie, parallel zu dieser, durch diffusive Sprünge von einem atomaren Potentialminimum in ein benachbartes über die Oberfläche, bis sie entweder wieder desorbieren oder durch Zusammenstöße mit anderen Adatomen als metastabiler Keim oder aber durch Anlagerung an bereits vorhandene Keime auf dem Substrat fest gebunden werden (homogene Keimbildung).

Als Keim wird in diesem Zusammenhang ein Cluster aus einer bestimmten Anzahl von Atomen bezeichnet, welche aus energetischen Gründen stärker an der Oberfläche gebunden sind als die einzelnen Atome. Diese auch als unterkritische Keime bezeichneten Atomverbände sind bis zum Erreichen einer bestimmten Größe instabil, und können wieder in ihre atomaren Bestandteile zerfallen. Erst nachdem sie die so genannte kritische Keimgröße erreicht haben, erfolgt deren Wachstum nicht mehr unter Enthalpievermehrung, sondern durch Enthalpieverminderung, also spontan. Da diese Atomcluster nicht mehr in der Lage sind, eigenständig zu zerfallen, besitzen sie eine nahezu ortsfeste Position auf dem Substrat. Sie dienen im Laufe der Beschichtung als Kondensationszentren für weitere Adatome und wachsen mit fortschreitender Beschichtung immer weiter in ihren Dimensionen an (Keimwachstum), siehe Abbildung 2.1 (a). Unter Umständen ist schon ein einzelnes Atom in der Lage, die-

sen stabilen Zustand zu erreichen, was allerdings in komplexer Weise von den Randbedingungen des Schichtwachstums abhängt. Zumeist ist dies der Fall bei kryogenen Substrattemperaturen oder der chemischen Bindung der Adatome an das Substrat. Eine ausführliche Diskussion der Keimbildung und des Keimwachstums findet sich unter anderem in [Kum02,Nal02,Wut04].

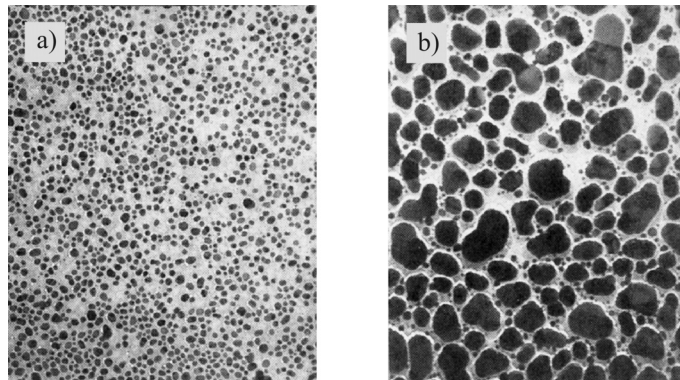


Abbildung 2.1: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) - Aufnahmen des Keimwachstums a) ($t = 10 \text{ nm}$) und des Inselstadiums b) ($t = 30 \text{ nm}$) am Beispiel dünner Silberschichten auf einem (111) NaCl-Substrat. Die Größe der gezeigten TEM-Aufnahme beträgt dabei etwa $1,1 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$, aus [Voo82].

Da reale Oberflächen üblicherweise nicht ideal glatt sind, tritt neben der homogenen Keimbildung auch die Anlagerung der Adatome an atomare Stufen, Gitterdefekten oder ähnlichen Oberflächenstrukturen auf (heterogene Keimbildung). Diese Strukturen stellen natürliche Potentialbarrieren dar, die insbesondere bei niedrigen Diffusionslängen der Adatome, also bei niedrigen Temperaturen, nicht mehr überwunden werden können. Oberflächendefekte stellen somit ebenso wie stabile Keime Kondensationszentren dar, an denen sich die Adatome aus energetischen Gründen bevorzugt anlagern. In analoger Weise beeinflussen auch Oberflächenverunreinigungen das Diffusionsverhalten der adsorbierten Atome. Aufgrund der zumeist anisotropen Verteilung dieser Strukturen sind für die kontrollierbare und reproduzierbare Herstellung dünner Schichten meist aufwändige Reinigungs- und Ausheilprozeduren der Substrate notwendig. Der chemischen und thermischen Vorbereitung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate kommt daher eine besondere Bedeutung zu (vgl. Kapitel 4.3).

Die beim Keimwachstum entstandenen stabilen Atomcluster wachsen im weiteren Verlauf der Beschichtung unter energetischer Optimierung ihres Oberflächenvolumenverhältnisses zu immer größeren Agglomeraten, den so genannten Inseln zusammen (Inselstadium), siehe Abbildung 2.1 (b). Hierbei können sie bei entsprechend hoher Substrattemperatur sowohl ihre Form als auch ihre Lage auf dem Substrat verändern, was zur Entstehung neuer unbedeckter Bereiche auf der Oberfläche führt, auf denen sich weitere Keime bilden können. Die Stadien der Keimbildung,

des Keimwachstums und des Inselstadiums verlaufen somit teilweise zeitlich parallel. Im letzten Schritt wachsen die Inseln zusammen und hinterlassen dabei Kanäle unbedeckter Flächen auf dem Substrat, welche sich sukzessive zu Löchern verkleinern (Kanal- und Löcherstadium), siehe Abbildung 2.2.

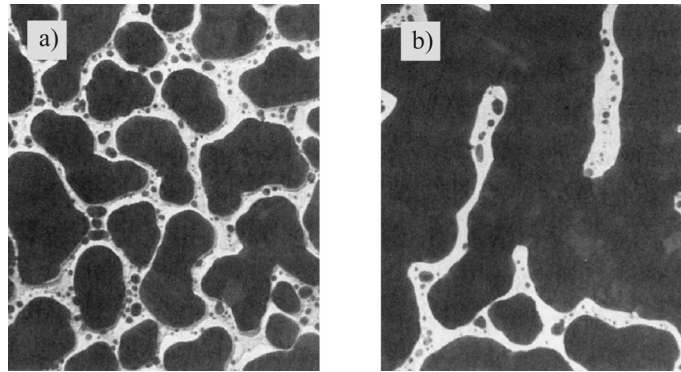


Abbildung 2.2: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) - Aufnahmen des Kanal- a) ($t = 70 \text{ nm}$) und Löcherstadiums b) ($t = 90 \text{ nm}$) am Beispiel dünner Silberschichten auf einem (111) NaCl-Substrat. Die Größe der gezeigten TEM-Aufnahme beträgt etwa $1,1 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$, aus [Voo82].

Ein kontinuierlicher Film entsteht letzten Endes durch deren Auffüllung mit weiteren Schichtatomen. Während dieser letzten beiden Stadien setzt bei metallischen Filmen durch den Übergang von einer diskreten zu einer kontinuierlichen Schichtstruktur in der Regel die elektrische Leitfähigkeit ein. Die Dicke, bei der die Schichten zu einem geschlossenen Gefüge zusammengewachsen sind, hängt dabei unter anderem empfindlich von der Substrattemperatur ab. Abhängig vom Schichtmaterial und des Substrats setzt die elektrische Leitfähigkeit für die meisten bei Raumtemperatur hergestellten Metallschichten bei Dicken von einigen 10 nm ein. Bei kryogenen Substrattemperaturen hingegen bildet sich eine geschlossene, elektrisch leitfähige Schicht unter Umständen bereits ab wenigen Monolagen [Dyn78,Par96].

2.2.2 Nukleationsmodi

Je nach der Stärke der zwischen den Schichtatomen und denen des Substrats wirkenden Kräfte kann im Initialstadium der Schichtbildung grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Wachstumsmodellen unterschieden werden: Dem Inselwachstum, dem Lagenwachstum und einer Kombination aus beiden, dem so genannten Mischwachstum [Ohr02], siehe hierzu Abbildung 2.3.

Das Inselwachstum (VOLMER-WEBER-Wachstum [Vol26]) wird realisiert, wenn die Wechselwirkung der adsorbierten Atome untereinander (Kohäsion) gegenüber der mit den Atomen der Substratoberfläche (Adhäsion) überwiegt. Das Wachstum der Keime findet dabei gleichzeitig in allen drei Raumrichtungen statt, was zur Ausbil-

dung dreidimensionaler Inseln auf der Substratoberfläche führt. Bevorzugt wird dieser Nukleationsmodus unter anderem bei der Beschichtung von Isolatoren wie Glas, NaCl, Graphit usw. oder kontaminierten Substraten mit Metallatomen. Dies ist somit auch der Nukleationsmodus, der für die in dieser Arbeit hergestellten dünnen Gold- und Bismutschichten erwartet wird.

Dominiert die Adhäsion, so wachsen die Schichten zunächst nur in zwei Dimensionen parallel zur Substratoberfläche (Lagen- oder auch FRANK VAN DER MERWE-WACHSTUM [Fra49]), die sich mit weiterer Deposition zu einer Monolage zusammenschließen. Erst nachdem diese komplett ausgebildet ist, kann die nächste Lage, dem gleichen Prinzip folgend, aufwachsen. Da der Einfluss des Substrats mit wachsender Schichtdicke immer weiter abnimmt, sinkt mit zunehmender Bedeckung die Bindungsenergie der Adatome an das Substrat und die Kohäsion gewinnt immer weiter an Bedeutung. Bei entsprechender Wahl der Depositionsparameter kann dieses Modell bei der Adsorption von Edelgasen auf Graphit und einigen Metallen und bei verschiedenen Metall-Metall- und Halbleiter-Halbleiter-Systemen realisiert werden.

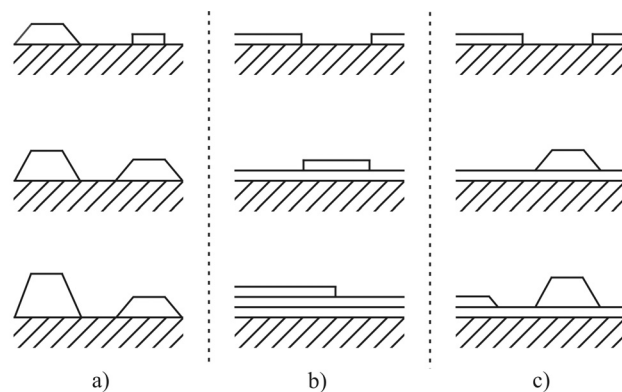


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der drei möglichen Nukleationsmodi für dünne Schichten; a) VOLMER-WEBER-, b) FRANK VAN DER MERWE- und c) STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum. Die Bedeckung der Substrate nimmt innerhalb einer Spalte von oben nach unten zu.

Die dritte und letzte Möglichkeit ist eine Mischform der beiden vorangegangenen, das so genannte STRANSKI-KRASTANOV-WACHSTUM [Str38]. Bei dieser Art des Schichtwachstums überwiegt zunächst die Adhäsion (Lagenwachstum), was zur Ausbildung einer oder mehrerer geschlossener Monolagen auf der Substratoberfläche führt, bevor auf diesen dreidimensionale Inseln gebildet werden. Der Ursprung dieses Verhaltens ist bis heute nicht vollständig verstanden. Die treibende Kraft für den Übergang vom Lagen- zum Inselwachstum kann prinzipiell durch jeden Einfluss bedingt sein, der den monotonen Abfall der Bindungsenergie von Monolage zu Monolage beeinträchtigt. Dieser Modus wird unter anderem bei einigen Metall-Metall-, Metall-Halbleiter- und Glas-Metall-Systemen beobachtet.

2.2.3 Oberflächenbeweglichkeit der Adatome

Die Oberflächenbeweglichkeit der Adatome wird im Wesentlichen durch ihre vom Verdampfungsprozeß verbleibende kinetische Restenergie, durch ihre Wechselwirkungsstärke mit den Atomen des Substrats und durch die Substrattemperatur bestimmt. Da die Adatome ihren Impuls senkrecht zur Oberfläche vollständig abgeben müssen, um an dieser gebunden zu werden, und da ihre parallele Komponente beim Bedampfen äußerst gering ist (maximal einige 100 meV), besitzen sie in der Regel nur eine vernachlässigbare kinetische Restenergie. Von entscheidender Bedeutung für das Diffusionsvermögen der Adatome ist bei fest vorgegebenem Substrat daher nur dessen Temperatur T_D während der Beschichtung. Die durch die thermische Bewegung der Substratome hervorgerufene mittlere kinetische Energie der adsorbier- ten Schichtatome lässt sich dabei grob mit $E_{\text{kin}} \approx k_B \cdot T_D$ abschätzen.

Bei Depositionstemperaturen zwischen $100 \text{ K} < T_D < 1000 \text{ K}$ besitzen die aufgedampften Schichtatome demzufolge eine kinetische Energie zwischen 10 meV und 100 meV. Die Energie, die ein Adatom für einen Platzwechsel von einem Potential- minimum in ein Benachbartes aufbringen muss, wird als Aktivierungsenergie bezeichnet. Diese ist näherungsweise proportional zum Schmelzpunkt des Verdampfungsguts und liegt abhängig von der Bindungsstärke zwischen den Substrat- und Schichtato- men typischerweise zwischen einigen 10 meV und etwa 0,8 eV. Hohe Substrattem- peraturen führen aufgrund der hohen Oberflächenbeweglichkeit der Adatome gene- rell zu einer kleinen Keimdichte und einer gut geordneten Schichtstruktur, niedrige Temperaturen zu hohen Keimdichten und somit zu einer porösen und ungeordneten Mikrostruktur.

In analoger Weise verhält sich der Einfluss der Wechselwirkungsstärke der Bindung zwischen den Adatomen und denen des Substrats. Dabei kann es sich prinzipiell um eine chemische, eine elektrostatische, eine VAN-DER-WAALS-Bindung oder eine Kombination aus diesen handeln [Hae87]. Die chemische Bindung der Adatome (Chemisorption), die mit einer Bindungsstärke von 0,5 eV bis 10 eV die stärkste ist, kommt durch Elektronenaustausch zwischen den Bindungspartnern zustande. Im Fall der kovalenten Bindung, der Ionenbindung und der metallischen Bindung hängen die Wechselwirkungskräfte vom Grad des Elektronentransfers ab. In den ersten beiden Fällen entstehen Verbindungen, die im Allgemeinen spröde und brüchig sind, im letzten Fall vorwiegend duktile Legierungen.

Die VAN-DER-WAALS-Bindung (Physisorption) basiert dagegen auf einer Polarisati- onswechselwirkung, die keinen besonders innigen Kontakt der Partneratome ver- langt. Sie ist mit typischen Bindungsenergien zwischen 0,1 eV und 0,4 eV wesentlich schwächer als die chemische Bindung und führt meist zu niedrigen Keimdichten und geordneten Schichtstrukturen. Diese Art der Bindung wird zum Beispiel von Edelgasen aber auch Metallatomen auf tiefkalten Gläsern eingegangen. Der Übergang zwi-

schen Substrat und Metallschicht vollzieht sich bei glatten Oberflächen innerhalb einiger weniger Atomlagen (Monoschicht/Monoschicht-Übergang) [Hae87], was generell eine äußerst geringe Haftfestigkeit der Schichten auf dem Substrat zur Folge hat.

2.3 Mikrostruktur und Morphologie

Die Mikrostruktur einer dünnen, zusammenhängenden Schicht ist, wie bereits angesprochen, stark abhängig von der Kinetik des Wachstumsprozesses und somit von den Substratparametern Temperatur, Rauheit und Reinheit. Glatte Oberflächen führen generell zur Ausbildung einer gleichmäßigen feinkörnigen Mikrostruktur. Raue Oberflächen besitzen aufgrund der Vielzahl von Defekten bevorzugte Adsorptions-, Nukleations- und Wachstumsstellen, deren Auftreten die so genannten Abschattungseffekte zur Folge hat. Diese sind verantwortlich für eine ungleichmäßige Bedeckung des Substrats und somit für die Ausbildung ungeordneter und poröser Schichtstrukturen. Mögliche Abschattungseffekte können bei hinreichend hoher Oberflächenbeweglichkeit, also hoher Substrattemperatur ausgeglichen werden, sind aber bei kryogenen Temperaturen entscheidend für die sich ausbildende Schichtstruktur.

Da die Aktivierungsenergie der Oberflächen-, Korngrenzen- sowie der Volumendiffusion für viele reine Metalle direkt proportional zu ihrer Schmelztemperatur T_M ist, wurde eine auf den Schmelzpunkt des jeweiligen Elements bezogene relative Temperaturskala T_D/T_M , mit T_D der Temperatur des Substrats während der Beschichtung (Depositionstemperatur), eingeführt. Von den Effekten Abschattung, Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion dominiert meist nur einer in einem bestimmten Bereich von T_D/T_M und prägt somit den Typ der entstehenden Mikrostruktur.

Die Struktur und Morphologie dünner aufgedampfter Metallschichten wurde ausführlich von GROVENOR, HENTZELL und SMITH [Gro84] anhand von TEM (Transmission Electron Microscopy)-Analysen untersucht. Ihr Modell beruht auf einer Erweiterung des Strukturzonenmodells von Movchan und Demchishin [Mov69], deren Resultate das so genannte Dreizonenmodell motivierten. Dieses wurde später von Thornton [Tho74,Tho77] auf gesputterte Metallschichten und ein Vierzonenmodell erweitert. Thornton berücksichtigte dabei zusätzlich den Einfluss des Prozessgasdrucks auf die entstehende Mikrostruktur. Zum anderen wurde eine Übergangs-(Transition) Zone T eingefügt. Diese ist bei Metallen und einphasigen Legierungen nicht deutlich ausgeprägt, wohl aber bei Schichten aus refraktären Verbindungen mehrphasiger Legierungen, die durch Aufdampfen im Hochvakuum oder in Gegenwart von inerten oder reaktiven Gasen durch Sputtern oder Ionenplattieren hergestellt werden. Im Übrigen stimmen alle Zonen der beiden Modelle in ihren Merkmalen überein [Hae87]. Das Mikrostrukturmodell von GROVENOR, HENTZELL und SMITH besteht wie das Modell von Thornton ebenfalls aus vier Strukturzonen.

Für Depositionstemperaturen von $T_D/T_M \leq 0,15$ (Zone 1), das heißt für Bismut bei $T_D \leq 82$ K, und für Gold bei $T_D \leq 200$ K, besitzen die Adatome nur eine relativ geringe Oberflächenbeweglichkeit, die nicht ausreichen sollte, um Abschattungen auszugleichen. Es entstehen daher in den meisten Fällen stängelförmige Kristallite mit kuppenförmigen Enden (dendritische Struktur). Die Gefügestruktur in der Zone 1 ist porös und enthält in Schichtwachstumsrichtung Hohlräume zwischen den einzelnen Kristalliten. Die Dichte der Schichten ist daher deutlich geringer als die eines aus gleichem Material bestehenden Festkörpers. Von allen Strukturzonen ist diese die am geringsten erforschte.

Berechnungen der kritischen Keimgröße und der Diffusionslänge zeigen, dass in diesem Temperaturbereich bereits ein Atom als stabiler Keim angesehen werden kann und die Atome nicht in der Lage sind, mehr als eine atomare Distanz auf der Oberfläche zu überwinden [Pau02]. Es wird davon ausgegangen, dass die Atome aus der Gasphase direkt an ihrer Auftreffposition auf dem Substrat kondensieren ($S = 1$), was eigentlich zur Ausbildung einer amorphen Schichtstruktur führen sollte. In diesem Zusammenhang muss allerdings erwähnt werden, dass es durchaus eine Reihe von Experimenten gibt, die deutlich belegen, dass auch bei Substrattemperaturen unterhalb von $T_D/T_M \approx 0,15$ K eine gewisse Mobilität der Adatome existiert [Krü91]. Experimentelle Befunde zeigen, wie bereits erwähnt wurde, dass abhängig von der Schichtdicke und der Wahl des Substrats zumeist keine amorphe, sondern eine nanokristalline Mikrostruktur ausgebildet wird. Die einzelnen Kristallite besitzen dabei einen mit der Temperatur zunehmenden Durchmesser zwischen 5 nm bis etwa 20 nm. Die Struktur und Morphologie der in diesem Temperaturbereich hergestellten Schichten ist bis heute allerdings kaum erforscht.

In der Übergangs Zone T bei $0,15 < T_D/T_M \leq 0,3$ kann die Mikrostruktur als Übergangszustand zwischen der nanokristallinen Struktur der Zone 1 und der kolumnaren Struktur der Zone 2 ($0,3 < T_D/T_M \leq 0,5$) verstanden werden. Diese Zone wird bestimmt durch das Einsetzen der Oberflächendiffusion der Adatome, die somit energetisch günstigere Positionen auf dem Substrat einnehmen können, bevor sie mit weiterem Schichtmaterial bedeckt werden. Ferner ist zu erwarten, dass in diesem Temperaturbereich die Diffusion der Schichtatome entlang der Korngrenzen und somit das Kornwachstum und Rekristallisationsprozesse an Bedeutung gewinnen. In der Zone 2 wird das Schichtwachstum im Wesentlichen durch das Einsetzen der Korngrenzendiffusion bestimmt. In dieser Strukturzone bilden sich kolumnare Strukturen aus, deren Säulendurchmesser mit der Substrattemperatur anwächst. Dies wiederum hat ein entsprechendes Absinken der Porösität der Schicht zur Folge.

Im Bereich der Schmelztemperatur des entsprechenden Schichtmaterials beginnt die Zone 3 ($0,5 < T_S/T_M$). In diesem Temperaturbereich wird das Schichtwachstum

durch Volumendiffusionsprozesse dominiert, was in der Regel zur Ausbildung einer dichten, homogenen Schichtstruktur sowie zu atomar glatten Oberflächen [Sch93] führt. Die mittlere laterale Größe der Kristallite liegt in diesem Temperaturbereich mindestens in der Größenordnung der Schichtdicke, ist aber zumeist deutlich größer [Mov69, Gro84].

2.4 Spezifischer elektrischer Widerstand

Die elektrischen und elektronischen Eigenschaften dünner Metallschichten können sich aufgrund unterschiedlichster Phänomene mitunter wesentlich von denen des korrespondierenden Festkörpers unterscheiden. Die Ursache für dieses Verhalten liegt sowohl in der charakteristischen Mikrostruktur als auch dem zweidimensionalen Charakter der Schichten begründet. Im Folgenden wird deren Einfluss auf den elektrischen Widerstand kurz diskutiert. Die getroffenen Aussagen gelten dabei streng genommen nur für zusammenhängende Schichten, deren elektronische Struktur nicht durch eine übermäßig hohe Konzentration an Gitterfehlern und infolgedessen ein zu stark verändertes Phononenspektrum beeinträchtigt wird.

2.4.1 Elektrischer Widerstand des Festkörpers

Als Basis für die Diskussion des Leitfähigkeitsverhaltens dünner Schichten werden zunächst einige wesentliche Grundlagen zum Festkörperwiderstand beschrieben. Der spezifische elektrische Widerstand eines metallischen Festkörpers wird durch die Streuung der Leitungselektronen an thermisch angeregten Gitterphononen, statischen Kristallbaufehlern (Fehlstellen, Versetzungen, Verunreinigungen usw.), an Korngrenzen, sowie durch Elektron-Elektron-Streuprozesse hervorgerufen [Tan96,Kit02, Ash07,Kop07].

Unter der Annahme, dass infolge des Pauli-Prinzips nur Elektronen in der Nähe der FERMI-Energie E_F für den Stromtransport verantwortlich sind, gilt für den spezifischen elektrischen Widerstand $\rho_0(T)$, bzw. seine reziproke Größe, der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma_0(T)$, folgender Zusammenhang:

$$\rho_0(T) = \frac{1}{\sigma_0(T)} = \frac{m^*}{n \cdot e \cdot \tau(E_F)} , \quad (2.5)$$

mit m^* der effektiven Elektronenmasse, n der Ladungsträgerdichte, e der Elementarladung und $\tau(E_F)$ der mittleren Stoßzeit (Relaxationszeit) der Leitungselektronen, die sich mit der FERMI-Geschwindigkeit v_F durch den Festkörper bewegen. Zwischen zwei Streuprozessen legen sie die mittlere freie Weglänge $\Lambda_0(E_F)$ zurück, die sich wie folgt berechnen lässt:

$$(2.6) \quad \Lambda_0(E_F) = \tau(E_F) \cdot v_F \quad .$$

Mit typischen Relaxationszeiten von einigen 10^{-14} s und FERMI-Geschwindigkeiten in der Größenordnung von einigen 10^6 m/s ergeben sich für die meisten Metalle bei einer Temperatur von 300 K mittlere freie Weglängen von einigen zehn nm (z.B. für Gold $\Lambda_0 = 41$ nm [Kop07] und für Bismut $\Lambda_0 = 100$ nm [Cro02]). Im Modell des freien Elektronengases ist das Produkt aus Λ_0 und ρ_0 eine Materialkonstante, die im Wesentlichen der Ladungsträgerdichte des jeweiligen Materials entspricht. Es gilt:

$$(2.7) \quad \rho_0 \cdot \Lambda_0 = \hbar^{-2} \cdot (3\pi^2)^{1/3} \cdot n^{-2/3}$$

mit \hbar , dem PLANCK'schen Wirkungsquantum. Somit ist es prinzipiell möglich, bei bekannter Elektronendichte und bekanntem spezifischen Widerstand eines Materials die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen zu bestimmen. Die Ladungsträgerdichte der Metalle ist weitestgehend temperaturabhängig und besitzt typischerweise Werte zwischen $10^{22} \text{ cm}^{-3} \leq n \leq 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ [Ash07]. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes lässt sich gemäß Gleichung 2.5 somit nur durch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$ bzw. der mittleren freien Weglänge Λ_0 erklären. Anders ist dieser Sachverhalt bei den Halbmetallen Arsen, Antimon und Bismut. Diese besitzen aufgrund der geringen Überlappung von Valenz- und Leitungsband generell eine äußerst geringe und temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration. Für Bismut beträgt diese bei Raumtemperatur etwa $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [Ash07] und ist somit um einen Faktor 10^5 kleiner als die typischer Metalle.

Unter der Annahme, dass sich die einzelnen Elektronen-Streuprozesse in ihrer Wirkungsweise gegenseitig nicht beeinflussen, kann jedem eine eigene mittlere Stoßzeit bzw. freie Weglänge und somit ein individueller Widerstandsbeitrag zugeschrieben werden (MATTHIESSEN'sche Regel). Der spezifische elektrische Widerstand $\rho_0(T)$ kann infolgedessen als Summe aller Einzelbeiträge wie folgt geschrieben werden:

$$(2.8) \quad \rho_0(T) = \rho_{\text{Phonon}}(T) + \rho_{\text{Rest}} + \rho_{\text{Elektron}} \quad .$$

Abgesehen von sehr niedrigen Temperaturen und für nicht allzu verunreinigte Materialien dominiert im Allgemeinen die temperaturabhängige Elektron-Phonon-Wechselwirkung $\rho_{\text{Phonon}}(T)$, also die Streuung der Leitungselektronen an den thermisch aktivierten Gitterschwingungen der Atome. Die durch den Streuprozess bewirkten Übergänge zwischen den Elektronenzuständen zerfallen nach Peierls [Pei32] in zwei unterschiedliche Klassen, die Normal- und Umklapp-Prozesse [Pfe59, Bro66, Kit02]. Bei Normalprozessen sind nur die langwelligen Gitterschwingungen mit entsprechend kleiner Phononenenergie beteiligt, und die Elektronen erfahren nur eine geringe Änderung ihres Wellenzahlvektors; es liegt Kleinwinkelstreuung vor. Diese Streupro-

zesse dominieren das Temperaturverhalten des elektrischen Widerstands für sehr niedrige Temperaturen, weit unterhalb der DEBYE-Temperatur T_{Deb} des entsprechenden Materials (für Gold: $T_{\text{Deb}} = 165 \text{ K}$ und für Bismut: $T_{\text{Deb}} = 119 \text{ K}$ [Kit02]).

Für den Fall das $T \ll T_{\text{Deb}}$ gilt $\rho_{\text{Phonon}}(T) \sim T^5$. Mit steigender Temperatur nimmt die Wahrscheinlichkeit für Umklapp-Prozesse immer weiter zu, was eine veränderte Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zur Folge hat. Im Temperaturbereich weit oberhalb der DEBYE-Temperatur $T \gg T_{\text{Deb}}$ gilt: $\rho_{\text{Phonon}}(T) \sim T$. Umklapp-Prozesse sind eine direkte Folge der Periodizität der Frequenzen der Gitterschwingungen im reziproken Gitter, die Gitterschwingungen niedriger Energie auch dann ermöglicht, wenn der Ausbreitungsvektor in der Umgebung eines Gitterpunktes endet [Bro66]. Solche Stöße sind generell starke Streuvorgänge, da der Streuwinkel nahe bei 2π liegen kann und ein einziger Stoß ein Elektron praktisch in seinen Grundzustand zurückführt.

Der durch die Streuung der Leitungselektronen an Korngrenzen ρ_{Korn} und Kristallbaufehlern ρ_{Fehler} hervorgerufene Anteil des elektrischen Gesamtwiderstands ist von der Temperatur praktisch unabhängig. Bei sehr tiefen Temperaturen tritt er aufgrund des verschwindenden Anteils der Phononenstreuung, allein in Erscheinung und wird deshalb auch als spezifischer Restwiderstand ρ_{Rest} bezeichnet:

$$\rho_{\text{Rest}} = \rho_{\text{Korn}} + \rho_{\text{Fehler}} \quad (2.9)$$

Der Restwiderstand eines Metalls ist ein empfindlicher Indikator für den Reinheitsgrad und die strukturelle Ordnung eines Metalls. Für sehr reine Materialien kann das Verhältnis von Restwiderstand und spezifischem Widerstand bei Raumtemperatur $\rho_{\text{Rest}}/\rho_0$ Werte von weniger als 10^{-6} aufweisen [Kop07]. Der Restwiderstand von Einkristallen ist kleiner als der von polykristallinem Material des gleichen Elements, da bei letzteren Korngrenzen als zusätzliche Gitterfehler vorliegen. Durch Messungen von ρ_{Rest} lassen sich somit Defektkonzentrationen bestimmen und Ausheilprozesse quantitativ verfolgen.

Der Widerstandsbeitrag der Elektron-Elektron-Streuung ρ_{Elektron} kann für Festkörper aufgrund seines äußerst geringen Wechselwirkungsquerschnitts zumeist vernachlässigt werden [Ash07]. Zwei Gründe sind hierfür verantwortlich: Zum einen verhindert das PAULI-Prinzip, dass Elektronen in besetzte Zustände unterhalb des FERMI-Energieniveaus streuen, zum anderen wird die (langreichweitige) COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Elektronen im Metall äußerst effektiv abgeschirmt. Die mittlere freie Weglänge für einen Elektron-Elektron Stoß beträgt bei Raumtemperatur etwa $1 \mu\text{m}$ und ist somit um mindestens einen Faktor 10 größer als die für Elektron-Phonon Stöße [Kit02]. Nur bei extrem tiefen Temperaturen, bei der die

Wahrscheinlichkeit für einen Elektron-Phonon-Wechselwirkungsprozess aufgrund der stark eingeschränkten thermischen Bewegung der Atome vernachlässigt werden kann, sowie bei Materialien mit hoher struktureller Unordnung besitzen sie einen signifikanten Anteil am Gesamtwiderstand.

2.4.2 Elektrischer Widerstand dünner Schichten

Der spezifische elektrische Widerstand einer dünnen zusammenhängenden Metallschicht ρ_{Schicht} weist im Vergleich zu dem des korrespondierenden Festkörpers gleicher Struktur und Zusammensetzung ρ_0 in der Regel einen wesentlich höheren Wert auf. Für dieses Verhalten sind mehrere Faktoren ausschlaggebend. Zum einen besitzen dünne Schichten, abhängig von ihren Herstellungsbedingungen eine im Vergleich zum Festkörper deutlich erhöhte Fehlstellenkonzentration (wie arteigene Atome auf Zwischengitterplätzen, Leerstellen, Restgasatome, die bei der Herstellung eingebaut werden usw.), zum anderen kommt deren spezielle Morphologie und Mikrostruktur zum Tragen.

Der elektrische Widerstand ρ_{Schicht} einer metallisch leitenden Schicht lässt sich unter der Voraussetzung, dass die MATTHIESSEN'sche Regel als gültig angenommen werden kann, wie folgt schreiben [Wis07]:

$$(2.10) \quad \rho_{\text{Schicht}}(T) = \rho_0(T) + \rho_{\text{Dicke}} + \rho_{\text{Korn}} + \rho_{\text{Oberfläche}} ,$$

mit dem Beitrag der Grenzflächenstreuung

$$(2.11) \quad \rho_{\text{Dicke}} = \rho_0 \frac{C}{d} ,$$

dem Beitrag der Streuung an Oberflächenrauheiten

$$(2.12) \quad \rho_{\text{Oberfläche}} = \rho_0 \frac{C \cdot B^2}{d^3} ,$$

dem Beitrag der Korngrenzenstreuung

$$(2.13) \quad \rho_{\text{Korn}} = \rho_0 \frac{K}{D} .$$

Hierbei sind d die Schichtdicke, D die mittlere laterale Größe der Kristallite, ρ_0 der Widerstand des Materials in seiner Festkörperphase, C und K sind zur mittleren freien Weglänge Λ_0 der Leitungselektronen proportionale Streukonstanten, und B ist ein Maß für die Rauheit der Schichtoberfläche [Fin86]. Der durch die Zweidimensionalität einer dünnen Schicht hervorgerufene Widerstandsbeitrag ρ_{Dicke} lässt sich nach FUCHS [Fuc38] und SONDHEIMER [Son52] im Wesentlichen auf die Streuung der Lei-

tungselektronen an den beiden äußeren Grenzflächen der Schicht (vakuumseitig und substratseitig) zurückführen (siehe Abbildung 2.4). Er trägt messbar zum Gesamtwiderstand bei, wenn die Dicke d der Schichten kleiner ist als die mittlere freien Weglänge Λ_0 der Leitungselektronen des korrespondierenden Festkörpers (klassischer Size-Effekt). Nach der FUCHS-SONDHEIMER-Theorie wird ρ_{Dicke} im Wesentlichen durch einen phänomenologischen Spiegelungsparameter p beschrieben, der den Anteil der Elektronen angibt, die bei der Streuung ihre Geschwindigkeitskomponente parallel zur Feldrichtung bzw. den beiden Grenzflächen unverändert beibehalten (spiegelnde Reflexion) und somit nicht zum elektrischen Widerstand beitragen.

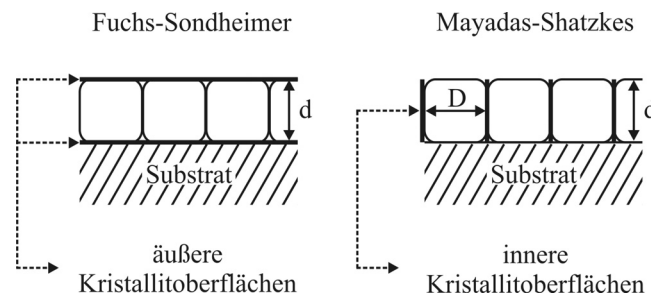


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der äußeren und inneren Kristallitoberflächen, entsprechend den Berechnungsmodellen für den elektrischen Widerstand dünner Schichten von FUCHS und SONDHEIMER (klassischer Size-Effekt) sowie MAYADAS und SHATZKES.

Einfluss auf den Schichtwiderstand hat somit nur der Anteil $(1-p)$ der diffus an den Grenzflächen reflektierten Leitungselektronen. Für einen hinreichend großen Anteil spiegelnd gestreuter Leitungselektronen ($0,5 \leq p \leq 1$) [Cha73] kann die Streukonstante C in guter Näherung wie folgt geschrieben werden:

$$C = \frac{3}{8} \cdot (1-p) \cdot \Lambda_0 . \quad (2.14)$$

Der Widerstandsbeitrag $\rho_{\text{Oberfläche}}$ berücksichtigt zusätzlich die Tatsache, dass die Oberfläche einer dünnen Schicht in der Regel nicht ideal glatt ist (wie in der FUCHS-SONDHEIMER-Theorie gefordert) sondern eine gewisse Rauheit aufweist. Diese kann sowohl durch die speziellen Mikrostruktur der Schichten hervorgerufen werden oder aber durch auf der Oberfläche adsorbierte Restgasatome. Experimentell Befunde belegen, dass mit zunehmender Oberflächenrauheit auch der Anteil der diffus an den beiden äußeren Grenzflächen einer Schicht reflektierten Leitungselektronen [Wis07] ansteigt und somit auch der spezifische elektrische Schichtwiderstand.

Die Berechnung des Widerstandsbeitrages ρ_{Korn} , der durch die Streuung der Leitungselektronen an den inneren Grenzflächen der Kristallite hervorgerufen wird, geht auf MAYADAS und SHATZKES [May70] zurück. Oberflächenstreuungseffekte wurden bei

der Berechnung der Streukonstante K vollständig vernachlässigt. Vielmehr ist in diesem Fall nur die Korngrenzendichte und somit die mittlere laterale Größe der einzelnen Kristallite D von Bedeutung. Die Schichtdicke geht allerdings in ρ_{Korn} indirekt über eine Korrelation mit der Kristallitgröße mit ein, denn in vielen Fällen gilt: $D \sim d$ [Sam83, Vri87]. Für die Streukonstante K ergibt sich:

$$(2.15) \quad K = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{\eta}{1-\eta} \right) \cdot \Lambda_0 ,$$

mit η , dem zu p korrespondierenden Anteil der spiegelnd an einer Korngrenze reflektierten Leitungselektronen. Der Faktor $(1-\eta)$ beschreibt somit den Anteil der Leitungselektronen, die ungestört von einem Kristallit in einen benachbarten übergehen können und somit nicht zum Gesamtwiderstand beitragen.

2.4.3 Widerstandsverhalten beim Tempern

Das Ausheizen (Tempern) einer dünnen, metallisch leitfähigen Schicht auf Temperaturen oberhalb ihrer Depositionstemperatur T_D , führt generell zur Aktivierung von Ordnungs- und Ausheilvorgängen im Schichtvolumen und der Oberfläche, die bis zum Erreichen der so genannten Ausheiltemperatur T_A eine irreversible Reduktion des elektrischen Widerstandes zur Folge haben. Experimentelle Untersuchungen [Suh42, Mön62, Sch87, Mar06] haben gezeigt, dass sich während eines Tempervorgangs sowohl die laterale Größe der Kristallite als auch die Oberflächenrauheit und die Fehlstellenkonzentration im Schichtvolumen verändern. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes einer dünnen, metallisch leitenden Schicht als Funktion der Temperatur.

Punkt A gibt hierbei den Wert des Widerstandes direkt nach dem Beschichtungsprozess an. Je höher die Aufdampfrate gewählt wird, desto größer ist die anschließende spontane Widerstandsabnahme ($A \rightarrow B$), die auf die bei der Depositionstemperatur T_D ablaufenden Diffusionsprozesse zurückzuführen ist. Wird die Schicht nach dem Aufdampfen abgekühlt, so sinkt ihr Widerstand infolge der Elektron-Phonon-Streuung linear mit der Temperatur ($B \leftrightarrow C$) bis zum Erreichen ihres Restwiderstandes ρ_{Rest} (bei $T \approx 0$ K).

Eine Temperaturerhöhung über den Punkt B hinaus hat infolge der Ordnungs- und Ausheilvorgängen eine irreversible Reduktion des elektrischen Widerstandes zur Folge (irreversibler Zweig der Temperkurve, $B \rightarrow F$). Wird der Tempervorgang vor dem Erreichen der Ausheiltemperatur unterbrochen, so ändert sich der Widerstand wiederum reversibel mit der Temperatur ($D \leftrightarrow E$). Nach dem Durchlaufen der Ausheiltemperatur (Punkt F) ist der Temperprozess der Schicht abgeschlossen.

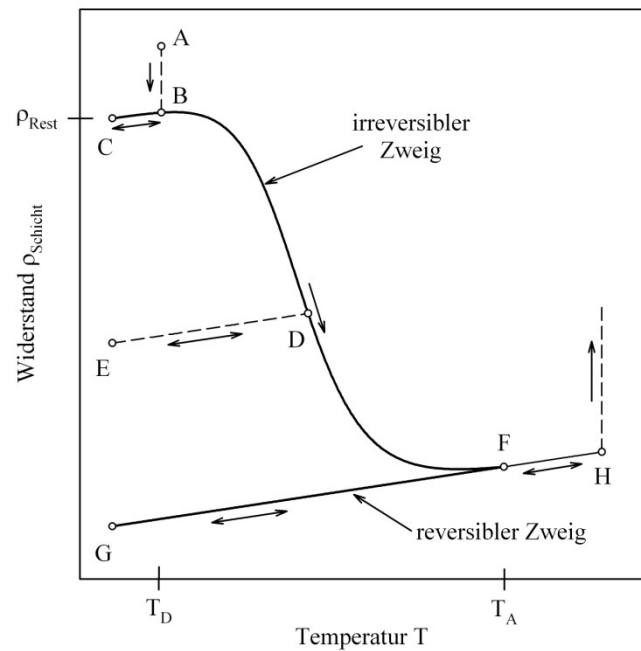


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstandes einer dünnen, metallisch leitfähigen Schicht beim isochronen Ausheizen (Tempern).

Eine Temperaturerhöhung über T_A hinaus kann nun zu einem spontanen, irreversiblen Widerstandsanstieg [Hub74] und einem vollständigen Abreißen der elektrischen Leitfähigkeit [Sch89,Hec91] in Folge der Zerstörung der kontinuierlichen Schichtstruktur führen (Punkt H).

Wird die Schicht nach dem Erreichen der Ausheiltemperatur abgekühlt ($E \leftrightarrow G$), so verringert sich ihr Widerstand linear und reversibel mit der Temperatur (reversibler Zweig der Temperkurve). Obwohl das Phononenspektrum durch Gitterfehler beeinflusst wird, sind die einzelnen Zweige $B \leftrightarrow C$, $D \leftrightarrow E$ und $F \leftrightarrow G$ in den meisten Fällen parallel. Eine Abweichung von diesem Verhalten lässt auf eine hohe strukturelle Unordnung mit einer Vielzahl von Fehlstellen und Korngrenzen schließen, welche das Phononenspektrum messbar verändern. In solchen Fällen ist die Gültigkeit der MATTHIESSEN'sche Regel prinzipiell in Frage zu stellen. Über die Auswertung einer Temperkurve lassen sich in der Regel Aussagen über die Art der beim Tempern ablaufenden Ausheilprozesse treffen [Sch89,Hec94,Mar03,Mar06].

3 Verwendete Untersuchungsmethoden

3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) basiert auf der experimentellen Bestimmung des linearen Absorptionskoeffizienten im Energiebereich der elementspezifischen Absorptionskanten einer Atomsorte des zu untersuchenden Materials. Prinzipiell lassen sich alle Elemente innerhalb einer Substanz, unabhängig von deren Aggregatzustand und der physikalischen und chemischen Umgebung der Probe für die Spektroskopie verwenden. Besonders gewinnbringend wird die XAS bei der Charakterisierung der lokalen geometrischen Ordnung nanokristalliner oder amorpher Festkörper sowie kleiner Cluster eingesetzt, da für die Spektroskopie generell keine Fernordnung der Atome erforderlich ist. Die XAS ist somit komplementär zu den gängigen Beugungsverfahren wie der Röntgendiffraktometrie XRD (X-Ray Diffraction) und Neutronenbeugung, die eine langreichweitige Ordnung der Atome voraussetzen und somit auf zumindest polykristalline oder teilkristalline Materialien beschränkt sind.

Untersuchungsgegenstand der XAS sind die direkt vor und in weiten Bereichen oberhalb der Absorptionskanten auftretenden charakteristischen Oszillationen des Absorptionskoeffizienten, die als Röntgenfeinstruktur XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) bezeichnet werden. Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden diese charakteristischen Modulationen des Absorptionskoeffizienten beobachtet [Bro13, Fri20]. Allerdings gelang erst in den 1970er Jahren durch SAYERS, STERN und LYTLE eine zufriedenstellende theoretische Beschreibung dieses physikalischen Phänomens [Say71, Ste73, Ste75], welche die Grundlage für die heutigen theoretischen Modelle der Röntgenabsorptionsspektroskopie bildet. Ein Röntgenabsorptionsspektrum teilt sich dabei grob in zwei Bereiche auf: Die XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), die sich bis etwa 40 eV oberhalb der Absorptionskante erstreckt, und die daran anschließende EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Obwohl beide Bereiche im Wesentlichen denselben physikalischen Ursprung besitzen, ist die Unterteilung essentiell für die Interpretation der Messdaten. Die XANES, die im Bereich der weichen Röntgenstrahlung auch synonym als NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) bezeichnet wird, ist stark abhängig vom Valenzzustand

und der chemischen Umgebung des Absorberatoms. Die EXAFS enthält dagegen detaillierte Informationen über die lokale geometrische Nahordnung wie die Anzahl, Distanz und Art der das Absorberatom umgebenden Nachbaratome. Die XAS bietet somit einen praktischen und experimentell gut zugänglichen Weg, sowohl den chemischen Zustand als auch die lokale atomare Nahordnung der Atome eines Festkörpers elementselektiv zu bestimmen. Für eine ausführliche Darstellung zur Röntgenabsorptionsspektroskopie sei auf folgende Literatur [Teo81,Teo86,Kon88,Reh00] verwiesen.

Grundvoraussetzung für die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist die Verfügbarkeit einer Röntgenquelle mit einem breiten kontinuierlichen Strahlungsspektrum und hohem Photonenfluss, da für die Aufnahme eines Spektrums unter Umständen ein Energiebereich von mehreren keV überstrichen werden muss und die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der Röntgenquanten innerhalb eines Materials generell sehr gering ist. In der Praxis werden daher nahezu ausschließlich Synchrotronstrahlungsquellen mit ihrem charakteristischen Strahlungsspektrum verwendet.

3.1.1 Synchrotronstrahlung

Werden geladene Elementarteilchen auf relativistische Energien beschleunigt, so wird von diesen nach den Grundgesetzen der Elektrodynamik elektromagnetische Strahlung emittiert, die allgemein als Synchrotronstrahlung bezeichnet wird [Kri83, Bro91,Wil96,Tho01]. Diese zeichnet sich generell durch eine hohe Intensität, einen hohen Grad an Kollimation, lineare Polarisierung in der Ringebene, zirkuläre Polarisierung ober- oder unterhalb der Ringebene und ein breites Spektrum aus, welches sich vom fernen Infrarot bis in den harten Röntgenbereich erstreckt. Ein Speicherring, der Synchrotronstrahlung erzeugt, wird dementsprechend als Synchrotronstrahlungsquelle bezeichnet.

In diesen Großgeräten bewegen sich die geladenen Teilchen - zumeist Elektronen oder Positronen - innerhalb eines evakuierten UHV-Systems auf einer im zeitlichen Mittel ortsfesten und geschlossenen Bahn mit Energien von typischerweise einigen GeV. Aufgrund ihrer hohen Energie bewegen sich die Teilchen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit, weshalb alle Betrachtungen relativistisch erfolgen müssen. Bei jedem Durchlauf werden die Elektronen oder Positronen durch mehrere Beschleunigungsstrecken geführt, in denen ihnen die abgestrahlte kinetische Energie durch hochfrequente elektrische Felder erneut zugeführt wird. Sie werden somit nicht kontinuierlich beschleunigt, sondern in Form von Teilchenpaketen (BUNCHES) bereits beschleunigt in den Speicherring injiziert und dort auf einer festen Energie gehalten. Ein Speicherring besteht dabei generell aus geraden Segmenten, in denen sich die Teilchen ohne Energieverlust bewegen oder beschleunigt werden - und Bogensegmenten, in denen sie durch Ablenkmagnete radial beschleunigt werden und infolge-

dessen Synchrotronstrahlung emittieren. Zusätzlich können in den geraden Abschnitten periodische Magnetstrukturen, so genannte Insertion Devices angebracht werden, die auch als Wiggler oder Undulatoren bezeichnet werden [Wil96].

Diese lenken Teilchen auf eine nahezu sinusförmige Bahn ab und erzeugen durch Überlagerungseffekte einen Strahlungskegel, der sehr viel intensiver ist als der Strahlungsfächer eines Ablenkmagneten. Die Emission der Synchrotronstrahlung erfolgt bei diesen Instrumenten parallel zur mittleren Bewegungsrichtung der Teilchen. Wiggler besitzen dabei große Magnetfelder und der maximale Ablenkwinkel der Elektronenbahn ist groß gegenüber dem natürlichen Öffnungswinkel der Synchrotronstrahlung. In diesem Fall erfolgt die Addition der Strahlung von verschiedenen Polen der Magnetstrukturen im Wesentlichen inkohärent. Das Strahlungsspektrum entspricht im Wesentlichen dem eines Ablenkmagneten, allerdings mit $2N$ -facher Intensität, wobei N der Anzahl der Magnetperioden entspricht.

Undulatoren weisen im Gegensatz dazu ein schwächeres Magnetfeld auf, so dass der Ablenkwinkel der Elektronenbahn klein gegenüber dem Öffnungswinkel der Strahlung ist. Die Addition der Strahlung von verschiedenen Polen erfolgt in diesem Fall kohärent, so dass die emittierte Strahlung im mitbewegten Bezugssystem der Teilchen quasi-monochromatisch ist. So treten neben der Grundwelle auch höhere harmonische Anteile im Strahlungsspektrum auf, die mit Hilfe des Monochromators später herausgefiltert werden müssen. Weitere Details zu Wigglern und Undulatoren finden sich in [Kri83, Bro91].

Der in einem Synchrotron gespeicherte Teilchenstrom nimmt mit der Zeit infolge verschiedener Wechselwirkungsprozesse annähernd exponentiell ab. Stöße der Positronen bzw. Elektronen mit Restgasatomen sowie die Touschek-Streuung, d.h. die Wechselwirkung der gespeicherten geladenen Teilchen untereinander, sind dabei die dominierenden Effekte. Um diese Abnahme zu kompensieren, müssen entweder zu diskreten Zeiten (HASYLAB, DELTA) oder quasikontinuierlich (top-up-injection) neue Teilchen in den Speicherring injiziert werden (z.B. an der SLS oder APS).

3.1.2 Prinzipieller Messaufbau

Der grundlegende experimentelle Aufbau eines Röntgenabsorptionsexperiments in Transmissionsgeometrie ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die von einer Synchrotronstrahlungsquelle über einen Ablenkmagneten, Wiggler oder Undulator emittierte Strahlung wird zunächst über verschiedene Spaltsysteme kollimiert, bevor ein Monochromator aus dem verfügbaren Strahlungsspektrum eine diskrete Wellenlänge bzw. ein schmales Wellenlängenband selektiert. Ein zweites Spaltsystem definiert im Anschluss daran die endgültige Strahlgröße und blendet Streustrahlung des

Monochromators aus. Ferner dient es zur Verbesserung der Energieauflösung, da der Röntgenstrahl in der Regel eine Energieverteilung in vertikaler Richtung aufweist. Die Intensität der monochromatischen Strahlung wird typischerweise über eine Ionisationskammer (K_1) gemessen, bevor sie die zu untersuchende Probe durchdringt und von dieser teilweise absorbiert wird. Die Intensität der transmittierten Strahlung wird ebenfalls mit einer Ionisationskammer (K_2) gemessen und mit der Primärintensität in Bezug gebracht, woraus sich das Röntgenabsorptionsspektrum der gemessenen Probe ergibt.

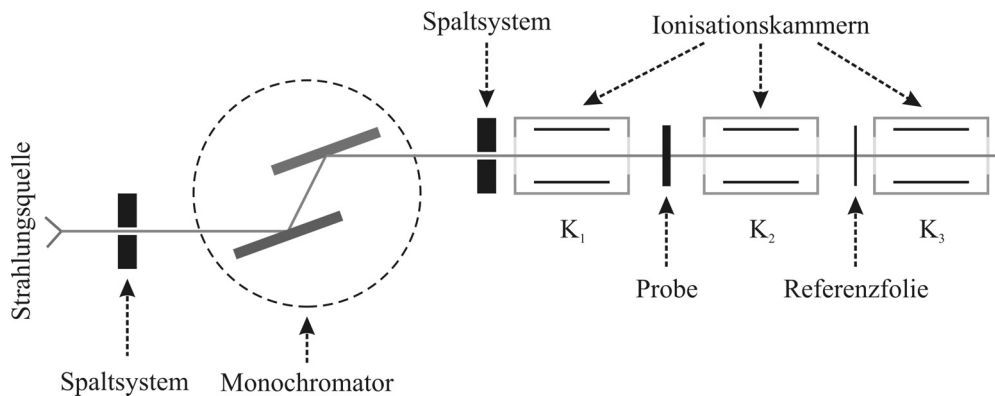


Abbildung 3.1: Der grundlegende experimentelle Aufbau eines Röntgenabsorptionsexperiments in Transmissionsgeometrie.

In den meisten Fällen wird die jetzt noch zur Verfügung stehende Reststrahlung ausgenutzt, um eine simultane Energiekalibrierung des aufgenommenen Spektrums zu ermöglichen. Hierzu wird zwischen der zweiten und einer dritten Ionisationskammer (K_3) eine dünne Referenzfolie bekannter Zusammensetzung angebracht, aus deren Absorptionsspektrum die Energieskala kalibrierbar ist.

3.1.3 Absorption von Röntgenstrahlung

Durchdringt monochromatische Röntgenstrahlung der Photonenenergie E ein Material der Dicke d mit dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$, so wird deren Primärintensität $I_0(E)$ gemäß dem LAMBERT-BEERSCHE-Gesetz in charakteristischer Weise abgeschwächt. Das Röntgenabsorptionsspektrum ergibt aus der Messung der transmittierten Intensität $I_1(E)$ gemäß:

$$\mu(E) \cdot d = \ln \left(\frac{I_0(E)}{I_1(E)} \right). \quad (3.1)$$

Ist der durchstrahlte Materiebereich nicht gleichförmig dick oder weist dieser einen Konzentrationsgradienten auf, so ist prinzipiell über das durchstrahlte Volumen zu integrieren, um aussagekräftige Ergebnisse erhalten zu können.

3.1.4 Wechselwirkungsmechanismen

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie beruht auf fünf elementaren Wechselwirkungsprozessen, die je nach Absorber und Photonenenergie mehr oder weniger stark zur Gesamtabschwächung der Primärintensität beitragen (siehe Abbildung 3.2). Dabei kann ein Photon entweder mit der Atomhülle oder dem Atomkern bzw. dessen COULOMB-Feld in Wechselwirkung treten, was zur vollständigen oder teilweisen Absorption der Photonenenergie und zur Streuung (Richtungsänderung) der Energiequanten führt. Bei einer Photonenwechselwirkung entstehen sowohl freie geladene Sekundärteilchen wie Elektronen (z.B. Photo- und AUGER-Elektronen) und Positronen als auch Sekundärstrahlung (z.B. Fluoreszenzstrahlung), die ihrerseits alle Energie an die sie umgebende Materie abgeben können.

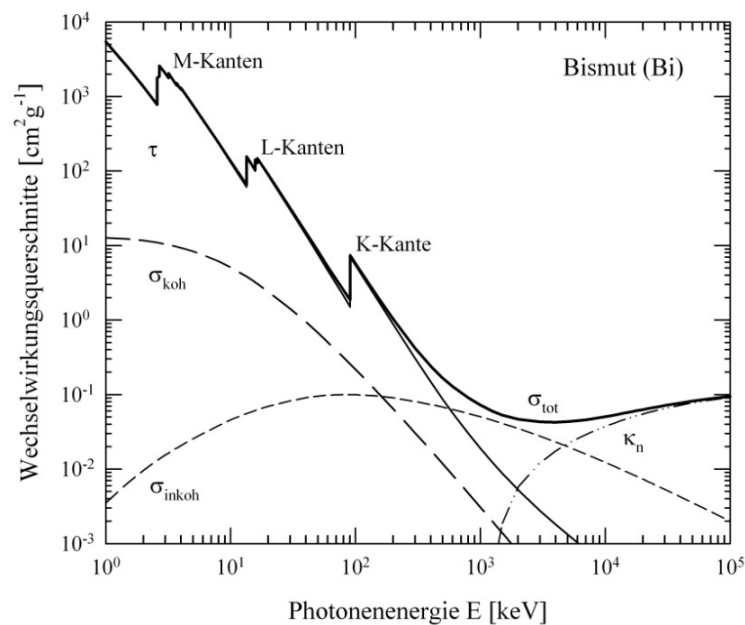


Abbildung 3.2: Die atomaren Wechselwirkungsquerschnitte für die Photoionisation τ , die kohärente σ_{koh} und inkohärente σ_{inkoh} Streuung und die Paarbildung κ_n als Funktion der Photonenenergie E für das Halbmetall Bismut (Bi) [NIS09].

Da Photonen im Gegensatz zu z.B. Elektronen keine elektrische Ladung tragen, ist die Wahrscheinlichkeit für einen Wechselwirkungsprozess beim Durchlaufen eines Mediums vergleichsweise gering. Insbesondere die hochenergetische Röntgen- und Gammastrahlung durchdringt selbst makroskopische Objekte nahezu ohne Abschwächung. Zudem wird der durchstrahlte Materiebereich nur unwesentlich durch die Strahlung beeinflusst, was eine zerstörungsfreie Untersuchung der meisten Proben ermöglicht. Als Maß für die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit eines Photons wird jedem der fünf möglichen Photonenprozesse ein partieller atomarer Wechselwirkungsquerschnitt zugeordnet, der sowohl von der Photonenenergie E als auch von

der Ordnungszahl Z des Absorberatoms abhängt. Die Summe aller Beiträge ergibt den totalen Wechselwirkungsquerschnitt σ_{tot} :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{koh}} + \sigma_{\text{inkoh}} + \tau + \kappa_n + (\kappa_e + \kappa_{\text{Ph}}). \quad (3.2)$$

Im für die Röntgenabsorptionsspektroskopie relevanten Energiebereich von etwa 100 eV bis etwa 50 keV weisen nur die Photoionisation τ , die klassische kohärente Streuung (THOMSON-Streuung, RAYLEIGH-Streuung) σ_{koh} , sowie die inkohärente Streuung (COMPTON-Streuung) σ_{inkoh} eine von Null verschiedene Wechselwirkungswahrscheinlichkeit auf (siehe Abbildung 3.2). Erst für Gammaquanten ab einer Energie von 1,022 MeV sind Wechselwirkungsprozesse mit den COULOMB-Feldern der Protonen, sowie denen der Hüllenelektronen (Paarbildung κ_n [Jen11] bzw. Triplettbildung κ_e) und die direkte Wechselwirkung der Quanten mit den Atomkernen bzw. deren Nukleonen (Kernphotoeffekt κ_{Ph} , so wie κ_e in Abbildung 3.2 nicht gezeigt) möglich. Der Wechselwirkungsquerschnitt setzt sich im Röntgenbereich daher nur aus einem Streukoeffizienten σ , der die elastische und inelastische Streuung der Photonen beschreibt, und dem Photoionisationskoeffizienten τ zusammen. Es gilt: $\sigma_{\text{tot}} = \sigma + \tau$. Der Beitrag der COMPTON-Streuung ist im Röntgenbereich für alle Materialien vernachlässigbar. Die THOMSON-Streuung, die beim Vorhandensein kristalliner Strukturen auch als Bragg-Streuung bezeichnet wird, ist für Reflexions- und Beugungsexperimente von zentraler Bedeutung und wird an entsprechender Stelle diskutiert. Ihr Wechselwirkungsquerschnitt ist allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner als der Photoionisationskoeffizienten und zeigt sich im Absorptionsspektrum nur als schwach mit der Photonenenergie variierender Untergrund, so dass $\sigma_{\text{tot}} = \tau$ generell als gültige Beziehung angenommen werden kann.

Die zum Wechselwirkungsquerschnitt korrespondierende makroskopische Größe ist der energie- und materialabhängige lineare Absorptionskoeffizient μ . Er berechnet sich durch die Multiplikation von τ mit der Teilchenzahldichte N der im Material enthaltenen Absorberatome [Kes67]:

$$\mu = N \cdot \tau = \sum_j \frac{N_A \cdot \rho_j}{M_j} \cdot \tau, \quad (3.3)$$

mit N_A , der AVOGADROKONSTANTE, ρ_j der Teilchendichte der Absorberatome und M_j , der molaren Masse. Summiert wird dabei über alle auftretenden Atomsorten j .

3.1.5 Röntgenabsorptionsspektren

Der lineare Absorptionskoeffizient zeigt sich in weiten Bereichen des Röntgenabsorptionsspektrums als stetig fallende, strukturlose Funktion der Photonenenergie. Für einelementige Materialien gilt dabei folgender Zusammenhang [Vic48]:

$$(3.4) \quad \mu \cong \frac{\rho \cdot Z^4}{A} \left(\frac{C}{E^3} - \frac{D}{E^4} \right),$$

C und D sind elementspezifische Parameter und A die relative Atommasse. Die starke Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten sowohl von der Ordnungszahl als auch von der Photonenenergie ist eine fundamentale Eigenschaft der Materie im Spektralbereich der Röntgenstrahlung. Sie ist die Grundlage für zahlreiche medizinische und technische Abbildungsverfahren, die auf der Absorption von Röntgenstrahlung beruhen, da sich die meisten Elemente des Periodensystems so deutlich in ihrer energieabhängigen Absorption unterscheiden, dass ein guter Kontrast zwischen ihnen möglich ist. Abweichung von obigem Verhalten treten immer dann auf, wenn die Energie der Röntgenphotonen die diskrete Bindungsenergie E_0 eines kernnahen Elektrons der Atomhülle überschreitet.

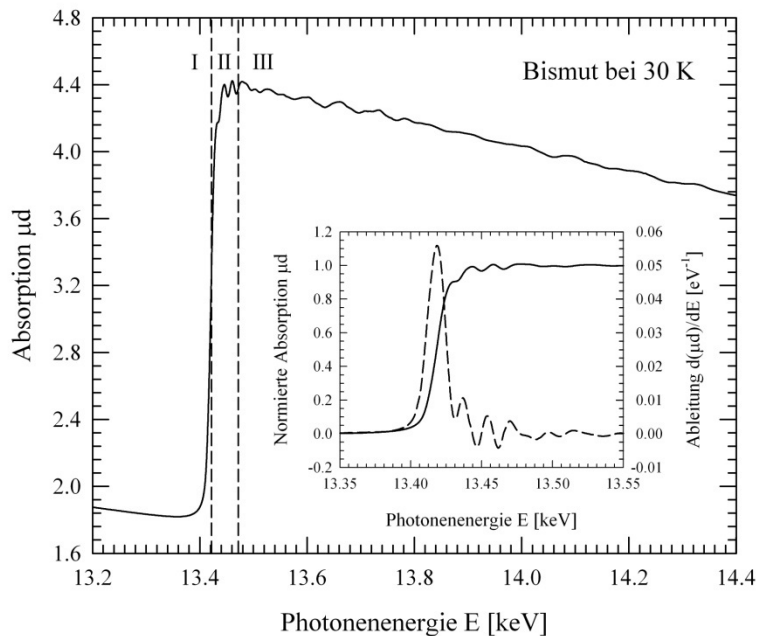


Abbildung 3.3: Röntgenabsorptionsspektrum der L_3 -Kante einer $20 \mu\text{m}$ dicken Bismut-Folie aufgenommen bei 30 K an der Beamline BW1 (HASYLAB). Eingezeichnet sind die drei charakteristischen Abschnitte eines typischen Absorptionsspektrums: I - der Vorkantenbereich, II - die Kante mit den kantennahen Strukturen (XANES) und III - kantenferner Bereich (EXAFS). Der Einschub zeigt das normierte Spektrum in unmittelbarer Umgebung der Absorptionskante ($E = 13419 \text{ K}$ [Tho01]) inklusive der ersten Ableitung (gestrichelte Kurve, geglättet und skaliert).

Je nach Höhe der Photonenenergie können Elektronen aus unterschiedlichen Zuständen durch die Absorption eines Photons in einen unbesetzten Kontinuumszustand angehoben werden, wodurch das Atom einfach ionisiert wird. Das Röntgenquant wird bei der Absorption vernichtet und das Elektron erhält dessen Energie abzüglich

der jeweiligen Bindungsenergie E_0 als kinetische Energie $E_{\text{kin}} = E - E_0 = h \cdot \nu - E_0$. Der überschüssige Impuls des Photons wird vom Atomkern aufgenommen (Impulserhaltung), der aufgrund seiner im Vergleich zum Elektron relativ hohen Masse selbst unbeeinflusst bleibt. Nach Überschreiten der Bindungsenergie wird ein neuer Absorptionskanal geöffnet und es tragen deutlich mehr Elektronen im durchstrahlten Materiebereich zur Absorption bei, was zu einem sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten, den so genannten Absorptionskanten führt (vgl. Abbildung 3.3).

Die energetische Lage dieser Kanten ist für jedes Element spezifisch, da die diskreten Energiezustände der gebundenen Elektronen nur durch die Kernpotentiale und somit die Ordnungszahlen der Atome festgelegt sind. Mit steigender Kernladung verschieben sich gleichartige Absorptionskanten aufgrund der stärkeren Bindung der Elektronen um den Faktor Z^2 zu höheren Energien. Die Benennung der Absorptionskanten erfolgt entsprechend der beteiligten Elektronen: Die 1s-Elektronen besitzen die höchste Bindungsenergie, und erzeugen die Absorption der K-Kante, gefolgt von den 2s-Elektronen (L_1 -Kante) und den $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ -Elektronen (L_2 - und L_3 -Kante). Da die Feinstrukturaufspaltung proportional zu Z^4 anwächst, kann sie bei schweren Elementen durchaus Werte von einigen keV erreichen, weshalb neben den K-Kanten auch die drei L-Kanten für Röntgenabsorptionsspektroskopie verwendet werden können. Schon die fünf möglichen M-Kanten liegen mit Ausnahme der M_1 -Kante für eine vollständige EXAFS-Analyse der Spektren selbst für schwere Elemente zu dicht aufeinander.

Die Absorption eines Röntgenquants hinterlässt einen unbesetzten Zustand innerhalb des Absorberatoms, der aus energetischen Gründen innerhalb weniger Femtosekunden durch ein Elektron aus einem höheren Energiezustand aufgefüllt wird. Das Elektron emittiert die entsprechende Energiedifferenz in Form eines Photons, was die so genannte Fluoreszenzstrahlung erzeugt. Dieser Prozess ist die Quelle der von einer Röntgenröhre emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung, auch wenn in diesem Fall hochenergetische Elektronen für die Erzeugung eines kernnahen unbesetzten Zustands verantwortlich sind. Neben der Erzeugung der Fluoreszenzstrahlung führt die Absorption eines Röntgenphotons auch indirekt zur Emission so genannter AUGER-Elektronen.

Beim AUGER-EFFEKT wird die Energiedifferenz des in den unbesetzten kernnahen Zustand übergehenden Elektrons durch elektromagnetische Wechselwirkung direkt auf ein anderes Hüllenelektron übertragen. Ist dessen Bindungsenergie kleiner als die zur Verfügung stehende Differenzenergie, so kann das Elektron das Atom verlassen, das heißt, es tritt Autoionisation auf. Die kinetische Energie des AUGER-Elektrons gibt an, aus welchem Zustand das Elektron ionisiert wurde, und ist somit für jedes Element charakteristisch. Die Emission von Fluoreszenzstrahlung und AUGER-Elek-

tronen sind konkurrierende Prozesse. Für leichte Elemente und niedrige Photonenenergien überwiegt der AUGER-Prozess, für schwere Elemente und hohe Photonenenergien ab etwa $E > 5$ keV überwiegt die Fluoreszenzausbeute.

Sowohl die Fluoreszenz-Photonen als auch die AUGER-Elektronen sind in der Lage, eine bestrahlte Probe zu verlassen, und können daher mit entsprechenden Detektoren erfasst werden. Aufgrund der starken Wechselwirkung der AUGER-Elektronen mit Materie sind zu deren Messung allerdings extrem gute Vakuumbedingung von etwa 10^{-10} mbar erforderlich, zudem ist die Tiefe, aus der sie ein Material verlassen können, stark begrenzt. Beide Prozesse können zur Bestimmung des linearen Absorptionskoeffizienten herangezogen werden und liefern ähnliche Aussagen wie die Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Aus energetischer Sicht muss bei der Photoionisation das Photon die Energie E_i eines gebundenen Elektrons im Anfangszustand $\langle \Psi_i |$ besitzen, damit dieses in einen freien Endzustand $|\Psi_f\rangle$ der Energie E_f überführt werden kann. Allerdings sind nicht alle nach der Energiebilanz $h \cdot \nu = E_0 = E_f - E_i$ möglichen Übergänge auch tatsächlich erlaubt, denn neben der Energieerhaltung spielen auch die Erhaltung des Drehimpulses und bestimmte Symmetrieprinzipien eine entscheidende Rolle.

Die Absorption eines Photons durch ein Elektron der Atomhülle kann formal im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet werden. Es soll eine Situation betrachtet werden, in der sich der zeitabhängige HAMILTON-Operator \hat{H} des gebundenen Elektrons im gestörten Fall in der Form $\hat{H} = H + \delta H \cdot e^{i\omega t}$ schreiben lässt. H entspricht dabei dem HAMILTON-Operator des gebundenen Elektrons im Kernfeld, dessen Zustand $\langle \Psi_i |$ durch die Quantenzahlen n , l , m_l und m_s vollständig beschrieben wird. δH beschreibt die zeitabhängige Störung des Systems, also die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld des Photons.

Mit diesem Ansatz lassen sich nach einiger Rechnung sowohl die Eigenzustände und Eigenwerte von \hat{H} berechnen, als auch die Übergangsrates ω_{ik} vom Anfangszustand $\langle \Psi_i |$ des Elektrons in einen Endzustand $|\Psi_f\rangle$. Es gilt folgende als FERMIS GOLDENE REGEL bekannte Beziehung [Reh00]:

$$(3.5) \quad \omega_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle \Psi_f | \delta H | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \rho(E_{kin}) = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |M_{if}|^2 \cdot \rho(E_{kin}),$$

mit M_{if} dem Übergangsmatrixelement und $\rho(E_{kin})$ der elektronischen Endzustandsdichte, d.h. der Anzahl der möglichen Endzustände pro Energieintervall eines Photoelektrons mit der kinetischen Energie E_{kin} . Das Betragsquadrat des Matrixelements M_{if} bestimmt formal die Wahrscheinlichkeit für das Ablaufen eines Elektronübergangs vom Zustand $\langle \Psi_i |$ in den Zustand $|\Psi_f\rangle$, der somit nur möglich ist, wenn die

entsprechende Matrixkomponente M_{if} von Null verschieden ist. Diese ergibt sich für Dipolübergänge zu:

$$M_{if} \cong \langle \Psi_f | \hat{\epsilon} \vec{r} | \Psi_i \rangle . \quad (3.6)$$

Hierbei ist $\hat{\epsilon}$ der Polarisationsvektor der einfallenden Photonen und \vec{r} der Ortsvektor des Elektrons. Unter Vernachlässigung des Elektronenspins und der Wechselwirkung der gebundenen Elektronen untereinander, was durch die starke Bindung der kernnahen Elektronen an den Atomkern als gültig angenommen werden kann, ist dies für Dipolübergänge gemäß folgender Auswahlregeln erfüllt:

$$\Delta l = \pm 1 , \quad \Delta m_l = \pm 1 . \quad (3.7)$$

Somit gehen s-Anfangszustände nur in p-artige Endzustände (K- und L_1 -Kanten) und p-Anfangszustände (L_2 - und L_3 -Kanten) nur in s- oder d-artige Endzustände über. Da die Zunahme des Drehimpulses wesentlich wahrscheinlicher ist als dessen Abnahme, ist der Übergang eines p-Anfangszustandes in einen unbesetzten s-Endzustand stark unterdrückt und wird für die Auswertung der Absorptionsspektren generell vernachlässigt [Ste83]. Außer den elektrischen Dipolübergängen existieren auch elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolübergänge, die aber um mehrere Größenordnungen kleinere Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen. Sie können sich aber trotzdem bei solchen Übergängen bemerkbar machen, die nach den Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung verboten sind. Der lineare Absorptionskoeffizient ist direkt proportional zur Übergangsrate ω_{ik} und somit zur Summe aller bei der Photonenenergie E auftretenden Übergänge j . Für den linearen Absorptionskoeffizienten ergibt sich somit:

$$\mu \cong \sum_j |M_{if}|^2 \cdot \rho(E_{kin}) . \quad (3.8)$$

3.1.6 Absorptionskanten und Vorkantenbereich

Die energetische Lage einer Absorptionskante entspricht der Bindungsenergie eines Hüllenelektrons und wird üblicherweise durch den ersten Wendepunkt im Anstieg der Absorption festgelegt. Neben dieser Nomenklatur sind auch andere Definitionen (siehe hierzu [Teo86]) für die Bestimmung der Kantenlage üblich, da es keine eindeutige physikalisch begründete Methode gibt, diese direkt aus der Bindungsenergie der Elektronen zu bestimmen.

Die Form der Kante entspricht typischerweise keiner scharf definierten Stufe, (siehe Abbildung 3.3) sondern weist aufgrund der endlichen Lebensdauer eines Elektron-Loch-Paars einen stetigen arctan-förmigen Verlauf mit einer elementspezifischen Breite ΔE von einigen eV auf. Da mit wachsender Ordnungszahl auch die COULOMB-

Anziehung des Kerns auf die kernnahen Elektronen zunimmt, verringert sich die Lebensdauer des bei der Absorption eines Photons erzeugten Elektron-Loch-Zustandes. Wegen der Unschärferelation muss daher die Breite der Kante zunehmen. Der Quotient aus Breite und Position ($\Delta E/E$) gibt die notwendige Energieauflösung an, die ein Experiment zur Aufnahme der Absorptionskante mindestens haben sollte.

Die exakte Lage und Form einer Absorptionskante wird in komplexer Weise durch die chemische Umgebung des Absorberatoms beeinflusst. So ist die Kantenposition ein wichtiges Indiz für den Bindungszustand der Absorberatome. Gehen diese mit ihren Nachbaratomen kovalente Bindungen ein, so ändert sich der Ladungsschwerpunkt der Valenzelektronen. Dies führt zu einer Veränderung des von ihnen verursachten elektromagnetischen Potentials in Nähe des Atomkerns und somit zu einer Verschiebung der kernnahen Energieniveaus. Gibt das Atom Elektronen an seinen Bindungspartner ab (Oxidation) so nimmt die Ionisierungsenergie der kernnahen Elektronen zu, im umgekehrten Fall (Reduktion) ab. Das führt zu einer Verschiebung der Kantenlage in der Größenordnung von einigen eV pro Oxidationsstufe und ist bei entsprechender Energieauflösung des verwendeten Messplatzes detektierbar. Durch die Messung geeigneter Referenzsubstanzen kann daher der Valenzzustand eines Absorberatoms eindeutig bestimmt werden, was insbesondere bei der Untersuchung chemischer Reaktionen Anwendung findet.

Im Vorkantenbereich zeigt sich der Absorptionskoeffizient üblicherweise als streng monoton fallende Funktion der Energie, deren Verlauf im Wesentlichen durch die Absorption energetisch tiefer liegender Schalen bestimmt wird. Die Energie der Photonen $E < E_0$ reicht hier noch nicht aus, um Elektronen in freie unbesetzte Zustände des Kontinuums anzuregen. Erlaubte interatomare Dipol- oder auch Quadrupolübergänge in freie, angeregte Zustände sind dagegen prinzipiell möglich, was zu Peaks (Pre-Edge Peaks, Vorkanten-Peaks) im Energiebereich unmittelbar vor einer Absorptionskante führen kann. Das Auftreten dieser Vorkanten-Peaks ist stark abhängig von der Elektronenkonfiguration des Absorberatoms sowie der Struktur des Kristallgitters.

Interatomare Übergänge angeregter Elektronen in energetisch höher liegende Schalen sind auch für die bei den L_2 - und L_3 -Kanten der Nebengruppenmetalle, bei denen die d-Schale nicht vollständig aufgefüllt sind, für das Auftreten der so genannten White Lines verantwortlich. In diesem Fall gibt es aufgrund der unbesetzten Zustände in den d-Orbitalen des Absorberatoms generell eine erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit für ein Röntgenquant. Die Intensität der White Line variiert stark von Element zu Element innerhalb einer Periode, entsprechend der Auffüllung der d-Orbitale sowie zwischen verschiedenen chemischen Zuständen innerhalb eines Elements.

3.1.7 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS)

Die durch den Absorptionsprozess in erlaubte Kontinuumszustände angehobenen Photoelektronen besitzen oberhalb der Absorptionskante die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = E - E_0$ und sind somit in der Lage, sich im Material auszubreiten. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus können die Elektronen auch als Materiewellen mit der Wellenzahl

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (3.9)$$

beschrieben werden. Dabei ist m_e die Ruhemasse eines Elektrons. In praktischen Einheiten lässt sich die Wellenzahl wie folgt schreiben:

$$k [1/\text{\AA}] = \sqrt{0,262 \cdot (E - E_0) [\text{eV}]} \quad (3.10)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Photoelektrons innerhalb des Materials ist durch das Betragsquadrat der Endzustandswellenfunktion Ψ_f definiert. Analog zu den stationären Anfangszuständen ist diese nicht zwingend isotrop. Dies bedeutet, dass die Photoelektronen abhängig von den Quantenzahlen des angenommenen Endzustands eine Richtungsabhängigkeit aufweisen, die mit entsprechenden experimentellen Methoden detektiert werden kann. Dies ist insbesondere für die Untersuchung anisotroper Einkristalle (mit polarisierter Röntgenstrahlung) sehr gewinnbringend einsetzbar. Die Beschreibung des Photoelektrons als sich im Medium ausbreitende Kugelwelle kann daher nur in seltenen Fällen als gültig angenommen werden.

Besitzt das Absorberatom in unmittelbarer Umgebung Nachbaratome, so wird die vom Absorberatom auslaufende Photoelektronenwelle an den Atomhüllen der Nachbaratome elastisch, zum Teil aber auch inelastisch gestreut. Infolgedessen ist die Endzustandswellenfunktion des Photoelektrons als Überlagerung aus der auslaufenden Welle $\Psi_{\text{auslaufend}}$ und den an den zurückgestreuten Wellen $\Psi_{\text{zurückgestreut}}$ zu verstehen. Da diese miteinander interferieren, gilt: $\Psi_f = \Psi_{\text{auslaufend}} + \Psi_{\text{zurückgestreut}}$. Dies hat weitreichende Konsequenzen für die Übergangswahrscheinlichkeit, da die Interferenz zwischen auslaufender und zurückgestreuter Welle je nach Energie des Elektrons am Ort des Absorberatoms entweder konstruktiv oder destruktiv sein kann. Überlagern sich die beiden Wellen konstruktiv, so erhöht sich die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $\langle \Psi_i |$ in den Endzustand $|\Psi_f\rangle$, bei destruktiver Interferenz wird sie geringer. Dies führt gegenüber einem mittleren Absorptionskoeffizienten $\mu_0(E)$, der sich ohne Nachbaratome, also im gasförmigen Zustand des Materials ergeben würde, zu einer Erhöhung $\mu(E) > \mu_0(E)$ oder Reduktion $\mu(E) < \mu_0(E)$ des linearen Absorptionskoeffizienten. In einem Röntgenabsorptionsspektrum zeigen sich

diese Interferenzerscheinungen typischerweise als Oszillationen oberhalb der Absorptionskante, die als Röntgenfeinstruktur XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) bezeichnet werden. Die für jedes Element spezifischen Oszillationen des Absorptionskoeffizienten im Energiebereich ab etwa 40 eV oberhalb der Absorptionskante werden als kantenferne Röntgenabsorptionsfeinstruktur EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) bezeichnet. Diese kann im Unterschied zur XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure, kantennaher Bereich) anhand einfacher mathematischer Modelle quantitativ erfasst werden und bildet somit die Grundlage für die Extraktion struktureller Parameter wie Bindungsabstände, Koordinationszahlen und Unordnungsparameter aus den experimentellen Daten. Hierzu wird aus den gemessenen Spektren der oszillatorische Anteil $\chi(E)$ des Absorptionskoeffizienten gewonnen. Dieser ist definiert als die relative Differenz zwischen der gemessenen Absorption $\mu(E)$ und dem atomaren Untergrund $\mu_0(E)$, normiert auf $\mu_0(E)$:

$$(3.11) \quad \chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} .$$

$\mu_0(E)$ entspricht dabei dem Absorptionskoeffizienten eines völlig isolierten Atoms nach dem Abzug der Beiträge anderer Schalen. Da dieser in der Regel nicht direkt experimentell zugänglich ist, wird er in der Praxis durch die Anpassung einer Spline-Funktion an den Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ approximiert. Dies geschieht unter der Berücksichtigung zweier Kriterien: Zum einen sollen Beiträge minimiert werden, die den kleinsten physikalisch sinnvollen interatomaren Abstand unterschreiten, zum anderen sollen Beiträge, die zur Feinstruktur beitragen, nicht beeinflusst werden. Bei der Festlegung der Grenzen der Spline-Funktion ist sehr sorgfältig vorzugehen, da auch Beiträge, die keinem atomaren Abstand entsprechen, eine physikalische Ursache haben können, wie zum Beispiel die gleichzeitige Anregung mehrerer Elektronen aus unterschiedlichen Schalen [Fra84,Fra90,Pre01] oder die Rückstreuung der auslaufenden Photoelektronenwelle an den weiter außen liegenden Potenzialen des Absorberatoms (AXAFS, Atomic Absorption Fine Structure) [Ram98,Moj99]. Die an der Bismut L_3 -Kante gemessene Feinstruktur ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

Da es sich bei der EXAFS um ein Interferenz-Phänomen handelt, ist es zweckdienlich, eine Transformation der Energieskala auf die Wellenvektorskala der Photoelektronenwelle durchzuführen. $\chi(k)$ lässt sich dann als Überlagerung gedämpfter harmonischer Oszillationen darstellen [Say71,Ste73]. Werden nur Einfachstreuereprozesse betrachtet, so gilt für eine isotrope Probe an der K-Kante folgende Beziehung [Ste83, Teo86,Stö92]:

$$(3.12) \quad \chi(k) = \sum_j S_{0,j}^2 \frac{N_j}{k \cdot R_j^2} \cdot |f_j(k)| \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \cdot Q_j(k) \cdot \sin(2kR_j + \delta_j(k)) .$$

Die Summation erfolgt dabei über alle Koordinationssphären j , die jeweils einen Sinus-Term mit entsprechend modifizierter Frequenz, Phase und Amplitude zum Gesamtsignal beitragen. Im Argument des Sinus findet sich sowohl die durch den zurückgelegten Weg erzeugte Phase $2kR_j$, sowie die durch den Einfluss der Atompotenziale erzeugte Phasenverschiebung $\delta_j(k)$.

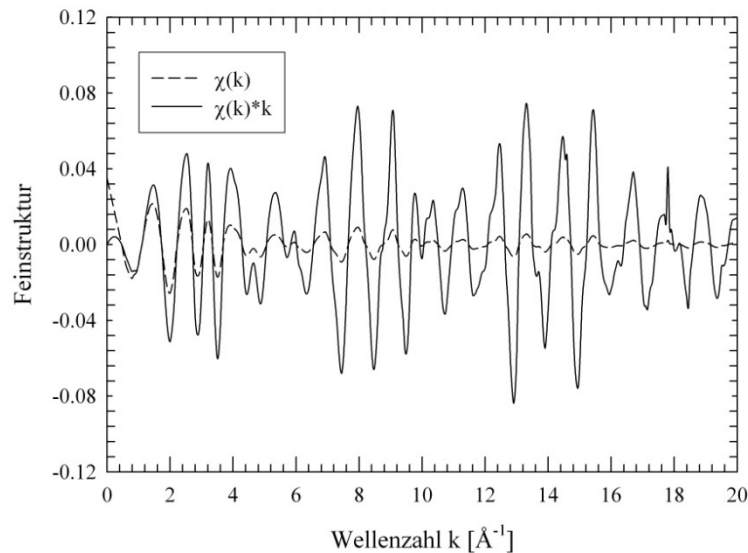


Abbildung 3.4: Ungewichtete und k -gewichtete Feinstruktur $\chi(k)$ des in Abbildung 3.3 gezeigten Röntgenabsorptionsspektrums, aufgenommen an der L_3 -Kante einer bei 30 K vermessenen Bismut-Folie.

Jeder Streupfad wird mit der Anzahl der entsprechenden Nachbaratome N_j im Abstand R_j gewichtet; in einem quantenmechanischen Kontext ist dies der Entartungsgrad des Streupfades. Da sich die Photoelektronen bei der K -Absorption als Welle im Raum ausbreiten, fällt ihre Amplitude auf dem Hin- und Rückweg um jeweils $1/R_j$ ab. Ein Streupfad besteht dabei im einfachsten Fall nur aus zwei Atomen, dem Absorberatom und dem Streuatom: Einfachstreuung. Bei Mehrfachstreuung sind außer dem Absorberatom weitere Streuatome beteiligt. Der Abstandsparameter R_j entspricht in diesem Fall der halben Länge des gesamten Streupfades, wobei die übrigen Parameter der Gleichung durch entsprechende über den Streupfad gemittelte Parameter zu ersetzen sind.

Vielteilcheneffekte wie Mehrfachanregungen, d.h. gleichzeitiger Energieübertrag des Photons auf mehrere Elektronen und Relaxationsprozesse im ionisierten Atom, sowie inelastische Streuprozesse der Elektronen im Material, welche die Amplitude der EXAFS verringern, werden im Faktor $S_{0,j}^2$ zusammengefasst. $S_{0,j}^2$ ist in der Regel kleiner als Eins und liegt betragsmäßig typischerweise zwischen etwa 0,6 und 0,9 [Kei05a].

Die Größe der Rückstreuamplitude $|f_j(k)|$ geht ebenfalls als Faktor für jeden einzelnen Streupfad in die Gleichung ein. Der Verlauf der Rückstreuamplitude hängt stark von der Art des rückstreuenden Atoms ab. Für Elemente mit niedriger Ordnungszahl (z.B. Cu) wird ein nahezu kontinuierlicher Abfall der Amplitude mit steigender Wellenzahl beobachtet, wohingegen bei Elementen mit hoher Ordnungszahl (z.B. Pb und Bi) ein stark strukturiertes Verhalten auftritt [Lee77, Teo79, Kei05a]. Infolgedessen ist es mit EXAFS-Messungen auch möglich, die Art der Nachbaratome zu verifizieren, insofern sich die Rückstreuamplituden der unterschiedlichen Atome nicht allzu sehr ähneln. Im Periodensystem benachbarte Atome wie z.B. Cu und Ni sind als Rückstreuatome nicht zu unterscheiden.

Ein Photoelektron kann aufgrund inelastischer Streuprozesse im Medium seine Interferenzfähigkeit verlieren und trägt somit nicht zur EXAFS bei. Jedem Photoelektron wird infolgedessen eine mittlere freie Weglänge λ zugeordnet, die zu unterscheiden ist von der Wellenlänge der Röntgenphotonen. Dies hat zur Konsequenz, dass alle Beiträge proportional mit einem Dämpfungsfaktor von $\exp(-2R_j/\lambda)$ abgeschwächt werden. Die durch thermische Effekte und statische Unordnung bedingte Verschiebung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage wird durch den zusätzlichen Amplitudenfaktor $Q_j(k)$ berücksichtigt. Für GAUSS'sche-Unordnung ergibt sich für diesen ein Beitrag vom DEBYE-WALLER-Typ:

$$(3.13) \quad Q_j(k) = e^{-2\sigma_j^2 k^2} .$$

Dabei beschreibt σ_j die mittlere quadratische Abweichung der Atome um ihre Ruheposition. Dieser Dämpfungsfaktor ist nicht unmittelbar mit dem DEBYE-WALLER-Faktor aus der Röntgenbeugung zu vergleichen, da in diesen die thermische Unordnung von mindestens zwei Atomen (dem Absorberatom und dem rückstreuenden Atom) eingehen. Für eine große statische und thermische Unordnung geschieht dies durch Integration über eine anharmonische Paarverteilungsfunktion. Dies kann mittels Kumulantenentwicklung geschehen, wodurch weitere Terme in obiger Gleichung hinzugefügt werden müssen [Teo86].

Gleichung 3.12 gilt zunächst nur für die Absorption der Photonen an der K- sowie an der L_1 -Kante, da sich hier die Anfangs- und Endzustände hinsichtlich ihrer Symmetrie gleichen: beide Anfangszustände sind kugelsymmetrische s-Zustände, und beide Endzustände sind p-Zustände. An der L_2 - und L_3 -Kante besitzt der Anfangszustand p-Symmetrie und die Endzustände können sowohl eine s- oder d-Symmetrie aufweisen. Da die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in einen s-Endzustand nur einige Prozent beträgt und obige Gleichung beim Übergang in einen d-Endzustand ebenfalls Gültigkeit besitzt [Ste83] kann bei der Auswertung der an der L_2 - und L_3 -Kante aufgenommenen Spektren analog zu denen der K- und L_1 -Kanten vorgegangen werden.

Da die Feinstruktur $\chi(k)$ als Superposition von Sinustermen verschiedener Frequenzen darstellbar ist, bietet die FOURIER-Transformation (FT)

$$\text{FT}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{ikR} dk \quad (3.14)$$

einen einfachen Zugang für die Interpretation der EXAFS-Daten. Deren Betrag entspricht der Radialverteilung der Nachbaratome, d.h. die Positionen der beobachteten Maxima entsprechen nach einer Phasenkorrektur den Radien der einzelnen Koordinationsschalen (siehe Abbildung 3.5).

Durch Anpassung der experimentellen Daten an ein Modell, welches die geometrischen Nahordnung der Atome innerhalb der Probe erfasst, sind detaillierte Informationen über Bindungsabstände R_j , Koordinationszahlen N_j sowie die lokale Unordnung σ_j bestimmbar [New01a, New01b]. Hierzu müssen grundsätzlich die Rückstreuamplituden $|f_j(k)|$ und die Phasenverschiebung $\delta_j(k)$ bekannt sein, die durch Messungen an Referenzsubstanzen oder durch ab-initio-Rechnungen (z.B. mit dem Programm FEFF [Rav01]) bestimmbar sind. Auf diese Weise können die interatomaren Abstände mit einer Ungenauigkeit von weniger als 1 %, d.h. typischerweise auf 0,001 - 0,002 nm genau, und die Koordinationszahlen mit einer absoluten Ungenauigkeit von etwa 10 bis 30 % bestimmt werden [Kei05a, Ric03].

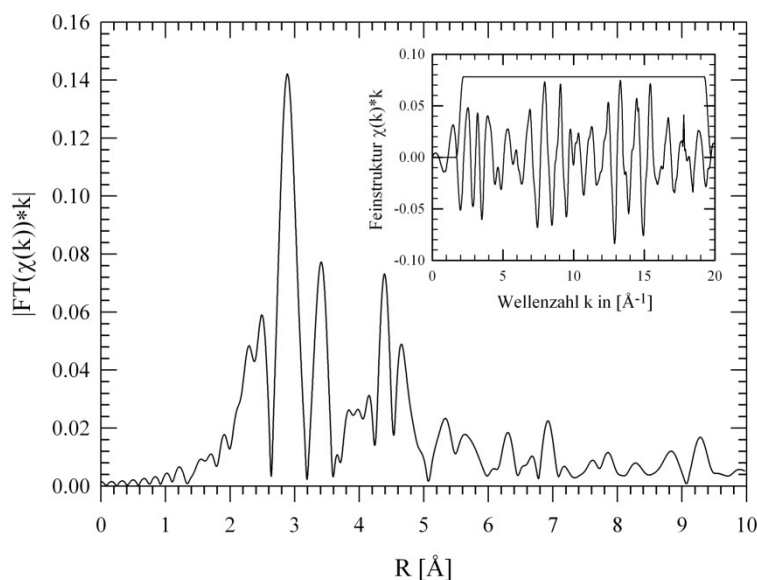


Abbildung 3.5: Beträge der FOURIER-Transformierten (FT) der k -gewichteten Feinstrukturdaten $\chi(k) \cdot k$ aus dem in Abbildung 3.4 gezeigten Röntgenabsorptionsspektrum (ohne Phasenkorrektur). Die FOURIER-Transformation wurde im Wellenzahlbereich von $1,9 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 17,2 \text{ \AA}^{-1}$ unter Verwendung einer Hanning-Fensterfunktion (siehe Einschub) durchgeführt.

3.2 Röntgenreflektometrie (XRR)

Bei der Röntgenreflektometrie (XRR, X-Ray Reflectometry) handelt es sich um ein oberflächenempfindliches röntgenanalytisches Messverfahren, mit dem sich wichtige physikalische Eigenschaften dünner Schichten wie deren Dicke, deren Dichte sowie die vertikalen Oberflächenrauheiten der unterschiedlichen Grenzflächen zerstörungsfrei und mit hoher Genauigkeit bestimmen lassen. Die Anwendbarkeit der Methode ist dabei nicht auf Einzelschichten beschränkt, sondern erlaubt ebenso die Charakterisierung komplexer Multilagensysteme, deren Volumenstruktur sowohl in kristalliner, polykristalliner als auch amorpher Form vorliegen kann. Dies macht die XRR zu einem äußerst nützlichen und etablierten Werkzeug der Dünnschichtanalytik und eignet sich infolgedessen gut für die Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten kryokondensierten Schichten.

Die Messmethode beruht auf der Bestimmung der Reflektivität des an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlicher Elektronendichte spekulär reflektierten, monochromatischen Röntgenstrahls unter Variation des Einfallswinkels (zumeist in einem Bereich zwischen 0° und maximal 5°). Für sehr kleine Winkel (typischerweise einige zehntel Grad) tritt bis zum Erreichen des so genannten kritischen Winkels Totalreflexion auf [Com23], aus dessen Betrag die Dichte des Schichtmaterials mit einer Genauigkeit von bis zu 1 % bestimmt werden kann. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Schichtvolumen ist in diesem Winkelbereich nahezu unabhängig von der Photonenenergie und beträgt nur wenige Nanometer.

Oberhalb des kritischen Winkels nimmt die Eindringtiefe der Strahlung mit steigendem Einfallswinkel immer weiter zu, was generell zu einem starken Rückgang der Reflektivität führt. Trifft der in das Material propagierende Teil des einfallenden Röntgenstrahls auf eine weitere Grenzfläche (z.B. die Substratoberfläche) so treten in den Röntgenreflektivitätskurven aufgrund von Interferenzeffekten winkelabhängige Schichtdickenszillationen, die so genannten KIESSIG-Oszillationen [Kie31] auf, aus deren Periode die Dicke der Schicht und aus deren Dämpfung die vertikale Grenzflächenrauheit mit einer Genauigkeit im Subnanometerbereich bestimmt werden kann [Par54]. Im Folgenden werden die wesentlichen, theoretischen Grundlagen der Röntgenreflektometrie und das Vorgehen bei der Interpretation der Daten diskutiert. Für weiterführende Informationen zur XRR sein auf folgende Literatur verwiesen [Als01, Bor80].

3.2.1 Komplexer Brechungsindex

Obwohl die Wellenlänge λ harter Röntgenstrahlung mit $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ typischerweise in der Größenordnung der interatomaren Abstände eines Festkörpers liegt, kann deren Reflexionsverhalten an der Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Elektro-

pendichte mit Hilfe der klassischen makroskopischen Elektrodynamik beschrieben werden [Jam67,Bor80]. Für sehr kleine Einfallswinkel, liefert die dreidimensionale Periodizität der Kristallstruktur, welche die scharfen Bragg-Reflexe erzeugt, keine wesentlichen Streubeiträge, weshalb es gerechtfertigt ist, die optischen Eigenschaften eines Materials allein durch seinen Brechungsindex n zu beschreiben. Für Röntgenstrahlen der Photonenenergie E kann dieser für eine Probe, die mehrere Atomsorten j der Ordnungszahl Z_j enthält, durch

$$n = 1 - \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} f_j(E) \quad (3.15)$$

ausgedrückt werden [Jam67,Bor80,Vin82], mit der AVOGADRO-Zahl N_A , der Wellenlänge λ der Photonen mit der Energie $E = h \cdot c / \lambda$, dem klassischen Elektronenradius r_0 mit $r_0 = e^2 / (m \cdot c^2) \approx 2,818 \cdot 10^{-13}$ cm, der Massendichte ρ_j , der Atommasse A_j und dem energie- und materialabhängigen Atomformfaktor $f_j(E)$ der j -ten im Material enthaltenen Stoffkomponente.

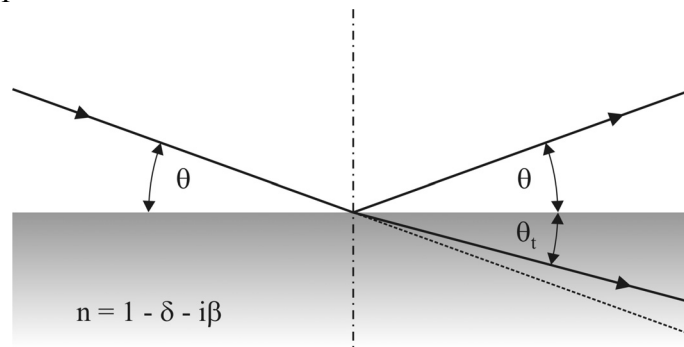


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Brechung und Reflexion eines Röntgenstrahls beim Übergang vom Vakuum in ein Material mit dem Brechungsindex n . Da Materie für harte Röntgenstrahlung optisch dünner ist als Vakuum, wird der in das Material propagierende Teil des Röntgenstrahls vom Lot weg gebrochen.

Der Atomformfaktor beschreibt dabei das energieabhängige Streuvermögen eines einzelnen Atoms der Sorte j und wird für Photonenenergien weit unter- bzw. oberhalb der betreffenden Absorptionskanten im Wesentlichen durch die Zahl der an der Streuung beteiligten Hüllenelektronen bestimmt. Es gilt: $f_j \approx Z_j$. Im Energiebereich der entsprechenden Absorptionskanten muss der Atomformfaktor allerdings durch einen dispersiven Anteil $f_j'(E)$ und einen absorptiven Anteil $f_j''(E)$ korrigiert werden. In diesem Fall gilt: $f_j(E) = Z_j + f_j'(E) + i \cdot f_j''(E)$, wobei $f_j'(E)$ und $f_j''(E)$ über die beiden KRAMERS-KRONIG-Transformationen

$$f_j' = \frac{2}{\pi} P \left[\int_0^\infty \frac{\bar{E} \cdot f_j''}{E^2 - \bar{E}^2} d\bar{E} \right] \quad \text{und} \quad f_j'' = \frac{2 \cdot E}{\pi} P \left[\int_0^\infty \frac{f_j'}{E^2 - \bar{E}^2} d\bar{E} \right] \quad (3.16)$$

mit P , dem CAUCHY-Hauptwert, miteinander verknüpft sind [Bor96]. Da der Atomformfaktor eine komplexe Größe ist, gilt dies auch für den Brechungsindex n , der sich infolgedessen wie folgt schreiben lässt:

$$(3.17) \quad n = 1 - \delta - i\beta$$

mit der Dispersion

$$(3.18) \quad \delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j + f'_j)$$

und der Absorption

$$(3.19) \quad \beta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j + f''_j) .$$

Sowohl δ als auch β sind für alle Materialien stets positive kleine Zahlen, die im harten Röntgenbereich typischerweise Werte zwischen etwa 10^{-5} und 10^{-6} annehmen (z.B. Au: $\delta = 2,1134 \cdot 10^{-5}$, $\beta = 1,2929 \cdot 10^{-6}$ für $E = 11600$ eV und Bi: $\delta = 8,5060 \cdot 10^{-6}$, $\beta = 5,0001 \cdot 10^{-7}$ für $E = 13000$ eV [Hen93]). Der absorptive Anteil des komplexen Brechungsindex kann direkt aus dem linearen Absorptionskoeffizienten über $\beta = \mu\lambda/4\pi$ berechnet werden. Dieser Aspekt ist bei der im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Analyseverfahren, der Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall, von großer Bedeutung, was an entsprechender Stelle näher erläutert wird.

3.2.2 Externe Totalreflexion und kritischer Winkel

Da der Realteil des Brechungsindex ($1 - \delta$) stets kleiner ist als Eins, ist die Phasengeschwindigkeit der Röntgenstrahlung in einem Material grundsätzlich größer als im Vakuum; d.h. die Materie ist optisch dünner als Vakuum. Dies hat wiederum zur Folge, dass ein Röntgenstrahl, der vom Vakuum kommend auf ein Material auftrifft, anders als im sichtbaren Spektralbereich nach dem Durchdringen der Grenzfläche vom Lot weg gebrochen wird (siehe Abbildung 3.6). Gemäß dem SNELLIUS'schen Brechungsgesetz

$$(3.20) \quad \bar{n} \cdot \cos \theta = n \cdot \cos \theta_t ,$$

das auch im Röntgenbereich Gültigkeit besitzt, existiert folglich ein Einfallswinkel $\theta = \theta_c$, unterhalb dessen der einfallende Röntgenstrahl vollständig zurück ins Vakuum reflektiert wird. Dieser Effekt wird als „externe Totalreflexion“ und der entsprechende Einfallswinkel als kritischer Winkel θ_c bezeichnet. Für $\bar{n} = 1$ (Vakuum) und vernachlässigbarer Absorption $\beta = 0$ kann der kritische Winkel direkt aus dem SNELLIUS'schen Brechungsgesetz abgeschätzt werden:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta}. \quad (3.21)$$

Der kritische Winkel ist somit nur von der Dichte des Materials und der Wellenlänge der einfallenden Strahlung abhängig. Über die Bestimmung des kritischen Winkels lässt sich somit die Dichte einer beliebigen Probe ermitteln, insofern deren Zusammensetzung exakt bekannt ist. Typische Werte für θ_c liegen aufgrund der sehr kleinen Zahlenwerte für die Dispersion δ im Allgemeinen in der Größenordnung von nur einigen zehntel Grad (z.B. $0,373^\circ$ für Gold bei 11600 eV und $0,236^\circ$ für Bismut bei 13000 eV [Hen93]).

3.2.3 Eindringtiefe

Im Winkelbereich der Totalreflexion ($0^\circ \leq \theta \leq \theta_c$) dringt die Röntgenstrahlung nur wenige Nanometer tief in das reflektierende Material ein und bildet an dessen Oberfläche ein evaneszentes Wellenfeld aus, dessen Amplitude in Richtung der Flächennormalen exponentiell mit der charakteristischen Abklinglänge

$$z_0 = \frac{\lambda\sqrt{2}}{2\pi} \left[\sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\theta^2 - 2\delta) \right]^{-1/2} \quad (3.22)$$

gedämpft wird. Die Abklinglänge z_0 entspricht dabei der Eindringtiefe, in der die Amplitude des Wellenfeldes innerhalb des Mediums auf einen Wert von etwa $1/e$ abgesunken ist.

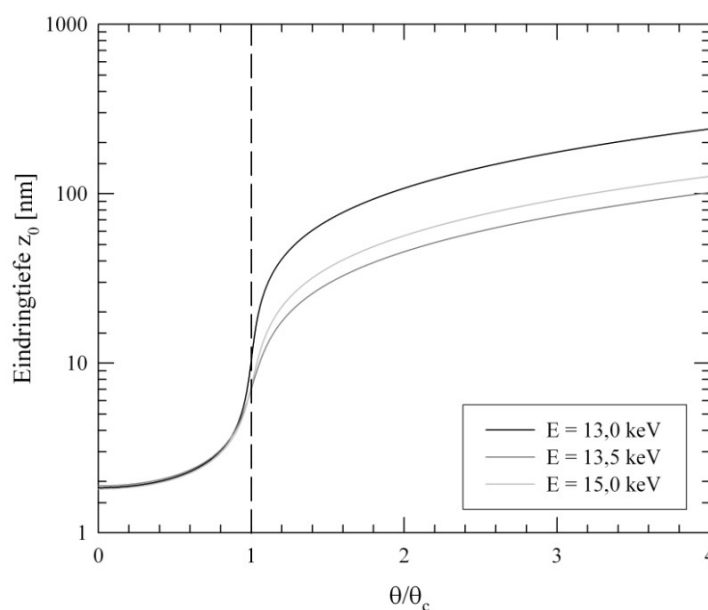


Abbildung 3.7: Die Eindringtiefe z_0 eines monochromatischen Röntgenstrahls in das Halbmetall Bismut als Funktion des Verhältnisses von Einfallswinkel θ und kritischem Winkel θ_c für verschiedene Photonenenergien E .

In Abbildung 3.7 ist z_0 für das Halbmetall Bismut als Funktion des Verhältnisses von Einfallswinkel und kritischem Winkel für verschiedene Photonenenergien unter und oberhalb der Bismut L_3 -Absorptionskante aufgetragen. Im Bereich der Totalreflexion ist die Eindringtiefe, wie deutlich zu erkennen ist, nahezu unabhängig von der Photonenenergie und wird maßgeblich durch den dispersiven Anteil des Brechungsindex δ bestimmt. Die Abklinglänge beträgt in diesem Fall weniger als 10 nm und steigt nach dem Überschreiten des kritischen Winkels stark an, so dass bereits beim doppelten Wert des kritischen Winkels im gezeigten Energiebereich Eindringtiefen zwischen etwa 50 nm und 100 nm erreicht werden. Für Einfallswinkel von $\theta > \theta_c$ wird die Abklinglänge maßgeblich durch die Absorption β bestimmt, was in Abbildung 3.7 deutlich an der starken Reduktion der Eindringtiefe beim Überschreiten der Photonenenergie der Bismut L_3 -Absorptionskante ($E = 13419$ eV) zu erkennen ist.

3.2.4 FRESNEL'sche Gleichungen und FRESNEL-Reflektivität

Für die Ermittlung der Reflektivität eines Röntgenstrahls bei der Reflexion an einer ideal glatten Grenzfläche kann auf die aus der klassischen Elektrodynamik bekannten FRESNEL'schen Gleichungen zurückgegriffen werden, da diese auch im Röntgenbereich Gültigkeit besitzen. Im Grenzfall kleiner Einfallswinkel und Brechungsindizes mit Werten nahe Eins sind die FRESNEL'schen Gleichungen unabhängig vom Polarisationszustand der Strahlung, so dass sich die FRESNEL-Reflektivität R bei spekulärer bzw. spiegelnder Reflexion (Einfallswinkel und Ausfallswinkel sind identisch) an einer Vakuum-Material-Grenzfläche wie folgt schreiben lässt [Par54, Jam67]:

$$(3.23) \quad R = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}} \right|^2$$

Die FRESNEL-Reflektivität R lässt sich experimentell über die Messung der von der Probe reflektierten Intensität I_1 unter Berücksichtigung der Intensität des einfallenden Röntgenstrahls I_0 bestimmen. Es gilt $R = I_1/I_0$, wobei I_1 für kleine Einfallswinkel zusätzlich mit einem Korrekturfaktor zu versehen ist, um die gemessenen Reflektivitäten von geometrischen Effekten zu bereinigen (siehe Kapitel 4.5).

In Abbildung 3.8 ist exemplarisch die FRESNEL-Reflektivität für ideal glatte Vakuum-Bismut-Grenzfläche für verschiedene Photonenenergien als Funktion des Einfallswinkels aufgetragen. Aufgrund der nicht zu vernachlässigbaren Absorption kommt es im Winkelbereich unterhalb von $\theta < \theta_c$ zu einer Abrundung des Kurvenverlaufs (ohne Absorption gilt: $R = 1$), die sich mit steigender Absorption generell immer weiter ausprägt (siehe Abbildung 3.8). Nach Überschreiten des kritischen Winkels fällt die Reflektivität bei vernachlässigbarer Absorption ($\beta \approx 0$) typischer-

weise mit etwa $R \approx \delta/4 \cdot \theta^4$ stetig ab, wobei sich die Intensität des spekulär reflektierten Röntgenstrahls bereits bei Einfallswinkeln von nur einigen zehntel Grad um mehrere Größenordnungen reduziert.

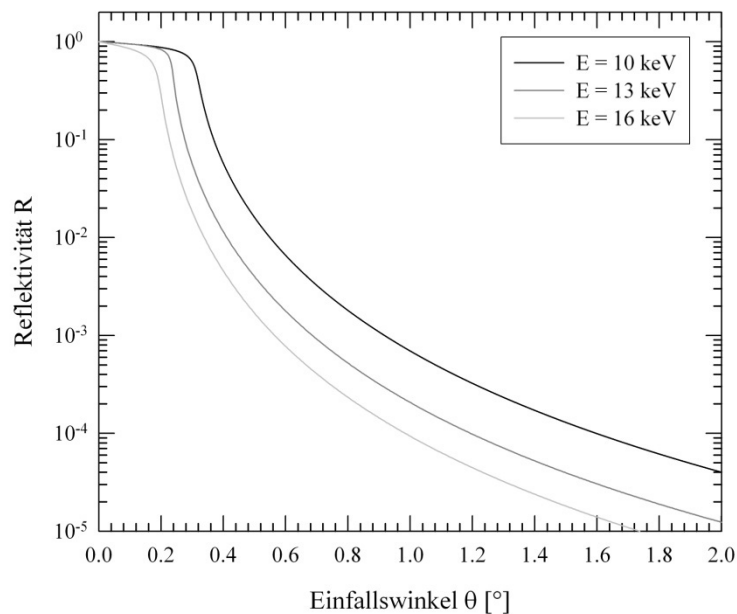


Abbildung 3.8: FRESNEL-Reflektivität R einer ideal glatten Vakuum-Bismut Grenzfläche als Funktion des Einfallswinkels θ für verschiedene Photonenenergien E .

3.2.5 Einfluss der Grenzflächenrauheit

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich ausschließlich auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an ideal glatten Grenzflächen, wie sie für reale Probensysteme z.B. dünne Schichten typischerweise nicht zu erwarten sind. Diese weisen abhängig von deren Depositionsbedingungen ebenso wie die meisten Substrate zumindest eine Mikrorauheit im Bereich einiger zehntel Nanometer auf. Diese hat zur Folge, dass ein nicht unerheblicher Anteil des einfallenden Röntgenstrahls diffus an der Grenzfläche gestreut wird, was zu einer Reduktion der Intensität des spekulär reflektierten Röntgenstrahls und somit zu einer winkelabhängigen Dämpfung der FRESNEL-Reflektivität führt.

In Abbildung 3.9 ist exemplarisch der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Reflektivität einer Vakuum-Bismut-Grenzfläche für eine Photonenenergie von $E = 13$ keV gezeigt. Im Bereich der Totalreflexion $\theta < \theta_c$ ist wie zu sehen keine Beeinträchtigung des Kurvenverlaufs in Folge der unterschiedlichen Grenzflächenrauheiten zu erkennen, die ihren Einfluss erst für Einfallswinkel deutlich oberhalb von θ_c , durch eine exponentielle Dämpfung der Reflektivität zeigen. Aufgrund dieses Verhaltens ist es infolge der endlichen Akzeptanz der typischerweise für die XRR

verwendeten Detektoren äußerst schwierig, die Reflektivität von Proben mit extrem rauen Grenzflächen in einem großen Winkelbereich zu bestimmen, was sich generell negativ auf die Genauigkeit der hierüber ermittelten Messergebnisse auswirkt. Analog lässt sich somit auch verstehen, warum für XRR-Messungen zumeist nur Substrate mit nahezu atomar glatten Oberflächen verwendet werden.

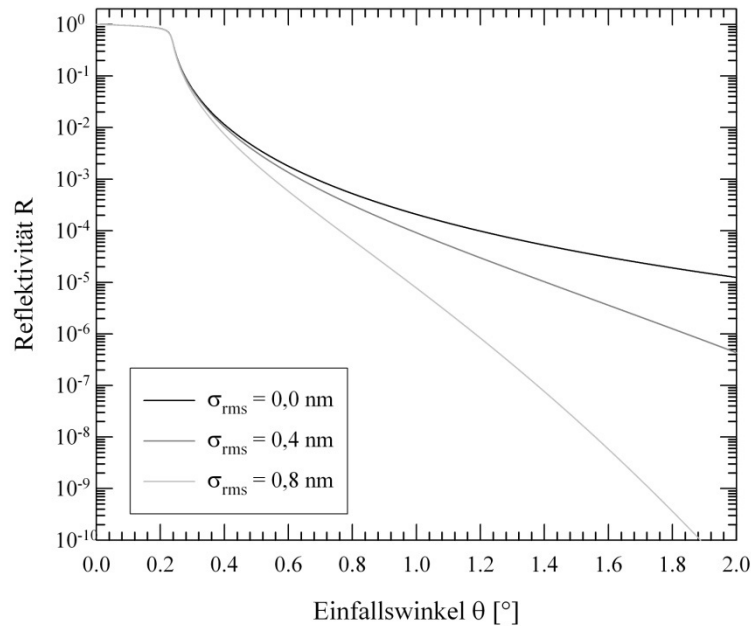


Abbildung 3.9: *Abhängigkeit der Reflektivität einer Vakuum-Bismut-Grenzfläche von deren Oberflächenrauheit σ_{rms} als Funktion des Einfallswinkels θ für eine Photonenenergie von $E = 13$ keV.*

Unter der Annahme, dass die Höhenfluktuationen einer Grenzfläche einer Normalverteilung folgen, was für die meisten realen Oberflächen zutreffend ist, kann als charakteristischer Rauheitsparameter die Standardabweichung σ_{rms} (root mean square roughness) verwendet werden. Deren Einfluss auf die Reflektivität lässt sich nach NEVOT und CROCE [Nev80] über eine von σ_{rms} abhängige Verteilungsfunktion Δ vom DEBYE-WALLER-Typ berücksichtigen, die den kontinuierlichen Verlauf des Brechungsindex an der Grenzfläche zweier Medien mathematisch erfasst. Über die Verwendung von mit Δ skalierten Brechungsindizes und unter Verwendung der FRESNEL'schen-Gleichungen lassen sich somit die Reflektivitäten von Materialien mit rauen Grenzflächen berechnen bzw. die Messdaten entsprechend anfitzen.

3.2.6 Reflektivität einer dünnen Schicht

Besteht die zu untersuchende Probe aus mehreren, in Lagen angeordneten Materialien mit jeweils unterschiedlichen Elektronendichten (wie z.B. bei einem Dünnschichtsystem), so kommt es ab Einfallswinkeln von $\theta > \theta_c$ an jeder der auftretenden

Grenzfläche sowohl zur Reflexion als auch zur Transmission eines Bruchteils des primär einfallenden Röntgenstrahls (siehe Abbildung 3.10). Infolge von Interferenzeffekten treten in den Reflektivitätskurven charakteristische, winkelabhängige Schichtdickenoszillationen, so genannte KIESSIG-Oszillationen [Kie31], auf (siehe Abbildungen 3.11 und 3.12), aus deren Periode sich die Dicke der einzelnen Lagen mit hoher Genauigkeit bestimmen lässt [Par54].

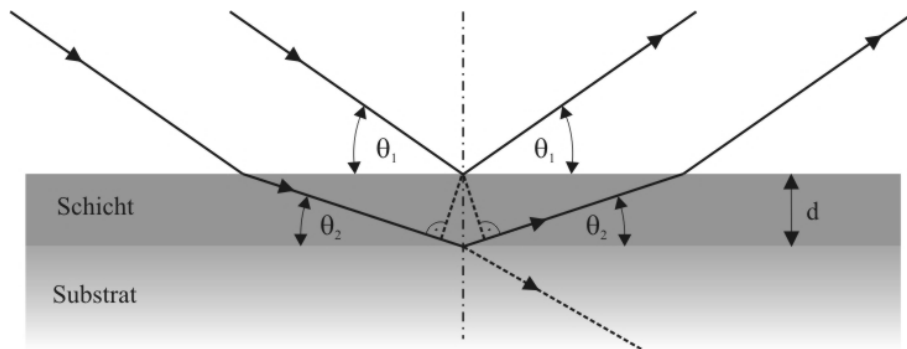


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Reflexions- und Transmissionsverhaltens eines monochromatischen Röntgenstrahls bei streifendem Einfall auf eine dünne Schicht der Dicke d . Wie gezeigt, wird der einfallende Röntgenstrahl an jeder der auftretenden Grenzflächen (Vakuum-Schicht- und Schicht-Substrat-Grenzfläche) entsprechend der unterschiedlichen Brechungsindizes sowohl reflektiert als auch transmittiert. Die gemessene Gesamtreflektivität R ergibt sich somit aus der Summe aller Reflexionsbeiträge unter Berücksichtigung ihrer Amplituden und Phasen.

Die Bestimmung der Schichtdicke d aus den gemessenen Reflektivitätsdaten soll im Folgenden anhand eines Einzelschichtsystems kurz diskutiert werden. Für Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels überlagern sich die an den einzelnen Grenzflächen reflektierten Röntgenstrahlen gemäß der BRAGG-Beziehung

$$m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta_2 \quad (3.24)$$

immer dann konstruktiv (Reflektivitätsmaxima), wenn die in einer Schicht zurückgelegte Gesamtstrecke eines Teilstrahls einem ganzzahligen Vielfachen m der Wellenlänge λ entspricht. Destruktive Interferenz (Reflektivitätsminima) entsteht folglich für Gangunterschiede, die einem halbzahligen Vielfachen von λ entsprechen. Es ist dabei zu erwähnen, dass Vielfachreflexe aufgrund des geringen Reflexionsvermögens einer Grenzfläche oberhalb des kritischen Winkels üblicherweise vernachlässigt werden können. Berücksichtigt werden muss allerdings ein Phasensprung von π an der Schicht-Substrat-Grenzfläche, falls das Substrat optisch dichter ist (also von geringerer Massendichte) als die darauf deponierte Schicht. In diesem Fall ist m in Gleichung 3.24 durch $m + \frac{1}{2}$ zu ersetzen.

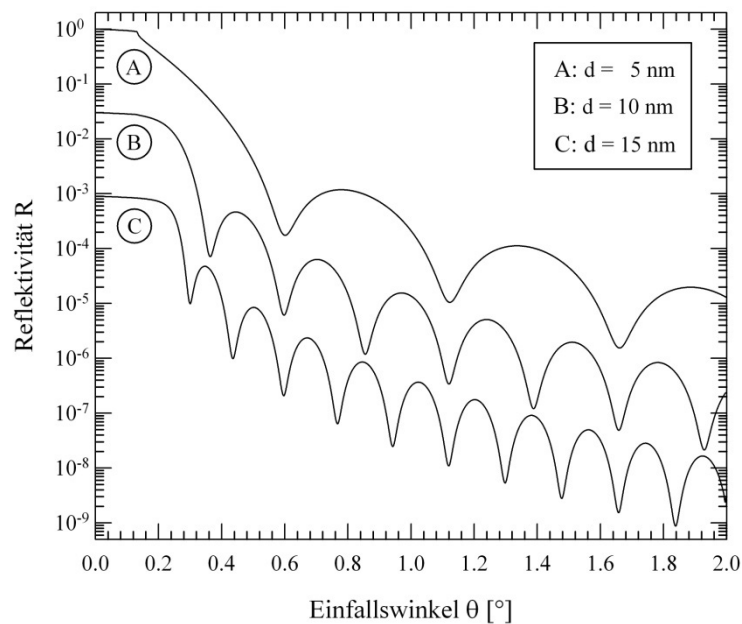


Abbildung 3.11: Simulation der Reflektivität verschieden dicker Bismutschichten bei einer Photonenenergie von $E = 13 \text{ keV}$ (bzw. $\lambda = 0,954 \text{ \AA}$) als Funktion des Einfallswinkels θ . Sowohl für das Floatglas-Substrat als auch die Schicht wurde dabei eine Oberflächenrauheit von $\sigma_{rms} = 0,2 \text{ nm}$ gewählt [Hen93]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Kurven jeweils um eine Größenordnung gegeneinander verschoben.

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Brechungsindizes lässt sich aus der BRAGG-Beziehung (Gleichung 3.24) die Winkelposition θ_m des m -ten Interferenzmaximums näherungsweise bestimmen:

$$(3.25) \quad \theta_m^2 \approx m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + \theta_c^2 .$$

Wird nun θ_m^2 gegen m^2 aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung die Schichtdicke d direkt ermittelt werden kann. Liegen in den gemessenen Daten Interferenzen über einen großen Winkelbereich vor, so kann über diese Methode die Dicke einer homogenen, dünnen Schicht mit einer Ungenauigkeit von weniger als einem \AA berechnet werden.

Die Grenzflächenrauheiten führen, wie in Abbildung 3.12 gezeigt, bei einem Dünnschichtsystem ebenso wie bei der Reflexion an einem massiven Material generell zu einer Dämpfung der Reflektivität mit steigendem Einfallswinkel und zusätzlich zu einer Modifikation der die KIESSIG-Oszillationen umschließenden Hüllkurve. Die Auswertung der Reflektivitätskurven erfolgt typischerweise über die Anpassung der experimentellen Messdaten an theoretisch berechnete Werte, die anhand eines zuvor

festgelegten Fitmodells, welches den erwarteten Aufbau der Probe widerspiegelt, bestimmt werden. Für das Anfitzen der aufgenommenen Reflektivitätskurven wird in der vorliegenden Arbeit die Software X'Pert Reflectivity von PANALYTICAL [Pan04] verwendet, die im wesentlichen auf dem so genannten PARRATT-Algorithmus [Par54] beruht. Hierbei handelt es sich um eine von PARRATT entwickelte Rekursionsformel, die eine ab-initio-Berechnung der Reflektivität eines beliebigen Schichtsystems ermöglicht.

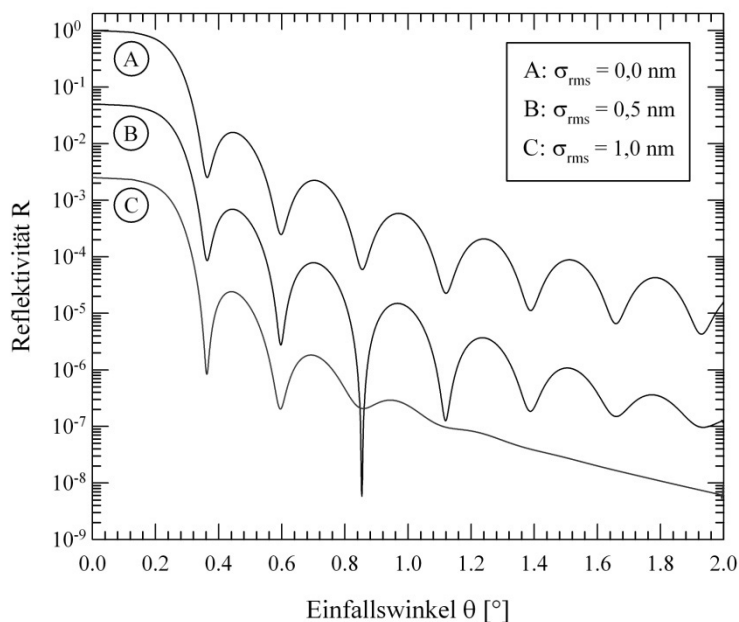


Abbildung 3.12: Simulation der Reflektivität einer 10 nm dicken Bismutschicht auf Floatglas bei einer Photonenenergie von $E = 13 \text{ keV}$ für unterschiedliche Rauheiten der Vakuum-Bismutgrenzfläche. Die Rauheit der Bismut-Substratgrenzfläche wurde auf 0,2 nm festgelegt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Kurven jeweils um einen Faktor 0,05 gegeneinander verschoben [Hen93].

3.3 XAS bei streifendem Einfall (GIXAS)

Im folgenden Kapitel soll ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit zur Schichtcharakterisierung verwendete Analysemethode der Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall (Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy, GIXAS) gegeben werden, die im Wesentlichen auf der in Kapitel 3.1 beschriebenen Röntgenabsorptionsspektroskopie XAS beruht. Da die GIXAS im Unterschied zu den gängigen Beugungsverfahren wie der Röntgendiffraktometrie XRD (X-Ray Diffraction), der Neutronenbeugung usw. vor allem die atomare Nahordnung der Schichtatome erfasst, eignet sie sich besonders gut für die Untersuchung amorpher und nanokristalliner Systeme, wie z.B. für die Charakterisierung dünner kryokondensierter Metallschichten.

Die GIXAS liefert dabei mit der XAS vergleichbare Ergebnisse bezüglich der atomaren Struktur eines Materials, was allerdings eine aufwändige Aufarbeitung der Messdaten über verschiedene Auswertungs- und Berechnungsschemata voraussetzt, die im Folgenden im Detail beschrieben werden sollen. So werden neben der stöchiometrischen Zusammensetzung einer Probe, deren Kenntnis auch für die XAS erforderlich ist, verschiedene Schichtparameter, wie z.B. die Grenzflächenrauheiten, die Schichtdicken, die Schichtreihenfolge usw., für die Datenauswertung benötigt. Es ist daher sinnvoll, wie im vorliegenden Fall, GIXAS- und XRR-Messungen zu kombinieren, aus denen die benötigten Parameter, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können.

Aufgrund der äußerst schwachen Wechselwirkung harter Röntgenstrahlung mit Materie sind alle typischerweise zur Materialcharakterisierung herangezogenen Röntgentechniken, wie z.B. die Röntgenreflektometrie (XRR), die Röntgenfluoreszenz (XRF) usw. - also auch die XAS -, im Allgemeinen nicht oberflächenempfindlich und ohne spezielle Vorkehrungen nicht für die Untersuchung von Oberflächen oder Dünnschichtsystemen geeignet. Unter Ausnutzung der externen Totalreflexion bei streifendem Einfall können diese Methoden jedoch für die Untersuchung dünner Schichten zugänglich gemacht werden.

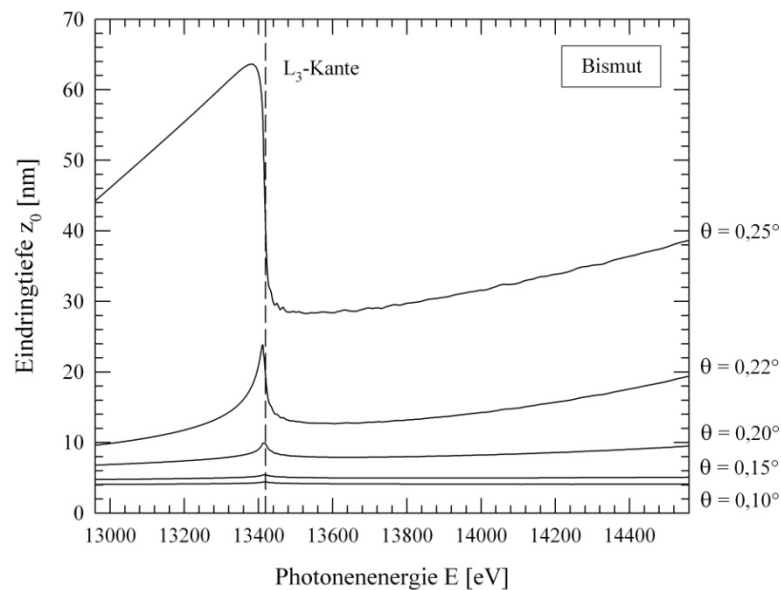


Abbildung 3.13: Eindringtiefe z_0 eines Röntgenstrahls in das Halbmetall Bismut als Funktion der Photonenergie E (im Bereich der Bi- L_3 -Kante) für verschiedene Einfallswinkel θ .

Experimentell erfolgt die Aufnahme eines GIXAS-Spektrums dabei über die Messung der Reflektivität $R(E)$ eines unter kleinen Winkeln (typischerweise unterhalb von $0,5^\circ$) auf die zu untersuchende Probe einfallenden Röntgenstrahls unter Variati-

on der Photonenenergie E , wofür in dieser Arbeit der in Abbildung 4.15 gezeigte Messaufbau verwendet wurde. Bei dieser Vorgehensweise wird ausgenutzt, dass die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in ein Material bei Einfallswinkeln im Bereich der Totalreflexion nur einige Nanometer beträgt (siehe Kapitel 3.2) und infolgedessen die gemessene Reflektivität $R(E)$ nur Informationen über einen oberflächennahen Bereich der Probe enthält [Par54]. In Abbildung 3.13 ist exemplarisch die berechnete Eindringtiefe z_0 eines Röntgenstrahls in das Halbmetall Bismut als Funktion der Photonenenergie E (im Bereich der Bi- L_3 -Kante) für verschiedene Einfallswinkel θ dargestellt (kritischer Winkel bei 13419 eV (Kantenposition): $\theta_c = 0,203^\circ$ [Hen95]).

Deutlich ist zu erkennen, dass z_0 im Energiebereich der EXAFS (etwa 50 eV oberhalb der entsprechenden Absorptionskante) für alle Einfallswinkel nahezu konstant bleibt und die Reflektivität $R(E)$ somit nur Strukturinformationen aus einem wohldefinierten Tiefenbereich der Schicht enthält. Für die Datenauswertung kann die Probe in diesem Fall als ein homogenes, isotropes Medium betrachtet werden, insofern deren Schichtdicke größer ist als die energie- und winkelabhängige Informationstiefe. Diese entspricht der Eindringtiefe, bei der die Amplitude des evaneszenten Wellenfeldes auf etwa 1 % des ursprünglichen Wertes abgesunken ist, was typischerweise bei etwa $3 \cdot z_0$ der Fall ist. Im kantennahen Bereich (XANES) zeigt sich dagegen vornehmlich für große Einfallswinkel eine deutliche Veränderung der Eindringtiefe mit zunehmender Photonenenergie, was insbesondere bei der Datenauswertung der an extrem dünnen Schichten aufgenommenen GIXAS-Spektren zu berücksichtigen ist.

Anders als bei der EXAFS in Transmissionsgeometrie muss bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall sowohl die Dispersion $\delta(E)$ als auch die Absorption $\beta(E)$ bei der Interpretation der Messdaten berücksichtigt werden, da beide zur Reflektivität beitragen. Aus diesem Grund ist die Röntgenfeinstruktur im Allgemeinen abhängig vom Einfallswinkel und kann nicht direkt mit der herkömmlichen EXAFS-Theorie verglichen werden [Mar81,Pou89,Hea88,Bor95a,Jia97]. In der Literatur wurden diesbezüglich einige einfache Näherungen für die Datenauswertung vorgeschlagen, z.B. für Winkel weit unterhalb des kritischen Winkels θ_c [Hea88,Aca00]. In vielen Fällen wird dabei der lineare Absorptionskoeffizient über

$$\mu(E) = \frac{1-R(E)}{1+R(E)} \quad (3.26)$$

aus den experimentellen Daten extrahiert [Aca00]. Die Anwendbarkeit dieses Ansatzes ist für die Untersuchung von Dünnschichtsystemen allerdings prinzipiell in Frage zu stellen (siehe z.B. [Kei05a,Lüt11]) und ist nur als Näherungsverfahren zu betrachten. Aufgrund der stark eingeschränkten Aussagekraft, wurden daher universellere Herangehensweisen entwickelt [Bor95a,Bor95b, Bor95c], die den tatsächlichen phy-

sikalischen Verhältnissen bei der Auswertung Rechnung tragen. Prinzipiell sind dabei zwei unterschiedliche Fälle voneinander zu unterscheiden:

- (1) Ist die Schichtdicke deutlich höher als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Schichtvolumen, so stammen die Strukturinformationen nur aus dieser Schicht und die Probe kann als homogen und isotrop betrachtet werden. Dies hat zur Folge, so dass die EXAFS direkt aus der Reflektivitätsfeinstruktur extrahiert werden kann [Bor95a,Bor95b,Bor96,Lüt00].
- (2) Ist die Eindringtiefe allerdings größer als die Schichtdicke ist diese einfache Vorgehensweise nicht möglich, da die Reflektivität $R(E)$ sowohl Strukturinformationen von dieser Schicht als auch von allen darunter liegenden Materialien (z.B. weiteren Schichten oder dem Substrat) enthält. In diesem Fall müssen Modellrechnungen unter Verwendung der FRESNEL-Theorie durchgeführt [Par54,Bor95a,Len90] und die gemessenen Daten mit diesen verglichen werden [Bor95b,Bor95c,Bor97,Hec96,Kei05a].

Zunächst soll auf den erstgenannten Fall eingegangen werden. Unter den vorliegenden Randbedingungen kann die gemessene Reflektivität $R(E)$ analog zur Vorgehensweise bei der Auswertung eines Transmissionsspektrums in einen oszillierenden Anteil $\Delta R(E)$ und einen strukturlosen Untergrund $R_0(E)$ zerlegt werden [Bor95a,Bor96]:

$$(3.27) \quad R(E) = R_0(E) + \Delta R(E) \quad .$$

Nach der Normierung auf $R_0(E)$ ergibt sich die folgende Reflektivitätsfeinstruktur:

$$(3.28) \quad \chi_R(E) = \frac{\Delta R(E)}{R_0(E)} = \frac{R(E) - R_0(E)}{R_0(E)} \quad .$$

In der Praxis wird $R_0(E)$ durch Anpassung an eine Spline-Funktion approximiert (siehe Abbildung 3.14). Wie im Kapitel 3.2 gezeigt (siehe Gleichung 3.23), wird die Reflektivität im Wesentlichen über die Absorption $\beta(E)$ und die Dispersion $\delta(E)$, also den Imaginär- und Realteil des komplexen Brechungsindex n des Schichtmaterials bestimmt, wobei auch diese Größen energieabhängige oszillatorische Anteile besitzen:

$$(3.29) \quad \beta(E) = \beta_0(E) + \Delta\beta(E) \quad \text{und} \quad \delta(E) = \delta_0(E) + \Delta\delta(E)$$

Trotz des komplexen Zusammenhanges zwischen den optischen Konstanten und der Reflektivität lässt sich die Reflektivitätsfeinstruktur $\chi_R(E)$ in guter Näherung als Linearkombination von $\Delta\beta(E)$ und $\Delta\delta(E)$ darstellen [Bor95a,Bor96]:

$$(3.30) \quad \chi_R(E) \approx a \cdot \Delta\delta(E) + b \cdot \Delta\beta(E) \quad ,$$

wobei die Parameter a und b für ein gegebenes Probensystem ausschließlich vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung abhängen [Bor95a,Bor95b,Bor96]. Die oszillatorischen Anteile der Absorption $\Delta\beta(E)$ und der Dispersion $\Delta\delta(E)$ lassen sich aus der Gleichung 3.30 über eine KRAMERS-KRONIG-Transformation (KK) berechnen. Mit $\Delta\beta(E) = -\text{KK}(\Delta\delta(E))$ und $\Delta\delta(E) = \text{KK}(\Delta\beta(E))$ ergeben sich

$$\Delta\beta(E) = \frac{b}{a^2+b^2} \cdot \chi_R(E) - \frac{a}{a^2+b^2} \cdot \text{KK}(\chi_R(E)) \quad (3.31)$$

und

$$\Delta\delta(E) = \frac{b}{a^2+b^2} \cdot \text{KK}(\chi_R(E)) - \frac{a}{a^2+b^2} \cdot \chi_R(E) \quad (3.32)$$

Da a und b für jeden Einfallswinkel eindeutige Werte annehmen [Bor95a,Bor96], können sie über einen Parameterfit direkt aus den Messdaten, d.h. entweder aus $R(E)$ oder $\chi_R(E)$, bestimmt werden. Unter Kenntnis von $\delta_0(E)$ und $\beta_0(E)$, die zumeist in tabellierter Form vorliegen [Hen95] oder sich durch die Messung der winkelabhängigen Absolutreflektivität für einige feste Photonenenergien in der Nähe der entsprechenden Absorptionskante bestimmen lassen [Sta92], kann der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ des untersuchten Materials über die Beziehung

$$\mu(E) = \frac{4\pi \cdot \beta(E)}{\lambda} \quad (3.33)$$

aus der gemessenen Reflektivitäts-Feinstruktur bestimmt und entsprechend der in Kapitel 3.1 beschriebenen EXAFS-Theorie ausgewertet werden [Hec97].

Dieses Verfahren wurde in der hier vorgestellten Arbeit verwendet, um die Strukturparameter dünner, kryokondensierter Goldschichten zu bestimmen. Als Beispiel ist in Abbildung 3.14 die gemessene Reflektivität $R(E)$ einer auf einem Floatglas-Substrat deponierten etwa 43 nm dicken Goldschicht abgebildet, die bei einem Einfallswinkel von $\theta = 0,26^\circ$ im Bereich der Au-L₃-Kante ($E = 11919$ eV) aufgenommen wurde. Der Einschub zeigt den Vergleich zwischen der aus diesem Spektrum ermittelten, k^3 -gewichteten Reflektivitätsfeinstruktur $\chi_R(E) \cdot k^3$ und der k^3 -gewichteten Feinstruktur $\chi(E) \cdot k^3$ einer dünnen in Transmissionsgeometrie vermessenen Goldfolie. Wie deutlich zu erkennen ist, sind beide Datensätze bis zu einer Wellenzahl von $k \approx 15 \text{ \AA}^{-1}$ nahezu deckungsgleich; d.h. die atomare Nahordnung der Atome ist wie eine detaillierte Datenauswertung zeigte (siehe hierzu Kapitel 5 und [Lüt00]), weitestgehend identisch.

Ist die Schichtdicke kleiner als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Material, so ist die direkte Extraktion des linearen Absorptionskoeffizienten aus den

Messdaten nicht mehr möglich. Um dennoch Strukturinformationen über das Proben-system erhalten zu können, bleibt als einziger gangbarer Weg, die gemessenen Spektren rechnerisch zu rekonstruieren. Dieses Vorgehensweise wurde z.B. in der vorliegenden Arbeit für die Auswertung der in Kapitel 7 vorgestellten und diskutierten GIXAS-Spektren dünner (etwa 6 nm) kryokondensierten Bismutschichten verwendet. Die im Folgenden beschriebene Berechnungsprozedur zur Datenauswertung ist in [Bor95b,Bor96] detailliert beschrieben, weshalb hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden soll.

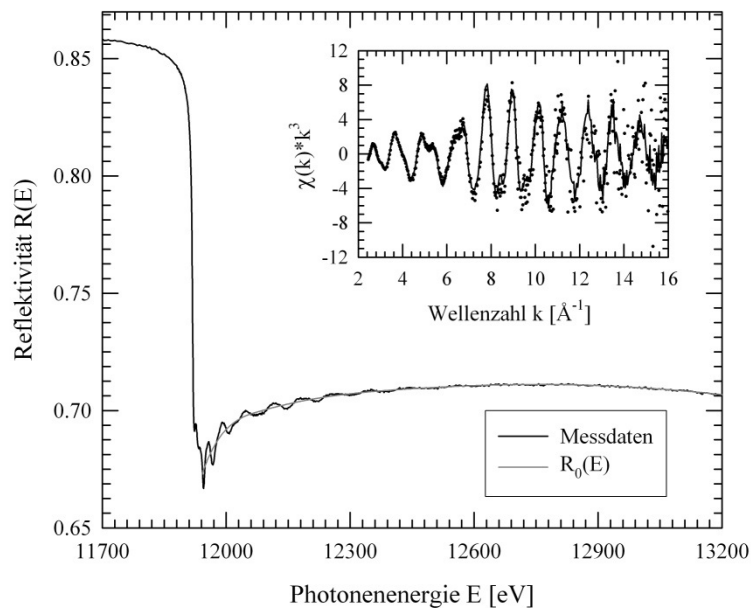


Abbildung 3.14: Reflektivität $R(E)$ einer auf Floatglas deponierten etwa 43 nm dicken Goldschicht, gemessen im Bereich der Au-L3-Kante ($E = 11919$ eV) bei einem Einfallswinkel von $0,26^\circ$. Neben den Messdaten ist zudem der über eine Spline-Funktion ermittelte strukturlose Untergrund $R_0(E)$ abgebildet. Der Einschub zeigt, die aus diesem Spektrum ermittelte, k^3 -gewichtete Reflektivitätsfeinstruktur $\chi_R(E) \cdot k^3$ (•) und zum Vergleich die k^3 -gewichtete Feinstruktur $\chi(E) \cdot k^3$ (—) einer dünnen Goldfolie.

Unter Verwendung der FRESNEL-Theorie dem PARRATT-Algorithmus, dem NEVOT-CROCE-Modell und der DWBA (Distorted-Wave-BORN-Approximation [Sch68a, Mes78, Vin82, Sin88]) ist es allgemein möglich, die Reflektivitätsspektren $R(E)$ für beliebige Dünnschichtsysteme mit hoher Genauigkeit zu berechnen [Bor96, Kei05b, Lüt05a]. Die Auswertung der gemessenen GIXAS-Daten ist folglich gleichbedeutend mit der Bestimmung der optischen Konstanten $\delta(E)$ und $\beta(E)$ aller in einer Probe auftretenden Schichten, d.h. mit der Ermittlung der jeweiligen atomaren Strukturen sowie des Schichtaufbaus (Schichtreihenfolge, Schichtdicken, Dichten, Grenzflächenrauheiten).

In Abbildung 3.15 ist das zur Datenauswertung herangezogene Berechnungsschema exemplarisch für ein Einfeldschichtsystem, bestehend aus einer dünnen Bismutschicht auf einem Floatglas-Substrat, dargestellt. Ausgangspunkt für die Berechnung der Reflektivität $R(E)$ sind die optischen Konstanten des Schicht- und des Substratmaterials. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, können die Werte von $\delta(E)$ und $\beta(E)$ für das Schichtmaterial mit Hilfe von KRAMERS-KRONIG-Transformationen aus experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten geeigneter Referenzsubstanzen oder aber durch ab-initio-Berechnungen der Feinstruktur des linearen Absorptionskoeffizienten bestimmt werden, wohingegen die Werte der typischerweise verwendeten Substrate zumeist in tabellierter Form vorliegen [Hen95] oder aber durch die Messung der winkelabhängigen Absolutreflektivität für einige feste Photonenenergien (über XRR-Messungen) in der Nähe der entsprechenden Absorptionskante bestimmt werden können [Sta92].

Im vorliegenden Fall erfolgte die Ermittlung der optischen Konstanten des Halbmetalls Bismut aus der Auswertung der Röntgenabsorptionsspektren einer dünnen kristallinen Bismutfolie, die bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen etwa 20 K und 400 K in Transmissionsgeometrie aufgenommen wurden (siehe Kapitel 6). Die optischen Konstanten des Floatglas-Substrats wurden dagegen der Literatur [Hen95] entnommen. Unter Kenntnis von $\delta(E)$ und $\beta(E)$ sowie der verschiedenen Schichtparameter (Dicke, Dichte, Grenzflächenrauheiten), die in dieser Arbeit über XRR-Messungen zugänglich gemacht wurden, ist das Schichtsystem vollständig definiert und die Reflektivität $R(E)$ berechenbar. Die ermittelten Reflektivitätsspektren enthalten dabei die Nahordnungsinformationen der zugrunde liegenden Referenzsubstanz (im vorliegenden Fall die des kristallinen Bismuts). Zu erwähnen ist, dass für die Berechnung prinzipiell auch optische Konstanten verwendet werden können, die aus ab initio Simulationen unter Zugrundelegung einer hypothetischen Materialstruktur bestimmt wurden. Die FOURIER-Transformierten der Reflektivitätsfeinstrukturen $\chi_R(k)$ dieser rekonstruierten Spektren werden anschließend mit denen der gemessenen Spektren verglichen.

Dabei sind die Startparameter (z.B. die Schichtdicke, die Strukturparameter usw.) so lange zu variieren, bis eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den gemessenen Datensätzen erreicht wird. Um eine möglichst gute Anpassung zu erzielen, ist es dabei sinnvoll, Simulationsrechnungen für mehrere Einfallswinkel oberhalb und unterhalb des kritischen Winkels durchzuführen und mit den experimentellen Daten zu vergleichen [Lüt03, Wag04, Kei10]. Werden ab-initio-Berechnungen der Feinstruktur des Absorptionskoeffizienten als Eingangsparameter für die Rekonstruktion verwendet, so können durch Anpassung an die gemessenen Spektren detaillierte Informationen über die oberflächennahe Nahordnungsstruktur (wie z.B. Bindungsabstände, Koordinationszahlen, Unordnungsparameter) gewonnen werden.

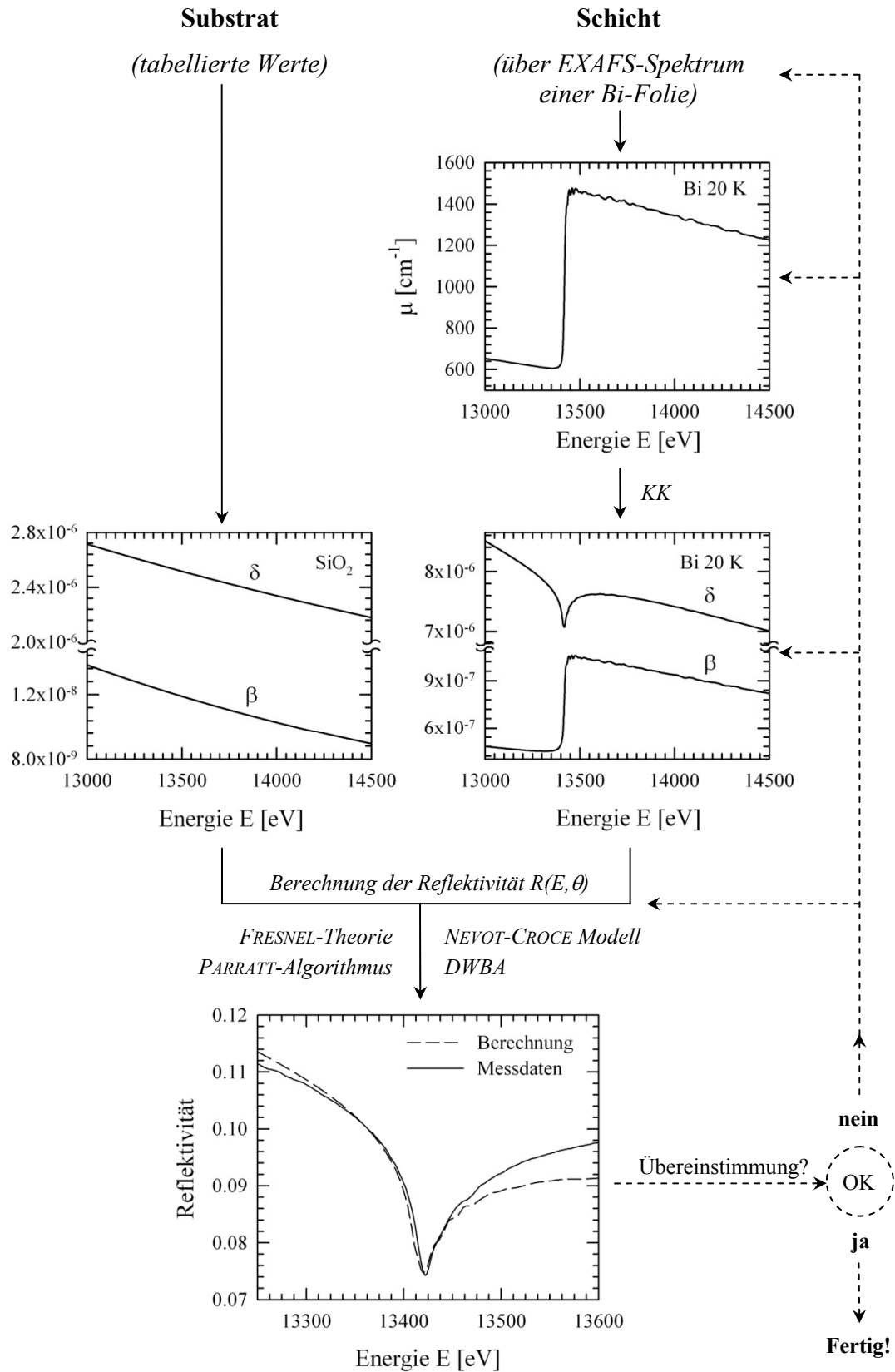


Abbildung 3.15: Simulationsschema für die Berechnung von GIXAS-Spektren aus Röntgenabsorptionsmessungen in Transmissionsgeometrie, am Beispiel von Bismut. Details siehe Text.

Dabei kann schon für ein einfaches System, wie z.B. eine Deckschicht auf einem Substrat, die Anzahl der freien Strukturparameter so groß werden, dass nicht immer eindeutige Strukturaussagen möglich sind. Im Allgemeinen wird man daher versuchen, die Anzahl der freien Strukturparameter so weit wie möglich zu begrenzen. Beispielsweise wird die Situation wesentlich vereinfacht, wenn die Struktur eines Teils (z.B. die des Substrates) oder einiger Teilbereiche des Probensystems (bei einem Multilagensystem) als bekannt vorausgesetzt werden, bzw. wenn auf die Berücksichtigung der Grenzflächenrauheiten verzichtet wird [Kei05].

4 Experimenteller Teil

4.1 Aufbau der Vakuumbeschichtungsanlage

Die im Folgenden beschriebene und im Rahmen dieser Arbeit konstruierte und aufgebaute UHV-Beschichtungsanlage ermöglicht es, dünne, hochreine Metall- und Halbmetallschichten bei Temperaturen zwischen $20\text{ K} \leq T \leq 420\text{ K}$ auf unterschiedlichsten Substraten abzuscheiden und über eine Kombination von Röntgenmethoden und elektrischen Widerstandsmessungen in situ zu analysieren. Ferner ist es mit dieser Anlage möglich, dünne Folien oder pulverförmige Proben mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie in dem genannten Temperaturbereich zu charakterisieren. Da die Experimente sowohl im institutseigenen Labor an der Bergischen Universität Wuppertal als auch an beiden Synchrotronstrahlungsquellen HASYLAB (Beamline BW1) in Hamburg und DELTA (Beamline 8) in Dortmund durchgeführt werden sollten, war eine große Flexibilität des gesamten Aufbaus wichtig. Dieser musste transportabel gestaltet werden und zügig auf- bzw. abbaubar sein sowie den experimentellen Gegebenheiten an den genutzten Synchrotronstrahlungsquellen Rechnung tragen (Kammergeometrie, Datenerfassung, Steuerung usw.).

Um die chemische Reinheit der Schichten sowie reproduzierbare Wachstums- und Untersuchungsbedingungen zu gewährleisten, musste unter Ultrahochvakuumbedingungen ($P \leq 10^{-8}$ mbar) gearbeitet werden, was spezielle Anforderungen an den Vakuumrezipienten und die darin enthaltenen Komponenten stellte. Außerdem sollten alle wichtigen Prozessparameter wie Restgasdruck, Aufdampfrate und Depositionstemperatur frei zugänglich und in weiten Bereichen manipulierbar sein.

In Abbildung 4.1 ist die aufgebaute UHV-Beschichtungsanlage mit allen wesentlichen Komponenten in der letzten Ausbaustufe schematisch dargestellt. Auf wichtige Bestandteile der Anlage wie den Probenhalter, die Verdampferquelle und die Röntgenfenster wird im Folgenden detailliert eingegangen. Basis der Beschichtungskammer ist der Edelstahlrezipient, der über verschiedenen Pumpen auf den für die jeweiligen Experimente erforderlichen Enddruck abgepumpt werden kann. Ein Durchflusskryostat, der direkt gegenüber der Verdampferquelle angebracht ist (siehe Abbildung 4.1), wird für die Kühlung und das Aufheizen der Substrate eingesetzt. Der Durchflusskryostat und der Probenhalter sind mit einem geschlossenen, zylinderförmigen

Hitzeschild (Hitzeschild Kryostat 1) umgeben, welcher die Proben vor der Wärmestrahlung der Kammerwände und der Verdampferquelle schützt. Der Hitzeschild wird während des Betriebs der Anlage mittels flüssigen Stickstoffs, der mit einem Überdruck von etwa 1 bar durch ein spiralförmig um den Kühlkörper aufgelötetes Rohrleitungssystem hindurch fließt, auf einer Temperatur von etwa 100 K gehalten. In Höhe der Substrate sind im Hitzeschild Ein- und Austrittsblenden für die Röntgenstrahlung und in der der Verdampferquelle zugewandten Seite eine rechteckige Öffnung mit austauschbarer Maske, welche die laterale Geometrie der Schicht festlegt, angebracht.

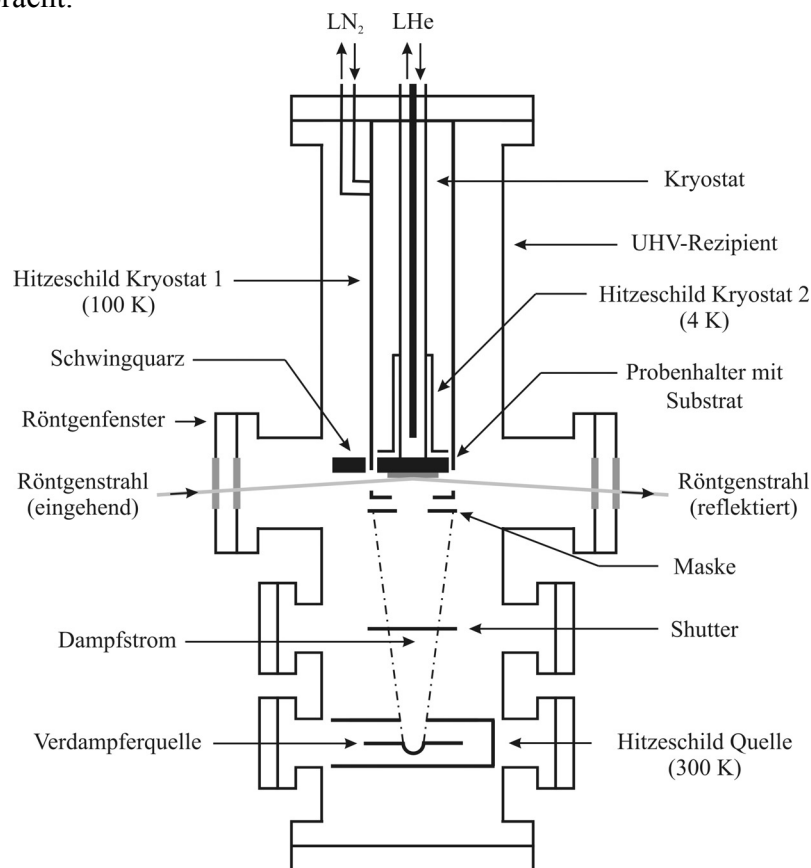


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der UHV-Beschichtungsanlage mit allen wesentlichen Komponenten (Details siehe Text).

Die Schichtherstellung erfolgt, wie bereits beschrieben, über thermisches Verdampfen des Schichtmaterials aus Wolfram- und Tantalschiffchen mit runder Mulde, wobei die Verdampferquelle zur Verminderung der Wärmebelastung der Substrate mit einem zusätzlichen Hitzeschild aus Edelstahl umgeben ist. Die Messung der Schichtdicke sowie der Depositionsrates erfolgt über einen wassergekühlten Schwingquarz, der in Kombination mit einem pneumatisch betriebenen Shutter die Präparation von Schichten mit reproduzierbarer Dicke ermöglicht. Für die Ein- und Auskopplung der Röntgenstrahlung in die Vakuummehrung wurden zwei seitlich angebrachte, differentiell gepumpte Röntgenfenster aus Kapton verwendet.

4.1.1 Vakuumrezipient

Die Basis der Vakuumbeschichtungsanlage bildet der UHV-Rezipient. Dieser wurde speziell für die experimentelle Nutzung an den beiden genutzten Synchrotronstrahlungsquellen HASYLAB und DELTA ausgelegt und ist mit einer Höhe von 600 mm und einem Innendurchmesser von 150 mm (Wandstärke min. 2,5 mm) kleiner als es sonst für Aufdampfanlagen typisch ist. Die geringen Kammerdimensionen liegen in der Notwendigkeit begründet, die Vakuumanlage in die Vielkreisgoniometer der Experimentierstationen montieren zu können. Die kompakte Bauweise und das daraus resultierende relativ geringe Gewicht der Kammer von etwa 110 kg vereinfachen zudem deren Transport sowie die Montage an den Röntgenmessplätzen.

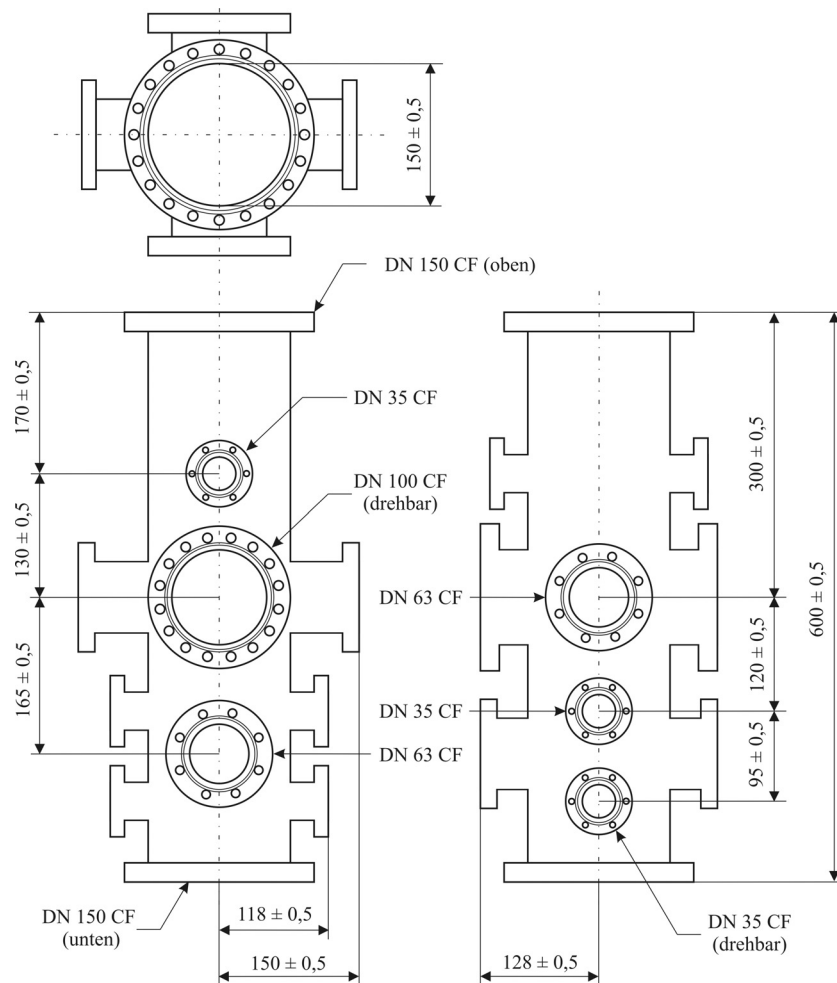


Abbildung 4.2: Maßstabsgetreue technische Zeichnung des Rezipienten mit allen wesentlichen Abmessungen. Die Vakuumkammer aus feuerpoliertem Edelstahl verfügt über insgesamt 14 kupfergedichtete CF-Flansche unterschiedlicher Größe, und besitzt eine Wandstärke von etwa 2,5 mm.

Der aus einem zylindrischen Korpus bestehende Rezipient verfügt über insgesamt 14 kupfergedichtete Flansche unterschiedlicher Größe (2 x DN 150 CF, 2 x DN 100 CF,

4 x DN 63 CF und 6 x DN 35 CF) und wurde von der Firma HOSITRAD nach unseren Vorgaben aus feuerpoliertem Edelstahl (SS 304) angefertigt und nach gängigem UHV Standard gereinigt. Vor dem Einbau der ersten Komponenten wurde der gesamte Rezipient blindgeflanscht und bei einer Temperatur von 500 K über ein externes Heizband unter Hochvakuumbedingungen mehrere Wochen ausgeheizt und anschließend mit einem Helium-Lecktest auf Dichtheit geprüft.

4.1.2 Vakuumherzeugung und Druckmessung

Für die Evakuierung des UHV-Rezipienten auf einen Druck zwischen 10^{-9} mbar und 10^{-10} mbar wurde eine Kombination aus magnetgelagerten Turbomolekularpumpen (TMP), einer ölfreien Membranvorpumpe und einer selbst konstruierten Kryopumpe (in Abbildung 4.1 als Hitzeschild Kryostat 1 bezeichnet) eingesetzt. Diese wurde gleichzeitig als Schutz des Kryostaten vor der Wärmestrahlung der Kammerwände und der Verdampferquelle verwendet. Die Druckmessung zwischen Vor- und Hauptpumpkreis erfolgt über eine Kaltkathode (PFEIFFER IKR 270), die Bestimmung des Restgasdrucks innerhalb des Vakuumrezipienten über ein Weitbereichsdruckmessgerät (VACOM ATMION), einer Kombination aus einer PIRANI- und einer BAYARD-ALPERT-Röhre (siehe hierzu auch Abbildung 4.3).

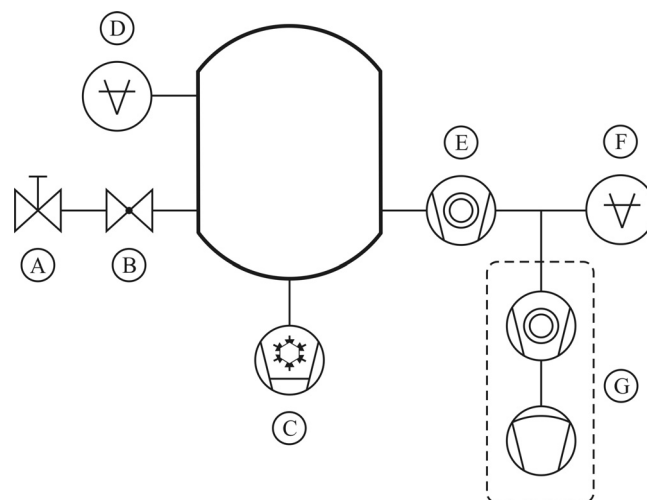


Abbildung 4.3: Aufbauschema (Druck) der Beschichtungsanlage. A: Feindosierventil, B: Absperrventil für Kammerbelüftung mit Ar oder N₂, C: Kryopumpe (Eigenbau), D: Druckmessgerät (VACOM ATMION), E: Turbomolekularpumpe (VARIAN V70), F: Druckmessgerät (PFEIFFER IKR 270), G: Pumpstand (PFEIFFER TSU 261).

Um eine möglichst hohe effektive Saugleistung zu erzielen, ist die im Hauptpumpkreis genutzte TMP (VARIAN V70) mit einer maximalen Saugleistung von 68 l/s (für N₂) über einem vorgeschalteten Schieber an einem seitlichen DN 63 CF-Flansch des Rezipienten montiert. Der seriell mit dieser TMP über ISO-KF gedichtete Wellbälge verbundene Pumpstand (PFEIFFER TSU 261, eine Kombination aus Membranvor-

pumpe und TMP) mit einer maximalen Saugleistung von 210 l/s (für N₂) wird als Vorpumpe eingesetzt. Er ermöglichte es, die Vakuumkammer innerhalb relativ kurzer Zeit (weniger als 15 min) auf den für das Hochlaufen der TMP notwendigen Restgasdruck von 10⁻³ mbar zu evakuieren. Nach dem Hochfahren aller Pumpen und dem Erreichen eines Enddrucks von etwa $\leq 10^{-5}$ mbar wurde in der Regel ein an der Außenwand des Rezipienten angebrachtes Heizband in Betrieb genommen. Das Ausheizen der Vakuumkammer erfolgte typischerweise bei einer Temperatur von etwa 400 K (bedingt durch die in der Anlage verbauten Komponenten waren keine höheren Temperaturen möglich). Ausgeheizt wurde generell so lange, bis der Kammerdruck auf etwa 10⁻⁸ mbar abgesunken war. Nach dem Abkühlen der Kammer auf Raumtemperatur stellte sich der mit diesen Pumpen minimal erreichbare Basisdruck von einigen 10⁻⁹ mbar ein.

Für das Erreichen von Kammerdrücken unterhalb von 10⁻⁹ mbar war ursprünglich eine Ionengetterpumpe vorgesehen, welche während der Röntgenmessungen zur Vermeidung von Vibrationen als einzige hätte in Betrieb sein sollen. Aus verschiedenen technischen Gründen musste allerdings auf diese Pumpe verzichtet werden. Als Alternative wurden verschiedene selbst konstruierte und mit flüssigem Stickstoff (LN₂) betriebene Kryopumpen eingesetzt [Ger05]. Diese wurden nach dem Ausheizen der Kammer bei einem Druck von 5·10⁻⁹ mbar zugeschaltet und verbesserten den erreichbaren Basisdruck der Vakuumanlage innerhalb kürzester Zeit um bis zu eine Größenordnung auf 5·10⁻¹⁰ mbar. Da Kryopumpen insbesondere bei LN₂-Temperatur Gase nur selektiv pumpen, war eine autarke Nutzung, wie zunächst für die IGP geplant, nicht möglich. Da sich die Vibrationen der TMP allerdings nicht negativ auf die Röntgenmessungen auswirkten, war der dauerhafte Betrieb der TMP für die Aufrechterhaltung des Kammerdrucks problemlos möglich.

4.1.3 Kryostat und Temperaturregelung/-messung

Für das Kühlen der Substrate auf kryogene Temperaturen wurde ein UHV-Durchfluss-Kryostat der Firma JANIS vom Typ ST-400 verwendet (siehe Abbildung 4.4). Dieser kann abhängig vom gewünschten Temperaturbereich sowohl mit LN₂, als auch mit LHe betrieben werden und erlaubt es, die Substrattemperaturen in Kombination mit einem integrierten 25 W Heizer prinzipiell zwischen 4 K und 475 K zu variieren. Die Temperaturmessung sowie deren Regelung erfolgte über einen Temperaturkontroller der Firma LAKESHORE, Modell 331. Als Temperatursensoren wurden zwei kalibrierte Silizium-Dioden (LAKESHORE DT-670B-SD) mit einer Genauigkeit von $\leq 0,15$ K im Messbereich zwischen 1,4 K und 475 K verwendet. Diese waren zum einen an der Kaltfläche des Kühlfingers (Sensor A) und zum anderen direkt auf der Substratoberfläche (Sensor B) angebracht. Der Temperaturunterschied der beiden Sensoren A und B war abhängig vom gewählten Temperaturbereich, zum Teil be-

trächtlich und konnte selbst nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts Werte von einigen 10 K erreichen. Dieser Sachverhalt lässt sich durch die thermische Trägheit des Systems, insbesondere bei der Verwendung von Glassubstraten, und durch die Wärmestrahlung der Kammerwände sowie die der Verdampferquelle (bis hin zu einigen 10 W) erklären.

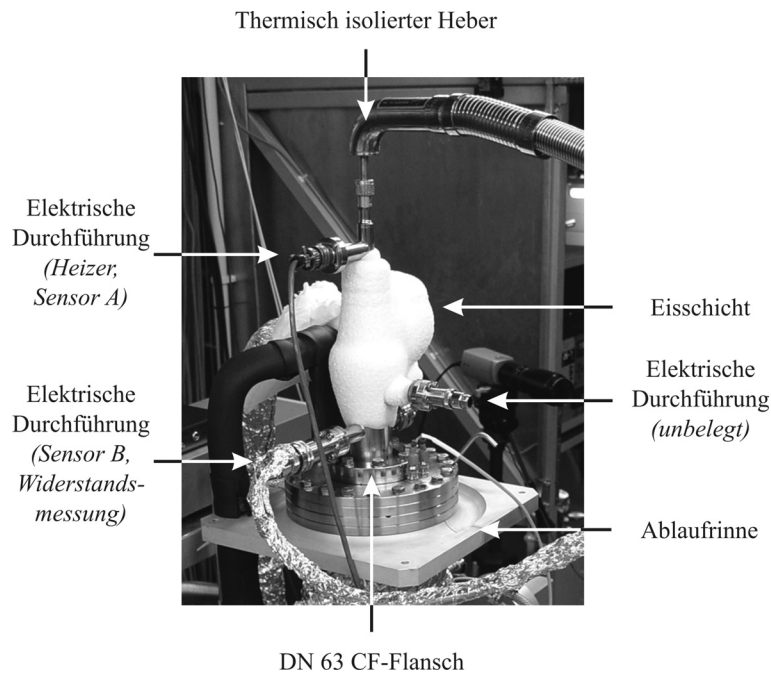


Abbildung 4.4: Anschlüsse (Luftseite) des verwendeten Kryostaten der Firma Janis vom Typ ST-400 während des Betriebs mit flüssigem Helium an der Beamline 8 am Synchrotron DELTA.

Der Effekt nahm typischerweise mit sinkender Proben­temperatur zu. So konnte die Temperatur der Glas-Substrate trotz sorgfältiger thermischer Kontaktierung des Probenhalters am Kühlfinger des Kryostaten und der Verwendung von Hitzeschilden nicht auf Temperaturen unterhalb von 20 K gebracht werden, obwohl der Kühlfinger gemäß Sensor A seine Endtemperatur von 4 K erreicht hatte. Die Temperaturregung erfolgte daher über Sensor B, während Sensor A nur zu Kontrollzwecken verwendet wurde. Da für die thermische Ankopplung der Probenhalter 0,5 mm dicke Indiumfolien (Schmelztemperatur: $T_M = 429,8 \text{ K}$ [Kit02]) verwendet wurden, musste die Maximaltemperatur in den hier beschriebenen Experimenten auf etwa 420 K beschränkt werden. Der über den Kryostaten abgedeckte Temperaturbereich lag aus diesem Grund generell zwischen etwa 20 K und 420 K.

Neben einer Zu-(d.h. dem Heber) und einer Ableitung für die flüssigen Gase verfügt der Kryostat über mehrere elektrische Durchführungen (zwei koaxial-, zwei 10-polige und eine 7-polige Durchführung), wie in Abbildung 4.4 zum Teil zu erkennen ist. Diese wurden zur Versorgung des Heizers und der Temperatursensoren sowie für

die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten verwendet. Während die obere der beiden 10-poligen Durchführungen bereits vom Hersteller fest mit dem Heizer und dem Sensor A verbunden war, konnten über die vakuumseitig an der zweiten 10-poligen Durchführung angebrachten Kaptondrähte (mit Kaptonfolie ummantelte Kupferlitzen, $\varnothing = 0,2$ mm) der Sensor B und die vier für die Leitfähigkeitsmessung verwendeten Kontakte angeschlossen werden. Die beiden coaxialen sowie die 7-polige Durchführung blieben im vorliegenden Aufbau unbelegt.

Der Kryostat wird über einen DN 63 CF-Flansch an die Vakuumkammer montiert (siehe Abbildung 4.4). Da ein Probenwechsel über eine Schleuse, wie sie sonst für UHV-Anlagen typisch ist, aus technischen Gründen nicht realisierbar war, musste beim Wechsel eines Substrats der komplette Kryostat ausgebaut werden. Infolgedessen war es notwendig, bei jedem Probenwechsel den Kryostaten und die Hitzeschilde auf Raumtemperatur aufzuwärmen, um die Kondensation von Wasserdampf aus der Luft nach dem Brechen des Vakuums zu unterbinden. Für einen einzigen Probenwechsel waren daher typischerweise 36 h nötig. Der Hauptteil der Zeit wurde dabei für das Aufwärmen der kalten Komponenten (etwa 4 h) und das Ausheizen der Kammer (mehr als 24 h) nach dem Evakuieren benötigt. Letzteres ist unabdingbar, um mit den verwendeten Pumpen wieder in den UHV-Bereich ($P \approx 10^{-9}$ mbar) vorstoßen zu können.

Der Kühlfinger des Kryostaten ist vakuumseitig auf einer thermisch isolierten Flüssigkeitsdurchführung (für LN_2 bzw. LHe) aus Edelstahl mit einer Gesamtlänge von etwa 300 mm befestigt. Mit einem mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Stö98] verändert sich deren Länge bei der Kühlung von Raumtemperatur auf etwa 20 K um typischerweise 1,3 mm. Da der Ausdehnungskoeffizient mit sinkender Temperatur kleiner wird, ist der Effekt der Längenänderung bei kryogenen Temperaturen zwar weniger stark ausgeprägt, liegt bei der vorliegenden Apparatur aber dennoch bei einigen $\mu\text{m}/\text{K}$ [Whi02]. Dies ist für die Schichtcharakterisierung mittels der verwendeten Röntgenmethoden von großer Bedeutung, da bei einer Strahlhöhe von typischerweise 200 μm bereits eine Veränderung der Probenposition (des Drehzentrums) um 10 μm großen Einfluss auf die Qualität und Aussagekraft der Spektren besitzen. Es wurde aus diesem Grunde stets sichergestellt, dass die Temperaturschwankungen während einer Messung nur im Bereich einiger K lagen und bei einem Wechsel des Temperaturbereichs von mehr als 10 K eine erneute Justage der Probe im Röntgenstrahl durchgeführt wurde.

4.1.4 Probenhalter

Für die Untersuchung unterschiedlicher Proben wurden zwei Probenhalter konstruiert, die über eine Schraubverbindung fest mit dem Kühlfinger des Kryostaten ver-

bunden werden konnten. Ein Probenhalter für flächige Substrate (Abbildung 4.5) zur Untersuchung dünner kryokondensierter Schichten und ein Halter für Metallfolien und pulverförmige Proben (Abbildung 4.6). Aufgrund des angestrebten Temperaturbereichs war neben der Vakuumtauglichkeit der verwendeten Materialien auch deren Wärmeausdehnung und thermische Leitfähigkeit von großer Bedeutung. In den Abbildungen sind die Probenhalter in einer dreidimensionalen Explosions-Darstellung (erstellt über das 3D-CAD-Programm SOLID EDGE) abgebildet.

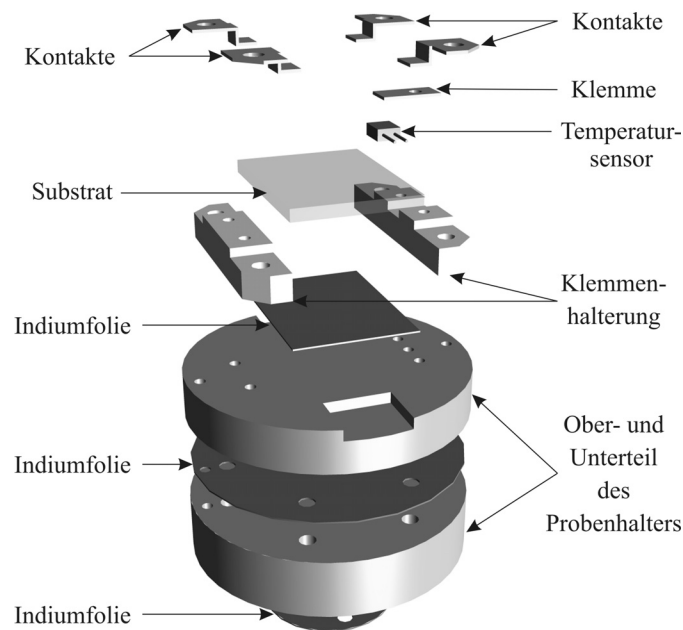


Abbildung 4.5: Maßstabsgetreue, dreidimensionale Explosions-Darstellung des Probenhalters für flächige Substrate zur Untersuchung dünner kryokondensierter Metallschichten. Die Einzelteile des Probenhalters sind über Schrauben (nicht gezeigt) miteinander verbunden.

Der Halter für Dünnschichtmessungen besteht aus einem zweigeteilten Korpus, gefertigt aus OFHC (Oxygen Free High Conductivity)-Kupfer, zwei Klemmenhalterungen aus Macor, einer mechanisch bearbeitbaren und elektrisch isolierenden Glaskeramik, Indiumfolien und vier elektrischen Kontakten. Letztere bestehen aus 1 mm dicken Berylliumbronze-Bleichen, einer Legierung aus Kupfer und 2 % - 5 % Beryllium, welche eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist und selbst bei kryogenen Temperaturen ihre Elastizität nicht verliert (Fixierung der Substrate). Um eine gute thermische Ankopplung der einzelnen Komponenten zu gewährleisten, sind zwischen allen auftretenden Verbindungsflächen 0,5 mm dicke Indiumfolien eingefügt. Die massive Ausführung des Probenhalters liegt in der Notwendigkeit begründet, eine möglichst plane und bei Temperaturänderungen verwindungssteife Auflagefläche zu schaffen, da sich schon eine minimale Erhöhung der Welligkeit der über die Klemmen fest eingespannten Substrate infolge einer ungleichmäßigen thermi-

schen Ausdehnung des Probenhalters negativ auf die Reflektivitätsmessungen auswirkt. Der für Transmissionsmessungen konstruierte Probenhalter (siehe Abbildung 4.6) besteht ebenfalls aus OFHC-Kupfer und ist über eine Folie aus Indium thermisch mit dem Kryostaten verbunden. Er ermöglicht die Untersuchung von bis zu drei Proben, ohne das Vakuum brechen zu müssen. Darüber hinaus eignet sich der Halter ebenso für die Analyse von pulverförmigen Proben. In diesem Fall werden die in den drei Kammern eingefüllten Proben von beiden Seiten mit dünnen Kapton- oder Aluminiumfolien umschlossen, die über zwei Klemmen fest mit dem Probenhalter verbunden werden [Are11].

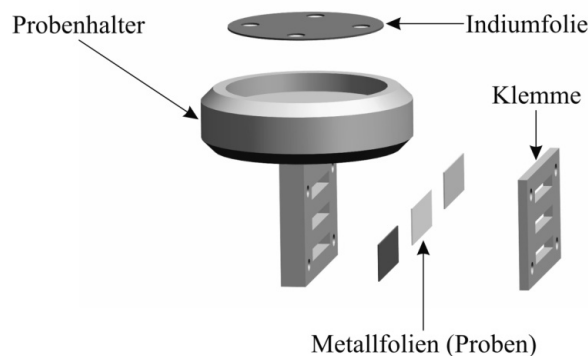


Abbildung 4.6: Maßstabsgetreue dreidimensionale Explosions-Darstellung des Probenhalters für Folien und pulverförmige Proben. Auf die Darstellung der Schrauben wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

4.1.5 Verdampferquelle

Die thermische Verdampfung des Schichtmaterials erfolgt über direkt geheizte Wolfram- oder Tantal-schiffchen mit Mulde zur Aufnahme des Verdampferguts. Aufgrund des kompakten Kammerdesigns kann die Befüllung der Schiffchen nicht innerhalb des Rezipienten durchgeführt werden, weshalb die Quelle so konzipiert ist, dass sie sich komplett über einen Flansch aus der Kammer herausnehmen lässt. Sie besteht, wie in Abbildung 4.7 zu erkennen, aus einem DN 35 CF-Flansch mit zwei keramikisolierten Hochstromdurchführungen, zwei an diesen befestigten Klemmen zur Aufnahme der Schiffchen und einer Führungsschiene aus Macor, welche die mechanische Stabilisierung der Quelle und deren reproduzierbare Positionierung innerhalb der Kammer gewährleistet. Sowohl die elektrischen Stromdurchführungen als auch die Klemmen sind aus OFHC-Kupfer angefertigt und so dimensioniert, dass sie einen Strom von maximal 200 A tragen können.

Als Quelle für den Heizstrom wird ein Hochstromtransformator mit Steuereinheit (4-TEC GmbH) verwendet. Der Transformator stellt sekundärseitig eine Leistung von maximal 3 kW (15 V/200 A) zur Verfügung und ist über zwei flexible, etwa 1 m lange Hochstromkabel mit einer Querschnittsfläche von je 120 mm² mit der Verdamp-

ferquelle verbunden. Die Verbindung wird luftseitig über zwei massive Kupfer-Klemmkontakte realisiert. Die zur Stromregelung verwendete Steuereinheit besteht dabei im Wesentlichen aus einem Wechselstromsteller, der manuell über ein Potentiometer angesteuert wird und der die primärseitig am Transformator anliegende Leistung und somit den Heizstrom reguliert. Die Steuereinheit enthält des Weiteren eine analoge Stromanzeige sowie eine 24 V Gleichspannungsversorgung die für das Schalten des Pneumatikventil des Shutters benötigt wird.

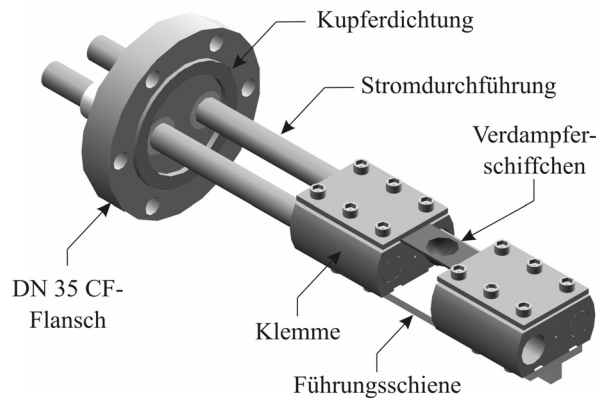


Abbildung 4.7: Darstellung der Verdampferquelle, bestehend aus einem DN 35 CF-Flansch mit zwei keramisolierten Stromdurchführungen, zwei Klemmen zur Aufnahme des Verdampferschiffchens und einer Führungsschiene aus Macor.

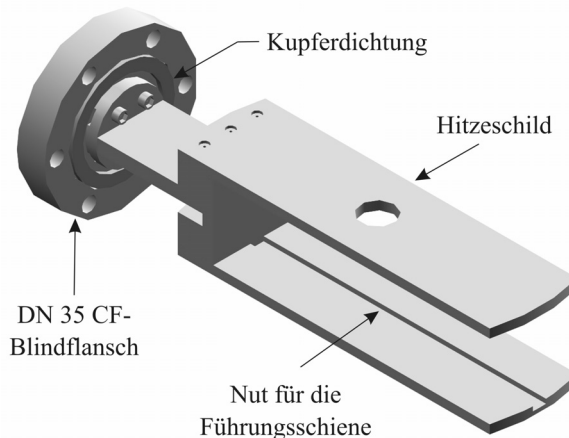


Abbildung 4.8: Darstellung des Edelstahl-Hitzeschildes der Verdampferquelle. Dieses schützt das Substrat während der Beschichtung vor der Wärmestrahlung der Quelle und dient zur exakten und reproduzierbaren Positionierung der Quelle innerhalb der Vakuumkammer.

An dem der Verdampferquelle gegenüberliegenden DN 35 CF-Flansch ist ein Hitzeschild aus 4 mm dicken Edelstahlplatten montiert, welche die Quelle von oben und unten umschließt. An der dem Substrat zugewandten Oberseite befindet sich eine Öffnung direkt oberhalb der Mulde des Verdampferschiffchens, mit einem Durchmesser von etwa 1 cm, durch welches das verdampfte Schichtmaterial austreten kann. In die

Unterseite ist eine 2 mm tiefe Führungsnut eingefräst, die der exakten Positionierung der Verdampferquelle innerhalb der Kammer dient (Abbildung 4.8). Die Notwendigkeit, die Verdampferquelle und den Kryostaten mit einem Hitzeschild zu umgeben, ergab sich aus den ersten experimentellen Beobachtungen bei der Beschichtung von Glas-Substraten mit Gold. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Substrattemperatur ($T_D = 78 \text{ K}$) bei der Beschichtung innerhalb von nur 2 min aufgrund der Wärmestrahlung der Quelle um bis zu 15 K anstieg [Ger05]. Nach dem Einbau der Hitzeschilde konnte während der Beschichtung keine messbare Temperaturerhöhung mehr festgestellt werden.

4.1.6 Schichtdickenmessung

Die Depositionsrate sowie die Dicke der Schichten wurde mit einem handelsüblichen wassergekühlten Schwingquarz bestimmt und über ein Schichtdickenmessgerät MAXTEC TM-350 ausgelesen. Der Schwingquarz wurde in der oberen Kammerhälfte in Höhe des Substrats angebracht. Da die Depositionsrate eine räumliche Verteilung aufweist, war es zunächst notwendig, den Schwingquarz auf seine Position hin zu kalibrieren. Hierzu wurden mehrere Schichten mit einer am Messgerät fest eingestellten Dicke aufgedampft und diese über Röntgenreflektivitätsmessungen verifiziert. Die Diskrepanz zwischen Ist- und Sollwert wurde anschließend über einen Kalibrierungsfaktor am Messgerät angeglichen, so dass beide Werte im Bereich der Messfehler übereinstimmten. Zu beachten ist, dass für die Messung der Schichtdicke über den Schwingquarz sowohl die akustische Impedanz wie auch die Dichte des Schichtmaterials am Messgerät fest eingestellt werden mussten. Da die Dichte aufgedampfter Schichten mitunter stark temperaturabhängig ist, war insbesondere bei kryokondensierten Schichten eine Abweichung von Rate und Dicke zu erwarten. Die mit dem Quarz bestimmten Werte wurden somit nur als Richtwerte angesehen und stets mittels Röntgenreflektivitätsmessungen überprüft. Nach der Vorwahl einer gewünschten Schichtdicke wurde ein pneumatisch betriebener Shutter zu Beginn des Beschichtungsvorganges automatisch geöffnet und bei Erreichen dieser Schichtdicke wieder zwischen Probe und Verdampferquelle gefahren, wodurch der Bedampfungsvorgang gestoppt wurde. Der Shutter befindet sich an einem CF100-Flansch unmittelbar über der Verdampferquelle und schloss innerhalb von ca. 0,2 s. Bei typischen Aufdampfraten von 0,25 nm/s war die durch das Öffnen und Schließen des Shutters hervorgerufene Schichtdickenabweichung mit 0,05 nm vernachlässigbar gering.

4.1.7 Röntgenfenster

Für die Ein- und Auskopplung der Röntgenstrahlung in die Vakuumkammer wurden zwei Fenster benötigt. Diese sollten im Energiebereich zwischen 10 keV und 15 keV einen möglichst geringen Absorptionskoeffizienten aufweisen, ultrahochvakuum-

kompatibel sein und sich möglichst einfach austauschen lassen. Standardröntgenfenster, wie sie an Synchrotronstrahlungsquellen typischerweise Verwendung finden, bestehen aus Beryllium, einem extrem harten und hitzebeständigen Element, das Röntgenstrahlung kaum absorbiert. Nachteilig sind allerdings dessen Toxizität und Sprödigkeit und in Folge dessen die aufwendige Handhabung und schwierige Reinigung. Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, die Verwendung dieses Materials zu umgehen. Ein geeigneter Lösungsansatz bot die Verwendung dünner Kapton- (DUPONT-Markennamen für Polyimid) Folien, da sich dieses Material bereits bei anderen in der Arbeitsgruppe durchgeführten Röntgenexperimenten bewährt hatte. Kapton besitzt eine amorphe Struktur, eine hohe mechanische und thermische Stabilität (zwischen 0 K und 700 K), einen geringen Absorptionskoeffizienten im Röntgenbereich und ist zudem UHV-kompatibel.

Es zeigte sich allerdings, dass die Diffusion von Luftmolekülen durch die zwischen 75 μm und 250 μm dicken Folien das Erreichen eines Ultrahochvakuums prinzipiell unmöglich machte. Der niedrigste mit einem Einfachfenster erreichte Enddruck lag bei etwa 10^{-6} mbar. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein differentiell gepumptes Fenster-System entwickelt. Dieses besteht wie in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 gezeigt, aus einem DN 63 CF-Flansch mit kreisförmiger Bohrung (\varnothing 38 mm), welche zu beiden Seiten von Wechselrahmen aus Edelstahl umschlossen war. Diese wurden über Viton-Dichtungen fest mit dem Flansch verschraubt und konnten bei Bedarf einfach ausgetauscht werden. Auf die Wechselrahmen wurden dünne Kaptonfolien mit einer Dicke von 125 μm (luftseitig) bzw. 75 μm (vakuumseitig) über einen Zweikomponentenkleber (UHU plus endfest 300) aufgeklebt und diese Verbindung bei 400 K für 20 min in einem Ofen ausgehärtet.

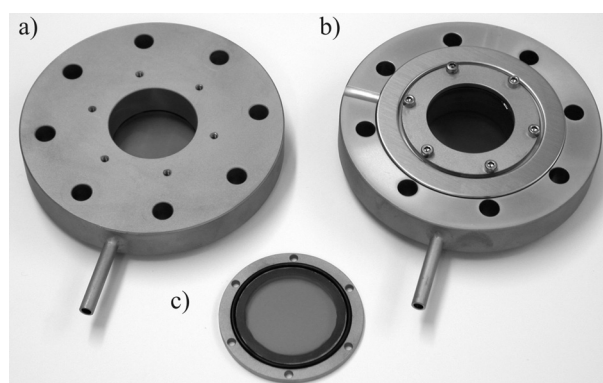


Abbildung 4.9: Fotos der verwendeten differentiell gepumpten Röntgenfenster. Diese bestehen im Wesentlichen aus DN 63 CF-Flanschen mit kreisförmiger Bohrung, welche zu beiden Seiten von Wechselrahmen aus Edelstahl umschlossen sind. Gezeigt ist: a) die Luftseite des Fensters, b) die Vakuumseite mit Kupferdichtring und aufgeschraubtem Wechselrahmen, c) ein Wechselrahmen mit aufgeklebter Kaptonfolie und Viton-Dichtring. Details hierzu sind dem Text zu entnehmen.

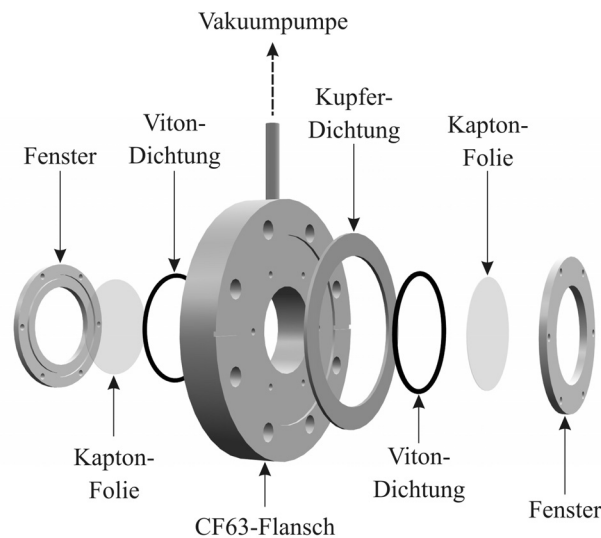


Abbildung 4.10: *Dreidimensionale Explosions-Darstellung der verwendeten differentiell gepumpten Röntgenfenster, bestehend aus dünnen Kaptonfolien, die aufgeklebt auf Wechselrahmen über Viton-Dichtungen auf einem DN 63 CF-Flansch montiert wurden. Auf die Darstellung der Schrauben wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.*

Der zwischen den Folien liegende Hohlraum wurde über eine seitliche Bohrung im Flansch auf einen Druck von etwa 10^{-6} mbar abgepumpt, was die Diffusion von Luftmolekülen in den Vakuumrezipienten effektiv unterband. Pumpzeit und Enddruck unterschieden sich bei dieser Fenstervariante nicht mehr messbar von denen des Aufbaus ohne Fenster und erfüllten damit sehr gut die gestellten Anforderungen. Der Transmissionskoeffizient für Röntgenstrahlung liegt im Energiebereich zwischen 10 keV und 15 keV für ein Kapton-Fenster (Gesamtfoliendicke $200\ \mu\text{m}$) oberhalb von 90 % [Hen95]. Dies entspricht in etwa dem Wert eines Beryllium-Fensters mit vergleichbarem Durchmesser, welches eine Mindestdicke zwischen 0,5 mm und 1 mm besitzen muss, um mechanisch stabil zu sein.

4.1.8 Restgasanalyse

Zur Analyse der Restgaszusammensetzung konnte bei Bedarf an einem der beiden oberen CF35-Flansche (siehe Abbildung 4.2) - geschützt vor dem Teilchenstrom des Verdampfers - ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) des Typs PFEIFFER PRISMA QMS-200 angebracht werden. Aus Platzgründen konnte dieses Gerät an der Beamlinie 8 bei DELTA nicht verwendet werden, so dass sich die Aufnahme der Spektren auf Messungen an der Beamlinie BW1 (HASYLAB) und im institutseigenen Labor beschränken. In Abbildungen 4.11 sind zwei repräsentative Spektren gezeigt, welche während der Anfangsphase des Aufbaus im institutseigenen Labor aufge-

nommen wurden. Spektrum A wurde nach dem Ausheizen und dem Herunterkühlen des Kryostaten (mit LN₂) und der Hitzeschilde bei einem Druck von 10⁻⁹ mbar aufgenommen. Spektrum B zeigt die Restgaszusammensetzung während des Ausheizens der Vakuumanlage bei einem Kammerdruck von 10⁻⁷ mbar und einer Temperatur von 400 K.

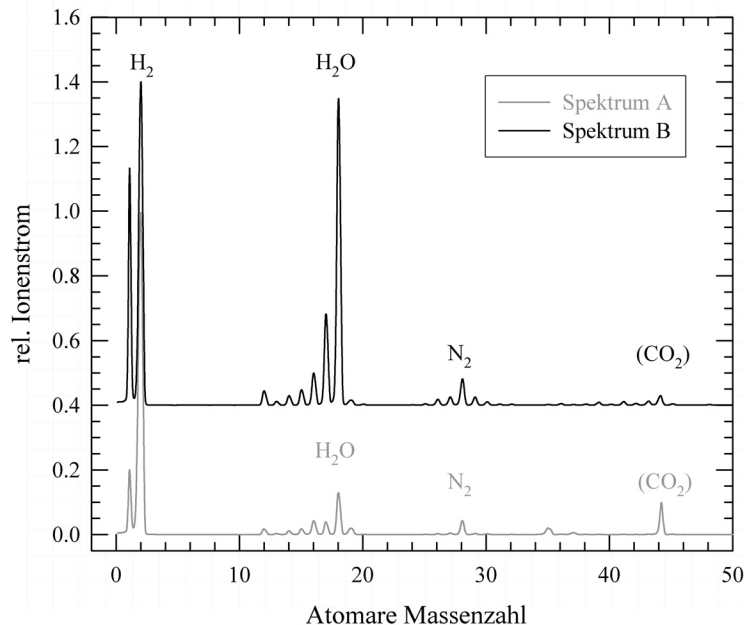


Abbildung 4.11: Massenspektrum A: Aufgenommen bei 10⁻⁹ mbar nach dem Ausheizen und dem Herunterkühlen des Kryostaten und der Hitzeschilde auf 78 K und Spektrum B: Aufgenommen während des Ausheizens der Anlage bei 10⁻⁷ mbar; Beide Spektren wurden auf die Lage der Wasserstoff-Hauptpeaks kalibriert und die Höhe der Ionenströme auf deren Maxima normiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Spektrum B um 0,4 Einheiten angehoben.

Beide Spektren sind auf die Lage der Wasserstoff-Hauptpeaks bei 2 atomaren Masseneinheiten kalibriert und die Höhe der Ionenströme jeweils auf deren Maximum normiert. Deutlich zu erkennen ist, dass während des Ausheizens die Wasserstoffpeaks bei 1 und 2 atomaren Masseneinheiten sowie die Wasser-Peaks bei 16, 17 und 18 atomaren Masseneinheiten das Spektrum dominieren. Neben diesen sind auch die Stickstoff-Peaks bei 14, 28, und 29 und ein weniger stark ausgeprägter Peak bei 44 (vermutlich Kohlendioxid) atomaren Masseneinheiten zu beobachten.

Durch die Ausheizprozedur und/oder durch die Physisorption der Wassermoleküle an den tiefkalten Flächen des Kryostaten und der Kryopumpe wird der Anteil des Wassers im Restgasspektrum gegenüber dem des Wasserstoffs stark reduziert. Dominiert wird die Restgaszusammensetzung somit maßgeblich durch den verbliebenen Wasserstoff. Dieser besitzt einen Schmelzpunkt von 14,2 K [Kit02] und wird daher beim

Kühlen der Proben mit flüssigem Helium ebenso wie die restlichen Wassermoleküle teilweise auf der Substratoberfläche und den Kryostatoberflächen kondensieren. Bei der Interpretation der Messdaten ist dieser Effekt zu berücksichtigen. Neben der Analyse der Restgaszusammensetzung wurde das QMS während der Konstruktionsphase der Anlage zudem für die Lecksuche eingesetzt. Wie empfindlich dieses Verfahren ist, zeigte sich bei der Dichtheitsprüfung der Röntgenfenster, bei der trotz der differentiellen Pumpstufe und gutem Enddruck der Kammer eine schwache Heliumdiffusion in das UHV nachweisbar war.

4.2 Experimenteller Aufbau am Speicherring

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden sowohl am Röntgenmessplatz (Beamline) BW1 des Speicherrings DORIS III am Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB (DESY) sowie am Röntgenmessplatz 8 des Speicherrings DELTA der Technischen Universität Dortmund (betrieben vom Zentrum für Synchrotronstrahlung) durchgeführt. Der experimentelle Aufbau an den beiden Messplätzen soll im Folgenden im Detail beschrieben werden. Dieser unterscheidet sich für beide Beamlines nur in einigen wenigen Details, worauf an entsprechender Stelle näher eingegangen werden soll. Zuvor wird eine kurze Zusammenfassung der experimentellen Gegebenheiten an den beiden verwendeten Röntgenmessplätzen gegeben.

4.2.1 Röntgenmessplatz BW1 (HASYLAB)

Bei der dedizierten Synchrotronstrahlungsquelle DORIS III des Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB handelt es sich um einen Speicherring, der mit Positronen der kinetischen Energie 4,45 GeV und einem maximalen Ringstrom von 140 mA betrieben wird (Lebensdauer etwa 15 Stunden) [Has11]. Die Quelle der Synchrotronstrahlung an der Beamline BW1 ist ein Undulator mit 127 Perioden und einem maximalen Magnetfeld von 0,8 T, dessen verfahrbares magnetisches Gap bei allen durchgeführten Messungen auf das Minimum von 14 mm eingestellt war, um im verwendeten Energiebereich zwischen 11600 eV und 15000 eV die maximale Strahlintensität zur Verfügung zu haben. Die Strahlungscharakteristik des Undulators entspricht in diesem Fall im Wesentlichen der eines Wigglers. Die vertikale Quellgröße (-divergenz) der von diesem emittierten Synchrotronstrahlung beträgt $211 \mu\text{m}$ ($317 \mu\text{rad}$), die horizontale $2206 \mu\text{m}$ ($57,7 \mu\text{rad}$).

Die Selektion diskreter Energien aus dem vom Undulator erzeugten Strahlungsspektrum erfolgte über einen Doppelkristall-Monochromator mit zwei planparallelen Si(111)-Kristallen, die in der so genannten (+,-) Anordnung montiert sind. Diese befinden sich auf zwei separaten Goniometern, die unabhängig voneinander in vertikaler

ler und horizontaler Richtung bewegbar sind, so dass der monochromatische Röntgenstrahl für alle Energien stets eine konstante Austrittshöhe besitzt (fixed exit Geometrie). Neben einer indirekten Wasserkühlung zum Schutz des ersten Kristalls vor der intensiven Strahlleistung des weißen Synchrotronstrahls befindet sich unter diesem ein Piezo-Kipptisch, der eine Verkippung des Kristalls um wenige Bogensekunden ermöglicht. Hierüber können höher harmonische Oberwellen des Strahlungsspektrums aufgrund ihrer deutlich geringeren Halbwertsbreite bezüglich der Grundwelle aus dem vom Monochromator transmittierten Strahl eliminiert werden (siehe hierzu unter anderem [Mat80,Bat91]). Der an der Beamline BW1 insgesamt zugängliche Energiebereich erstreckt sich von 3 keV bis etwa 15 keV mit einer Energieauflösung von $\Delta E/E \approx 10^{-4}$.

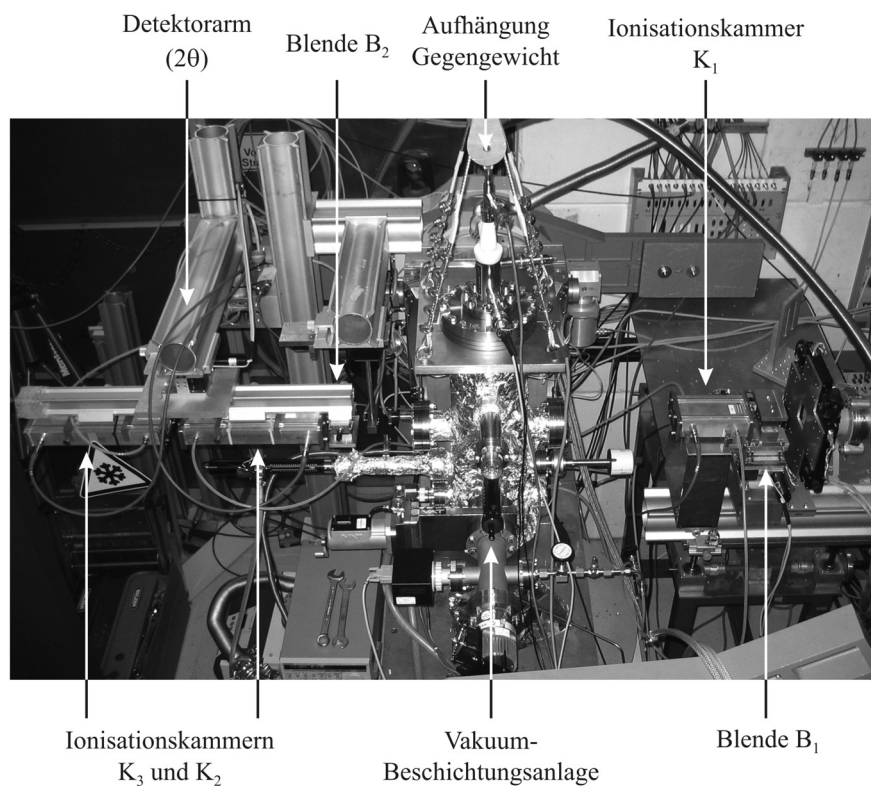


Abbildung 4.12: Photo des experimentellen Aufbaus, aufgenommen während der Untersuchung dünner kryokondensierter Goldschichten am Röntgenmessplatz BW1 (HASYLAB), Strahlrichtung von rechts nach links.

Für die Aufnahme der Reflektivitätskurven und der Röntgenabsorptionsspektren steht an der Beamline BW1 ein modifiziertes HUBER 5020 6-Kreis-Diffraktometer zur Verfügung, in dem die UHV-Beschichtungsanlage eingebaut wurde (siehe hierzu Abbildung 4.12). Über diese konnten eine exakte Probenjustage vorgenommen und die Einfallswinkel und Ausfallswinkel mit einer Genauigkeit im Bereich weniger Bogensekunden eingestellt werden. Für weiterführende Informationen zur Beamline und deren Komponenten sei auf [Fra95] verwiesen.

4.2.2 Röntgenmessplatz 8 (DELTA)

Der verwendete Röntgenmessplatz 8 befindet sich am Speicherring DELTA der Technischen Universität Dortmund. Dessen Betrieb erfolgt mit Elektronen der Energie 1,5 GeV und einem Ringstrom von maximal 120 mA (Lebensdauer etwa 5 bis 10 Stunden) [Tol03]. Die Beamline ist speziell konzipiert für Röntgenabsorptions-, Beugungs- und oberflächenempfindliche Röntgenreflektivitätsexperimente im Energiebereich zwischen 1 keV bis 25 keV. Die Quelle der Synchrotronstrahlung an der Beamline 8 ist ein supraleitender asymmetrischer Wiggler (SAW) mit einem magnetischen Gap von 18 mm, der im vorliegenden Fall in seinem asymmetrischen Modus betrieben wurde. Hierbei werden nur 5 seiner insgesamt 10 Perioden mit einem maximalen Magnetfeld von 5,3 T (Wiggler Parameter 149, kritische Energie etwa 8 keV) zur Strahlerzeugung ausgenutzt. Dessen vertikale Quellgröße (-divergenz) beträgt $80 \mu\text{m}$ ($\pm 0,34 \text{ mrad}$), die horizontale Quellgröße $360 \mu\text{m}$ ($\pm 25 \text{ mrad}$). Da die vom Wiggler emittierte Synchrotronstrahlung auf insgesamt drei verschiedene Beamlines (Beamline 8, 9 und 10) verteilt wird, steht jedem Messplatz nur ein Strahl mit einer Größe von $0,68 \text{ mrad}$ (vertikal) x 5 mrad (horizontal) zur Verfügung.

Die Selektion diskreter Energien aus dem vom Wiggler erzeugten Strahlungsspektrum erfolgt über einen Doppelkristall-Monochromator, der drei unterschiedliche Kristallpaare (Si(311), Si(111) und YB_{66} (400)) enthält, die über unterschiedliche Goniometer separat voneinander bewegt werden können. Für die Durchführung der im Folgenden beschriebenen Messungen wurden ausschließlich die beiden Si(111)-Kristalle verwendet (fixed exit Geometrie). Der erste Kristall verfügt dabei über eine indirekte Wasserkühlung, mit der eine vom weißen Synchrotronstrahl hervorgerufene Wärmebelastung des Kristalls von maximal 500 W ausgeglichen werden kann. Kombiniert ist diese mit einem Biegemechanismus, der die Ausbildung einer thermischen Beule auf der Kristalloberfläche kompensiert [Zae02], was letztlich eine Energieauflösung von $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ ermöglicht.

Für die Aufnahme der Reflektivitätskurven und der Röntgenabsorptionsspektren steht an der Beamline 8 ebenfalls ein HUBER Vielkreis-Diffraktometer zur Verfügung [Lüt09b]. Im Gegensatz zu dem an der Beamline BW1 verwendeten Diffraktometer konnte aufgrund seiner hohen maximalen Traglast von 200 kg die Vakuumanlage (Gesamtgewicht etwa 110 kg) ohne die Verwendung eines Gegengewichts [Ger06] (siehe Abbildung 4.12) betrieben werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil dieses Röntgenmessplatzes, da trotz einer speziellen Aufhängung des Gegengewichts am Rezipient, die das Experiment quasi drehmomentfrei lagert, eine Beeinflussung der Messungen am BW1 durch Rückstellkräfte auf das Proben-Goniometer nicht ausgeschlossen werden konnte. Für weiterführende Informationen zur Beamline 8 sei auf folgende Literatur verwiesen [Fra09,Lüt09b].

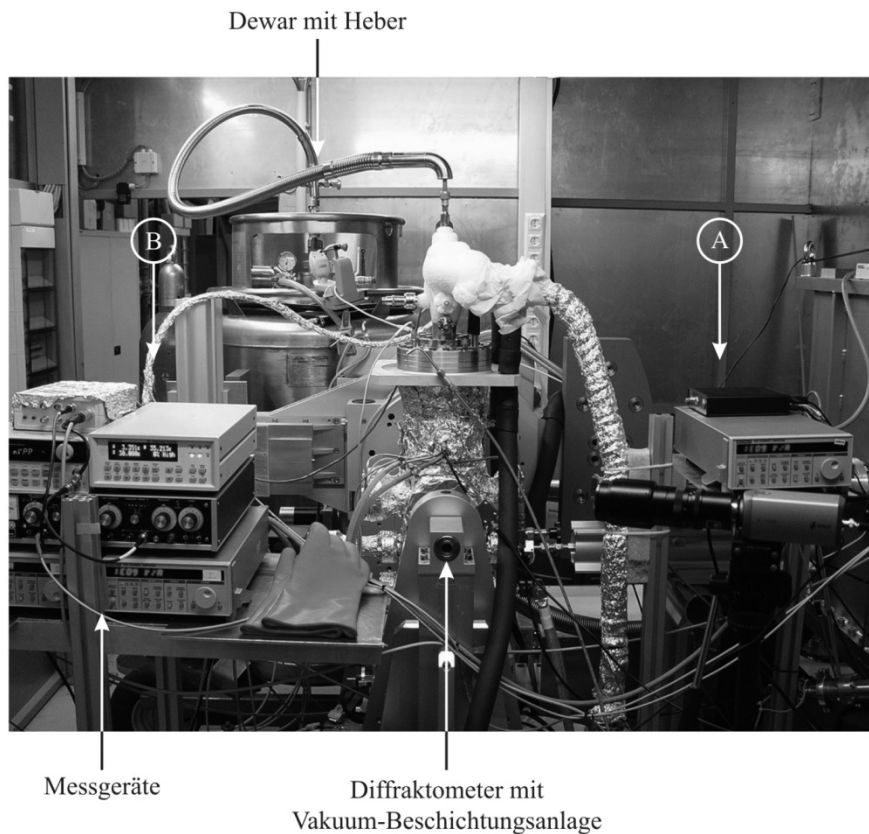


Abbildung 4.13: Photo des experimentellen Aufbaus, aufgenommen während der Untersuchung dünner kryokondensierter Bismutschichten am Röntgenmessplatz 8 (DELTA). Die bei diesem Photo verdeckten Komponenten des Aufbaus (an den Positionen A und B) sind in nachfolgender Abbildung gezeigt, Strahlrichtung von rechts nach links.

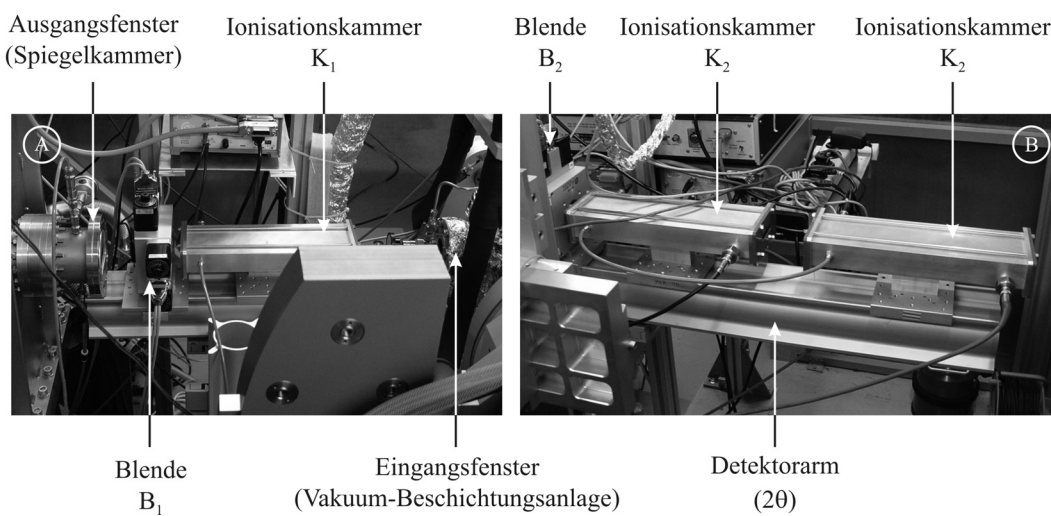


Abbildung 4.14: Photo der in Abbildung 4.13 verdeckten Komponenten des experimentellen Aufbaus (Position A und B) am Röntgenmessplatz 8 (DELTA), Strahlrichtung von links nach rechts.

4.2.3 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.15 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau für die Charakterisierung dünner kryokondensierter Schichten über Messungen unter streifendem Einfall am Röntgenmessplatz eines Synchrotrons. Der vom Monochromator ausgehende monochromatische Röntgenstrahl gelangt über ein Strahlungsfenster in die Experimentierhütte und wird dort über eine Blende (bzw. ein Blendensystem) B_1 zunächst in vertikaler (Strahlhöhe) und horizontaler (Strahlbreite) Richtung eingeschränkt. Die Dimensionen des für die Durchführung der Experimente verwendeten Röntgenstrahls orientieren sich im Wesentlichen an der Probengeometrie und wurden im vorliegenden Fall auf Werte zwischen etwa 8 mm und 10 mm (Strahlbreite) sowie 125 μm und 250 μm (Strahlhöhe) eingestellt.

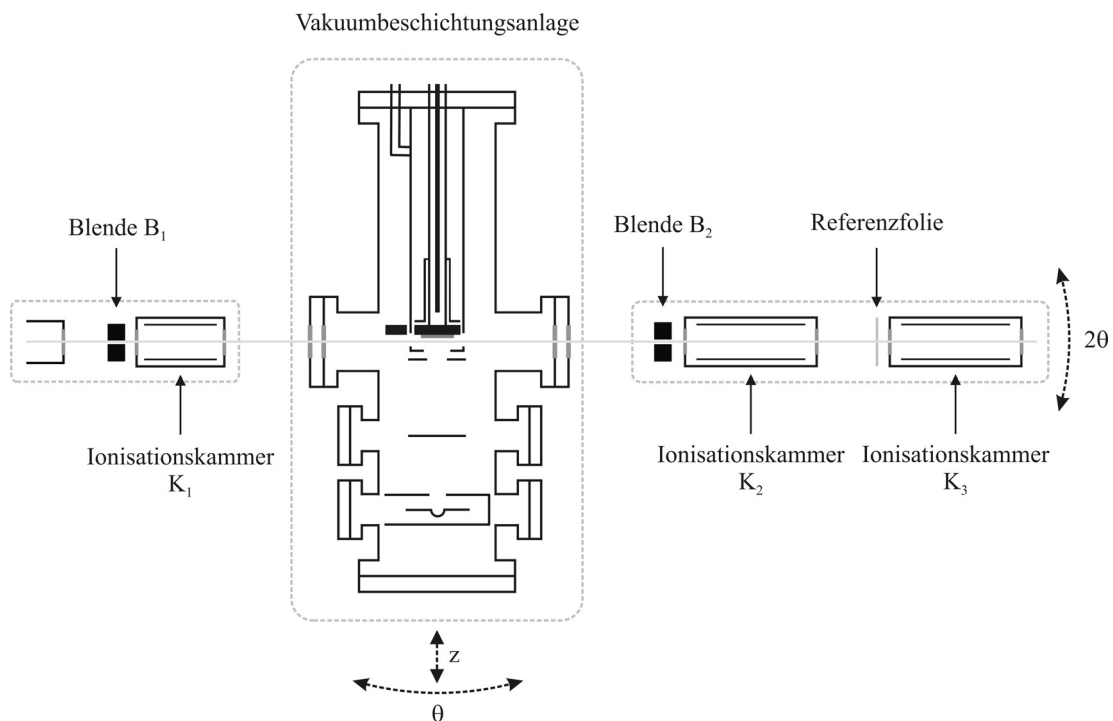


Abbildung 4.15: Schematische Abbildung des experimentellen Aufbaus für die Durchführung von Röntgenabsorptions- und Reflektivitätsmessungen zur in-situ-Charakterisierung dünner Schichten unter UHV-Bedingungen. Strahlrichtung von links nach rechts.

Nach der Festlegung der Strahlgeometrie wird die Intensität I_0 des Röntgenstrahls über die Ionisationskammer K_1 gemessen, bevor dieser durch ein differentiell gepumptes Strahlungsfenster in die Vakuumkammer eindringt und dort unter dem Einfallswinkel θ auf die Substrat- bzw. Schichtoberfläche auftrifft. Sowohl die Blende B_1 als auch der Detektor K_1 sind auf einer vom Diffraktometer unabhängigen und in der Höhe verstellbaren Halterung montiert (siehe Abbildung 4.14), und werden nach deren Justage im Strahl für die folgenden Messungen nicht mehr bewegt.

Die Intensität I_1 des von der Substratoberfläche unter dem Ausfallswinkel 2θ reflektierten Röntgenstrahls wird mit einer zweiten Ionisationskammer K_2 gemessen, deren Akzeptanzwinkel durch die Blende B_2 festgelegt wird. Deren vertikale Öffnung wurde abhängig von der Messmethode auf Werte zwischen etwa $250\ \mu\text{m}$ und $500\ \mu\text{m}$ eingestellt. Hinter B_2 und K_2 ist eine dritte Ionisationskammer K_3 auf dem Detektorarm befestigt, um das Absorptionsspektrum einer Referenzfolie simultan zu den Absorptionsmessungen der Probe aufzunehmen. Hierüber kann eine reproduzierbare Energiekalibrierung für jede Einzelmessung gewährleistet werden.

4.2.4 Verwendete Detektoren

Die Messung der Strahlleistung (Intensität I) erfolgte bei den vorliegenden Experimenten mit Hilfe von Ionisationskammern [Tim83,Blu93], d.h. durch die Messung des Ionisationsstroms eines Inertgases (z.B. N_2 , Ar, Kr). Eine Ionisationskammer besteht im Wesentlichen aus einem luftdichten, elektrisch leitfähigen Behälter (im vorliegenden Fall Aluminium) mit zwei Strahlungsfenstern (z.B. dünnen Kaptonfolien) und zwei planparallelen Kondensatorplatten, die ein homogenes elektrisches Feld in der Größenordnung von mehreren $100\ \text{V/cm}$ erzeugen (siehe Abbildung 4.16).

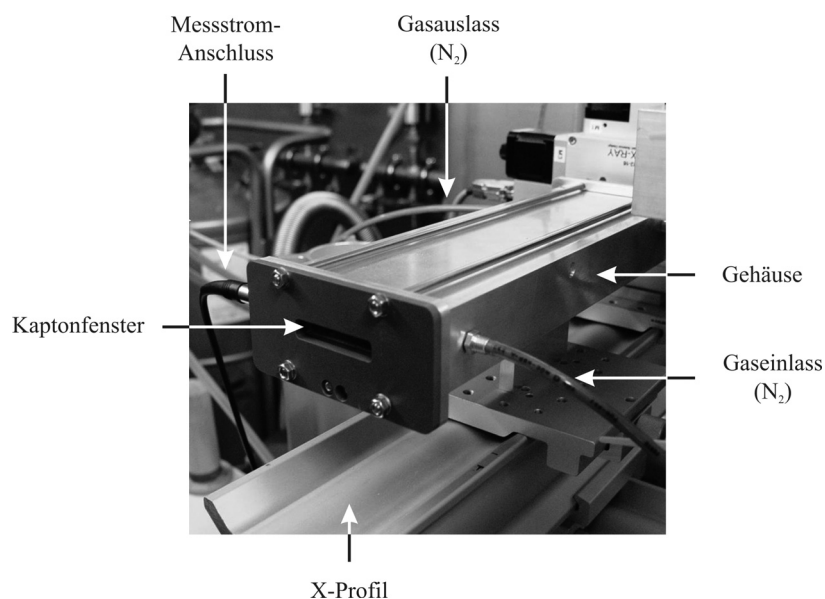


Abbildung 4.16: Photo der ersten Ionisationskammer K_1 an der Beamline 8 (DELTA). Im Hintergrund ist die Vierbackenblende B_1 zu sehen, die für die Festlegung der Geometrie des Primärstahls verwendet wird. Im Photo nicht zu sehen ist der an der rechten Kammerseite angebrachte Hochspannungsanschluss, der für die Versorgung der beiden eingebauten Kondensatorplatten benötigt wird.

Die Kammer wird während des Betriebs kontinuierlich bei leichtem Überdruck und geringem Gesamtfluss von einem Inertgas durchströmt. Durchquert die Synchrotronstrahlung die Ionisationskammer, so wird sie in dieser teilweise absorbiert und

erzeugt dabei ionisierte Gasteilchen und Elektronen. Die Anzahl der zwischen den Kondensatorplatten erzeugten Ladungsträger ist dabei proportional zur Intensität der Synchrotronstrahlung. Durch das zwischen den Kondensatorplatten aufgebaute elektrische Feld driften die Ladungsträger entsprechend ihres Vorzeichens zu einer der beiden auf unterschiedlichem Potential befindlichen Elektroden und führen dort zu einem messbaren Stromfluss. Dessen Stärke liegt üblicherweise in der Größenordnung von lediglich einigen 10^{-6} A bis 10^{-10} A und muss infolgedessen verstärkt werden. Hierzu wurden im vorliegenden Fall Stromverstärker vom Typ KEITHLEY 427 und KEITHLEY 428 verwendet, die eine zum Eingangsstrom proportionale und weiterverwertbare Ausgangsspannung (0 V bis 10 V), mit einer wählbaren Verstärkung von bis zu 10^{11} V/A, liefern. Diese Spannungssignale werden über einen Spannungsfrequenz-Wandler in Rechtecksignale transformiert, deren Frequenz linear von der Eingangsspannung abhängt, und von einem Rechner aufgezeichnet. Die Anzahl der von einem Frequenzzähler in einem bestimmten Zeitintervall registrierten Pulse ist proportional zur Anzahl der absorbierten Photonen und somit indirekt zur Strahlungsintensität.

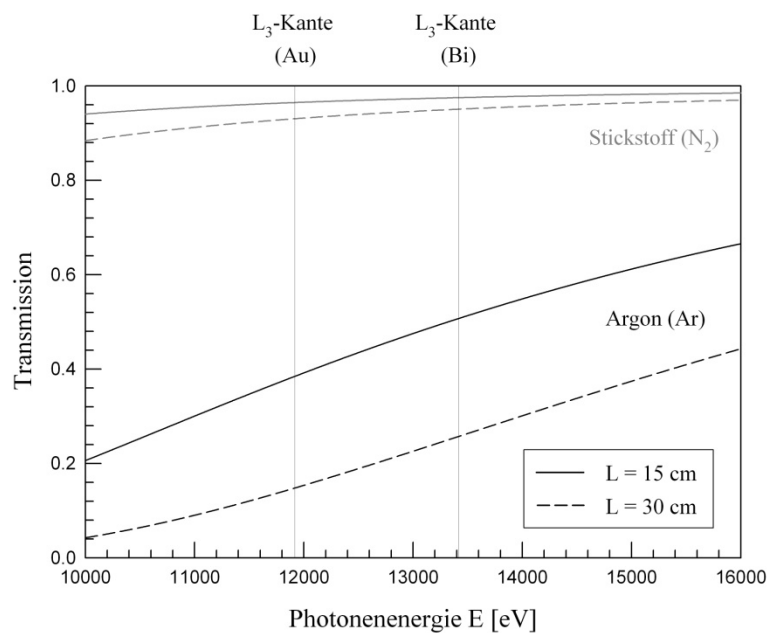


Abbildung 4.17: Die Transmission hochenergetischer Photonen beim Durchlaufen einer mit Gas gefüllten Ionisationskammer in Abhängigkeit der Gasart (Ar und N₂) und ihrer Energie. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden zwei unterschiedlich lange, aber ansonsten identische Ionisationskammern verwendet: Typ 1: L = 15 cm (kurz), Typ 2: L = 30 cm (lang).

Um ein möglichst gutes Signal/Rauschverhältnis zu erhalten, werden die Längen der Kammern und die Art der Inertgase typischerweise so gewählt, dass in der ersten Kammer K₁ ca. 10 % bis 20 % und der zweiten Kammer K₂ ca. 80 % bis 90 % der einfallenden Intensität absorbiert wird. In Abbildung 4.17 ist die Transmission der

beiden verwendeten Ionisationskammer-Typen in Abhängigkeit der Gasart und der Photonenenergie dargestellt. Für die Aufnahme der Röntgenabsorptionsspektren an der L_3 -Kante von Gold wurden typischerweise eine kurze Ionisationskammer (K_1) mit Stickstoff-Füllung und zwei lange Ionisationskammern (K_2 und K_3) mit Argon-Füllung verwendet. Für Messungen an der L_3 -Kante von Bismut kamen aufgrund des höheren Energiebereichs nur lange Ionisationskammern mit Stickstoff- (K_1) und Argon-Füllung (K_2 und K_3) zum Einsatz.

4.3 Vorbehandlung der Substrate

Als Substrate für die in dieser Arbeit analysierten Schichten wurden 2,1 mm dicke Floatglas-Scheiben der PILKINGTON HOLDING GmbH verwendet. Diese wurden vor der Beschichtung einer nasschemischen Reinigungsprozedur unterzogen, um die Oberflächen von Glassplittern, Schneidöl und sonstigen produktionsbedingten Rückständen und Verunreinigungen zu befreien. Die Oberflächenqualität wurde nach der Reinigung mittels Rasterkraftmikroskopie und Röntgenreflektivitätsmessungen kontrolliert. Es konnte gezeigt werden, dass die Substrate nach dem Durchlaufen der Vorreinigung generell über saubere und im atomaren Maßstab glatte Oberflächen verfügten und mit diesen Substraten optimale Depositionsbedingungen für das Schichtwachstum gewährleistet werden konnten.

4.3.1 Floatglas

Floatglas wird nach dem so genannten Floatverfahren hergestellt, das in den 50er Jahren von Sir A. PILKINGTON entwickelt wurde und weltweit zur Herstellung von etwa 95 % des gesamten Flachglases aller Anwendungsbereiche verwendet wird. Beim Floatverfahren werden die einzelnen Rohstoffe, bestehend aus Sand (72,6 %), Soda (13,0 %), Kalk (8,4 %), Dolomit (4,0 %), Tonerde (1,0 %) und sonstigen Bestandteilen (1,0 %) in einem Ofen zusammengeführt und aufgeschmolzen. Nach Erreichen der Verarbeitungstemperatur von typischerweise mehr als 1200 K wird die Schmelze in einer chemisch kontrollierten Atmosphäre (H_2/N_2 -Gemisch) in ein Bad aus flüssigem Zinn geleitet. Aufgrund des Dichteunterschiedes beider Materialien ($\rho_{\text{Glas}} = 2,48 \text{ gcm}^{-3}$, $\rho_{\text{Zinn}} = 7,29 \text{ gcm}^{-3}$ [Stö98]) sowie der Eigenschaft, sich untereinander nicht zu vermischen, schwimmt (engl. float) das zähflüssige Glas auf der Metallschmelze und breitet sich dort als gleichmäßiger Film aus. Die Glasschmelze kühlt auf dem Zinnbad ab und wird nach dem Erstarren über am Rand der Glasfläche befestigte Rollen kontinuierlich aus dem Zinnbad herausgezogen. Die Ziehgeschwindigkeit bestimmt dabei die Dicke der Glasplatte.

Obwohl Zinn und Glas keine chemischen Reaktionen miteinander eingehen, kommt es dennoch zu einer Verunreinigung des Glases durch die Diffusion von Zinn und Ei-

sen (Material der Ziehwanne) in die amorphe Matrix des Glases [Pri93,Lam97, Tiw05]. Die Diffusionstiefe der Atome sowie deren Konzentrationsgradient variieren in weiten Bereichen. Sie hängen unter anderem von der Ziehgeschwindigkeit, der Temperatur des Zinnbades, sowie der Gasatmosphäre und somit von den Herstellungsbedingungen ab. Aufgrund dieser Effekte sind die chemischen und optischen Eigenschaften der beiden Grenzflächen, die im Folgenden als Bad- und Luftseite bezeichnet werden, nicht identisch und müssen getrennt voneinander betrachtet werden. Beide weisen vergleichbar glatte Oberflächen mit einer Rauheit zwischen 0,2 nm und 0,6 nm [Kei00,Tiw05] und eine vernachlässigbare laterale Welligkeit (im Bereich einiger cm) auf. Aufgrund der in der Badseite eingebauten Zinn-Atome wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Luftseite für die Beschichtung herangezogen.

4.3.2 Materialeigenschaften

Floatglas besitzt keinen definierten Schmelzpunkt und weist bereits bei Raumtemperatur eine nicht zu vernachlässigende Viskosität auf, weshalb es im Allgemeinen als unterkühlte Flüssigkeit angesehen wird. Der Übergangsbereich zwischen Schmelze und Festkörper wird als Transformationsbereich bezeichnet und liegt abhängig von der Glasart typischerweise zwischen etwa 670 K und 1450 K [Wut06]. Gläser werden nach ihrem mittleren Ausdehnungskoeffizienten in Weich-, Hart- und Quarzgläser eingeteilt und weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf. Das in dieser Arbeit verwendete Floatglas mit einer chemischen Zusammensetzung von 70 % SiO₂, 13 % Na₂O, 8 % CaO, 4 % MgO, 5 % K, Fe, Al und einem Ausdehnungskoeffizienten von etwa $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (bei 300 K) [Stö98] lässt sich in den Bereich der Weichgläser einsortieren. Aufgrund ihrer schlechten Temperaturwechselbeständigkeit müssen Abkühl- und Aufheizvorgänge sehr langsam erfolgen, um eine Deformation der Substrate zu vermeiden. Ferner ist von einer Erwärmung über 670 K abzusehen, um Formveränderungen insbesondere an der Oberfläche der Substrate auszuschließen.

Floatglas besitzt eine amorphe Mikrostruktur, eine äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit zwischen etwa $10^{-3} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 10 K [Whi02] und $1 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei 300 K, sowie einen hohen elektrischen Widerstand von etwa $10^{11} \Omega$ [Stö98]. Letzteres ist essentiell für die exakte Bestimmung der Schichtwiderstände, da eine Beeinflussung der Messung durch die Glassubstrate vernachlässigt werden kann, was z.B. bei der Verwendung von Si-Wafern abhängig von deren Dotierung nicht uneingeschränkt der Fall wäre. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Floatglases führt bei kryogenen Temperaturen indes zu einigen Problemen. Zum einen wird die von den Kammerwänden und der Verdampferquelle emittierte Wärmestrahlung nur langsam von der Substratoberfläche abgeführt, zum anderen ist eine schnelle Temperaturregelung der Schichten aufgrund der Trägheit des Systems nur bedingt möglich. Unter Verwen-

dung von Blenden und gekühlten Hitzeschilden, einem Kryostaten mit entsprechend hoher Kühlleistung sowie einer optimierten Temperaturregelung konnten diese Widrigkeiten zwar weitestgehend umgangen werden, sie begrenzen allerdings dennoch die experimentellen Möglichkeiten. Dünnere Substrate würden das Temperaturproblem prinzipiell lösen, wären aber aufgrund ihrer größeren Welligkeit für die Verwendbarkeit der zur Schichtcharakterisierung herangezogenen Röntgenmethoden ungeeignet.

4.3.3 Reinigung der Substrate

Die Reinheit und Beschaffenheit der Substratoberfläche hat, wie bereits ausführlich diskutiert, entscheidenden Einfluss auf die Mikrostruktur und somit auf die physikalischen Eigenschaften der auf ihr deponierten Schichten. Mit dem Ziel, möglichst optimale, d.h. im Wesentlichen reproduzierbare Depositionsbedingungen für das Schichtwachstum zu gewährleisten, wurden eine Reihe verschiedener Methoden und Reinigungsabläufe getestet. Für die Reinigung von Glassubstraten existiert prinzipiell eine große Vielzahl unterschiedlichster physikalischer und chemischer Methoden [Gri96,And97,Cra99], deren Resultate allerdings stark von der verwendeten Glasart sowie dem Grad der Verschmutzung und deren chemischer Zusammensetzung abhängen. Als Basis für die verwendeten Substrate dienten 200 mm x 200 mm große und 2,1 mm dicke Floatglas-Scheiben der PILKINGTON HOLDING GmbH, aus denen die verwendeten Substrate herausgebrochen wurden (Luft- und Badseite waren bekannt - Information des Herstellers). Die Luftseite der Gläser wurde nach dem Brechen mittels eines Schleifgeräts mit Diamantaufsatz markiert, um nach der Reinigung eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten.

Im Anschluss wurden die Glasplättchen mit Druckluft gereinigt, um kleinere Glasplitter, die sich typischerweise durch das Brechen bzw. das Entgraten der Bruchkanten auf den Oberflächen befinden, zu entfernen und im Anschluss mit Wasser und Seife von groben Verschmutzungen befreit. Danach durchliefen sie die im Folgenden beschriebene nasschemische Reinigungsprozedur.

Reinigungsprozedur der Glassubstrate

- SCHRITT 1: Aceton/Ethanol-Gemisch (50 %/50 %) für 10 min bei 300 K, mit Ultraschall.
- SCHRITT 2: Lösung aus 10 % TICKOPUR R27 (30 % Phosphorsäure, 5-15 % nicht-ionische Tenside, Produkt der DR. H. STAMM GmbH) und 90 % destilliertem Wasser für 10 min bei 330 K, ohne Ultraschall.
- SCHRITT 3: Lösung aus 10 % TICKOPUR R77 (5-15 % anionische Tenside, 5-15 % nichtionische Tenside, Komplexbildner, Propanol und Ammoniak, Produkt der DR. H. STAMM GmbH) und 90 % destilliertem Wasser für 10 min bei 330 K, ohne Ultraschall.

- SCHRITT 4: Aceton/Ethanol-Gemisch (50 %/50 %) für 10 min bei 300 K, mit Ultraschall.
- SCHRITT 5: Spülen mit Ethanol und Trocknen
- SCHRITT 6: Ausheizen bei 420 K bei einem Druck von $\leq 10^{-8}$ mbar für etwa 24 h.

Nach den beiden Reinigungsschritten 2 und 3 wurden die Substrate sorgfältig mit destilliertem Wasser ab gespült, um Lösungsmittelrückstände und insbesondere die im Reinigungsmittel enthaltenen Tenside vollständig zu entfernen.

Glas zeichnet sich durch eine sehr hohe chemische Beständigkeit gegen Wasser, Säuren, Laugen sowie organische Lösungsmittel aus und sollte aus diesem Grund nur unwesentlich durch die hier verwendete Reinigungsprozedur angegriffen werden. Die Wechselwirkung von Glas mit Säuren ist im Idealfall ein oberflächlicher Austausch von Kationen. Hierbei werden sehr geringe Mengen vorwiegend einwertiger Ionen aus der amorphen Matrix herausgelöst, wobei sich mit der Zeit eine dünne Passivschicht durch die Verarmung der Oberfläche an Alkaliatomen bildet, die den weiteren Angriff hemmt. Eine Ausnahme bilden in diesem Zusammenhang Fluorwasserstoffsäure (HF) und heiße konzentrierte Phosphorsäure (H_3PO_4), die die Ausbildung einer Passivschicht generell verhindern. Laugen greifen Glas im Gegensatz zu den meisten Säuren an. Der Laugenangriff besteht dabei in einer Reaktion der OH⁻-Ionen mit dem SiO₂-Netzwerk des Glases, wobei sich im Wesentlichen Alkalisilikate und Kieselsäuren bilden. Die Auflösung des Glases verläuft zeitproportional (es entsteht keine Schutzschicht wie bei den Säuren) und nimmt mit steigendem pH-Wert der Lauge zu [Nöl97]. Von sehr langen Einwirkzeiten muss daher auch bei entsprechender Verdünnung des Reinigungsmittels abgesehen werden. Eine negative Beeinflussung der Glasoberflächen (Aufrauhung, Zersetzung usw.) durch die verwendeten Chemikalien konnte mit der oben beschriebenen Reinigungsprozedur nicht festgestellt werden.

4.3.4 Entfernung der adsorbierten Wasserhaut

Aufgrund der Hydrophilie von Glas weist dessen Oberflächen nach kurzer Lagerung an Luft üblicherweise eine chemisch gebundene permanente Wasserhaut von etwa 10 nm Dicke und darüber eine adsorptiv und daher weniger stark gebundene temporäre Wasserhaut von etwa 50 nm Dicke [Hae87] auf. Letztere lässt sich durch das Ausheizen der Gläser bei etwa 420 K bis etwa 470 K relativ einfach entfernen, bildet sich allerdings nach dem Abkühlen innerhalb von etwa 15 min nach. Daher wurde das Ausheizen der Substrate erst unter Vakuumbedingungen durchgeführt. Um die permanente Wasserhaut abzutragen, sind dagegen wesentlich höhere Temperaturen, unter Umständen bis nahe an die Erweichungstemperatur des Glases (≈ 1200 K) erforderlich, was aus technischen Gründen mit der hier verwendeten Beschichtungsan-

lage nicht möglich war. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass unter UHV-Bedingungen mit entsprechend langen Ausheizzeiten von etwa 24 h die Desorption dieser Wasserhaut auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen von maximal 420 K nahezu vollständig erfolgte.

4.3.5 Oberflächenbeschaffenheit der Substrate

Vor der Beschichtung der Substrate wurde deren Oberflächenbeschaffenheit mittels Rasterkraftmikroskopie- und Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht. Die Untersuchung der Substrate mittels der Rasterkraftmikroskopie erfolgte stichpunktartig, die Aufnahme von Röntgenreflektivitätskurven wurde dagegen für alle verwendeten Substrate standardmäßig vor der Beschichtung durchgeführt. Die Charakterisierung der Oberflächentopographie erfolgte über ein Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) vom Typ Q-SCOPE 250 der Firma QUESANT. Dieses unter atmosphärischen Bedingungen betriebene Instrument erlaubte es, Oberflächenbereiche mit einer Ausdehnung von max. $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ und einer lateralen Auflösung von min. $1,0\ \text{nm}$ und einer vertikalen Auflösung von min. $0,1\ \text{nm}$ zu untersuchen.

Alle Messungen erfolgten im Tapping Modus (Details siehe [Mar03]), unter Verwendung eines mit Si_3N_4 beschichteten Cantilevers vom Typ NSC16 (Federkonstante: $40\ \text{N/m}$, Resonanzfrequenz: $170\ \text{kHz}$, Spitzenradius: $10\ \text{nm}$) und einer Abtastgeschwindigkeit zwischen $1\ \text{Hz}$ und $2\ \text{Hz}$. Vor der quantitativen Auswertung der Aufnahmen wurden mit Hilfe der Software SPIP (IMAGE METROLOGY A/S) systematische Messfehler (hochfrequente Störsignale, Verkippung der Proben usw.) aus den Daten heraus gerechnet.

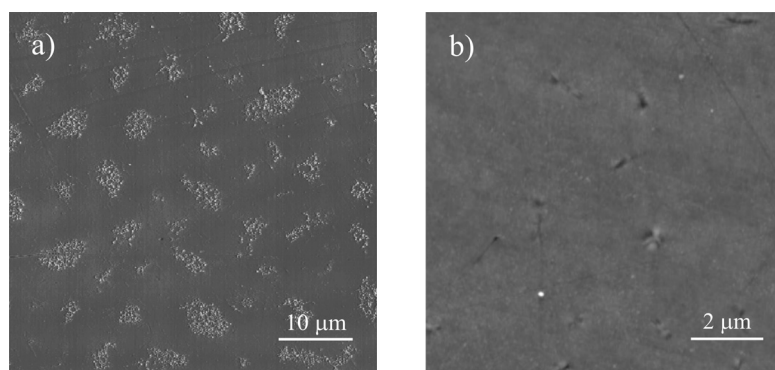


Abbildung 4.18: Zweidimensionale Darstellungen der Topographie eines Floatglas-Substrates: a) vor der Reinigung, Scanbereich: $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, b) nach der Reinigung, Scanbereich: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$. Deutlich ist die Effektivität der verwendeten Reinigungsprozedur zu erkennen. Alle auf dem Substrat vorhandenen Verschmutzungen werden von diesem entfernt. Die Oberfläche erscheint sauber und im atomaren Maßstab glatt. Die gemessene Oberflächenrauheit des gereinigten Substrates beträgt: $\sigma_{\text{rms}} = 0,2\ \text{nm} \pm 0,1\ \text{nm}$.

Abbildung 4.18 zeigt zwei repräsentative Aufnahmen eines Floatglas-Substrates vor und nach dessen Reinigung mit der oben beschriebene Prozedur in einem lateralen Scanbereich von $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ bzw. $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$. Die Rauheit σ_{rms} der Glasoberfläche beträgt nach dem Reinigen $0,2\ \text{nm} \pm 0,1\ \text{nm}$. Zu beachten ist, dass σ_{rms} streng genommen eine Abhängigkeit von der Lage und der Größe des gewählten Scanbereichs aufwies. Generell lässt sich sagen: Je kleiner der Scanbereich desto kleiner die ermittelte Rauheit, wobei mit zunehmender Scangröße σ_{rms} gegen einen Grenzwert konvergiert. Bis auf einige Staubpartikel - die bei der Messung unter atmosphärischen Bedingungen nicht zu vermeiden sind - erwiesen sich die Oberflächen generell als äußerst sauber mit Rauheiten zwischen $0,15\ \text{nm} \pm 0,1\ \text{nm}$ und $0,5\ \text{nm} \pm 0,1\ \text{nm}$. In Abbildung 4.19 ist die Röntgenreflektivitätskurve eines Glassubstrates direkt nach dem Einbau in die Vakuumanlage, also vor dem Ausheizen (SCHRITT 6 der Reinigungsprozedur) gezeigt. Die Messung erfolgte an der Beamline 8 (DELTA) mit einer Photonenenergie von $13\ \text{KeV}$, bei einer Temperatur von $300\ \text{K}$ unter Hochvakuumbedingungen ($P \approx 10^{-8}\ \text{mbar}$). Aus der gemessenen Kurve konnte mittels der Software X'Pert Reflectivity [Pan04] die Dichte ϱ und die Rauheit σ_{rms} des Substratmaterials sowie einer auf dieser befindlichen adsorbierten Wasserschicht bestimmt werden.

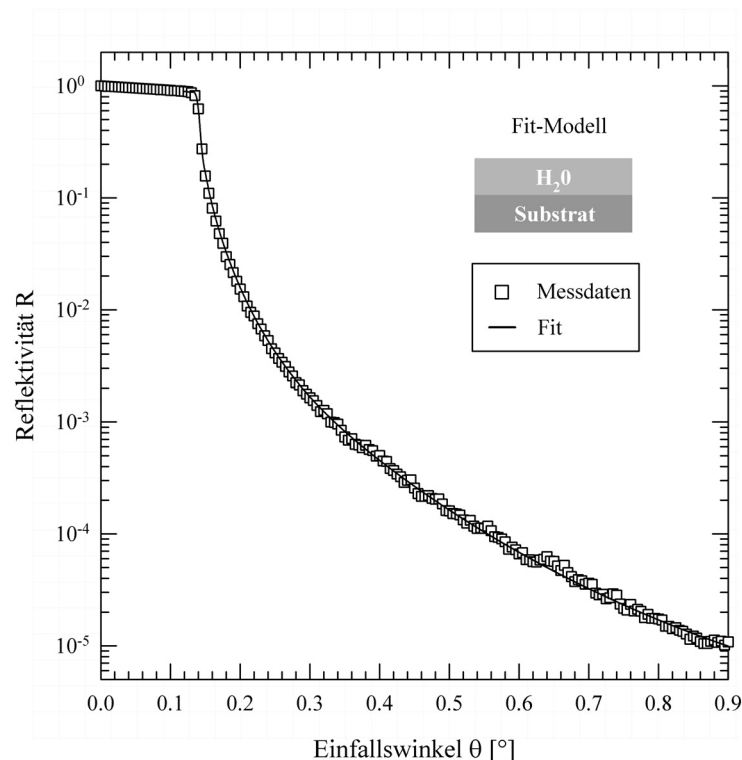


Abbildung 4.19: Röntgenreflektivität eines gereinigten Floatglas-Substrates (Luftseite) bei einer Photonenenergie von $13\ \text{keV}$ und einer Temperatur von $300\ \text{K}$ gemessen an der Beamline 8 (DELTA). Zur Anpassung der experimentellen Daten wurde ein Modell bestehend aus dem Substrat und einer darauf befindlichen dünnen Wasserschicht verwendet.

Vor der Auswertung der Messdaten wurden die Reflektivitätskurven einer geometrischen Korrektur unterzogen und um die Konversionsfaktoren der Stromverstärker bereinigt. Beim Fitten der Messdaten zeigte sich, dass sich diese nur unter der Verwendung eines Modells bestehend aus dem Substrat und einer dünnen adsorbierten Wasserschicht adäquat beschreiben lassen. Dieser Sachverhalt lässt sich leicht durch das Vorhandensein der permanenten Wasserhaut erklären, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht vom Substrat entfernt werden konnte. Der Fit zeigt unter Berücksichtigung dieses Modells eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Messdaten (siehe Abbildung 4.19). Die Fitergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Um die Zahl der freien Parameter für den Fit möglichst gering zu halten, wurde die Dichte des Wassers als Konstante in die Rechnung mit eingegeben. Die Dichte des Glassubstrates entspricht im Rahmen des Fehlers dem Literaturwert von $2,48 \text{ g cm}^{-3}$ und dessen Oberflächenrauheit ist vergleichbar mit den über die AFM-Messungen ermittelten Werten. Die Dicke der Wasserschicht ist mit $3,8 \text{ nm}$ kleiner als man es für eine permanente Wasserhaut erwarten würde, lässt sich infolgedessen aber auch schneller von der Substratoberfläche entfernen. So konnte gezeigt werden, dass diese durch die verwendete Ausheizprozedur ($T = 420 \text{ K}$, Dauer: 24 h) vollständig desorbiert werden kann.

	Substrat	Wasserhaut
d in [nm]	∞	$3,8 \pm 0,1$
ϱ in [g/cm^3]	$2,4 \pm 0,1$	1,0
σ_{rms} in [nm]	$0,5 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$

Tabelle 4.1: Fitergebnisse der Röntgenreflektivitätsmessungen eines gereinigten Floatglas-Substrats mit dünner Wasserschicht. Die Dichte des Wassers wurde beim anfitten der Messwerte als feste Größe vorgegeben.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Oberflächenrauheit, die mit $2,7 \text{ nm}$ in etwa der Schichtdicke der Wasserschicht entspricht. Dieser Sachverhalt lässt sich verstehen, wenn davon ausgegangen wird, dass sich das Wasser nicht als geschlossener Film, sondern in Form diskontinuierlich verteilter Tropfen auf dem Substrat befindet. Da anders als bei den AFM Untersuchungen eine Mittelung über nahezu die gesamte Substratoberfläche erfolgt, sind die aus den Reflektivitätsmessungen gewonnenen Rauheiten etwas aussagekräftiger. So waren die gemessenen Rauheiten generell etwas höher als bei den AFM-Messungen, was dem bereits beschriebenen Phänomen der Abhängigkeit von σ_{rms} von der gewählten Scanbereichsgröße Rechnung trägt. Die Kombination beider Methoden erwies sich für die Untersuchung der Substrate allerdings als äußerst sinnvoll, da diese sich in vielen wesentlichen Punkten gewinnbringend ergänzen.

4.3.6 Präparation der Goldleiterbahnen

Für die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Schichten wurden direkt im Anschluss an die nasschemische Reinigung (SCHRITT 5 der Reinigungsprozedur) und vor dem Ausheizen der Substrate (SCHRITT 6) auf der zu beschichtenden Oberfläche zwei parallele, etwa 200 nm dicke Leiterbahnen aus Gold (laterale Dimensionen: 3 mm x 30 mm, Abstand: 16 mm) aufgebracht. Deren Herstellung erfolgte bei einem Druck von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mbar mit Argon als Prozessgas und einer Depositionsrate von $0,5 \text{ nms}^{-1}$ über eine DC-Magnetron Sputteranlage (QUORUM TECHNOLOGIES SC7620). Als Beschichtungsmaske wurde eine dünne Aluminiummaske mit entsprechend ausgefrästen Schlitzten verwendet, welche in einer Entfernung von etwa 0,1 mm parallel zur Substratoberfläche befestigt war. Anders als beim Aufdampfen sind die beim Sputtern entstehenden Kanten prozessbedingt nicht scharf abgegrenzt, sondern fallen schräg zu allen Seiten ab. Im vorliegenden Fall kann die entstehende Kantenbreite mit typischerweise einigen 100 μm angegeben werden. Dieser Übergang erhöht die Kontaktflächen zwischen den Leiterbahnen und den aufgedampften Schichten und somit auch deren Haftung untereinander. Eine Beeinträchtigung der Widerstandsmessung durch einen schlechten elektrischen Übergang oder durch das vollständige Abreißen des elektrischen Kontakts während des Ausheizens der Schichten wurde infolgedessen nicht beobachtet.

4.4 Probenjustage und Energiekalibrierung

Die exakte Positionierung der Substrate bezüglich der Drehachse des Diffraktometers und bezüglich der Lage des Synchrotronstrahls ist eine wichtige Grundvoraussetzung für Experimente unter streifendem Einfall und in Folge der kleinen Einfallswinkel äußerst schwierig. Von der Justiermethode und deren Genauigkeit hängt im Wesentlichen ab, wie zuverlässig und aussagekräftig die gewonnen Messergebnisse sind. Das im Folgenden beschriebene Vorgehen zur Probenjustage ist grundsätzlich an jeder Beamline für Reflektionsexperimente einsetzbar und muss nur in einigen wenigen Details an die unterschiedlichen experimentellen Gegebenheiten der Experimentierstationen angepasst werden. Als Grundvoraussetzung wird für die Beschreibung davon ausgegangen, dass die Strahlhöhe mit dem Drehzentrum des Diffraktometers zusammenfällt, was im vorliegenden Fall sichergestellt wurde.

Vor den Probenjustagen wird über den Monochromator zunächst eine feste Photonenenergie eingestellt. Diese sollte nach Möglichkeit im oder nahe dem Energiebereich der aufzunehmenden Spektren liegen. So erfolgt die Probenjustage für die Charakterisierung dünner Goldschichten bei einer Photonenenergie von 11600 eV, für die Untersuchung dünner Bismutschichten bei 13000 eV, also jeweils etwas unterhalb der jeweiligen L_3 -Absorptionskante. Im Anschluss daran werden alle drei Ioni-

sationskammern und beide Blenden auf ihre Halterungen montiert und in Betrieb genommen. Die Vakuumanlage ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht im Diffraktometer eingebaut. Bei vollständig geöffneter Blende B_1 wird nun die Höhe der ersten Kammer K_1 so eingestellt, dass der Primärstrahl mittig durch die Strahlungsfenster ein- und austritt. Ist dies gewährleistet, wird über die Blende B_1 der Primärstrahl symmetrisch um dessen Mitte auf die gewünschten Strahldimensionen reduziert. Da für die zuverlässige Regelung der Monochromatorstabilisierung eine Mindestintensität in der ersten Kammer K_1 gemessen werden muss, können die Höhe und die Breite des Primärstrahls allerdings nicht beliebig verkleinert werden. Es empfiehlt sich daher, die maximal mögliche Strahlbreite auszunutzen und danach die Strahlhöhe auf ein Minimum zu reduzieren. Erstere wird im Wesentlichen durch die Substrat- bzw. Schichtbreite festgelegt und liegt im vorliegenden Fall stets zwischen 8 mm und 10 mm, was es ermöglichte die Strahlhöhe auf minimal $125 \mu\text{m}$ zu reduzieren.

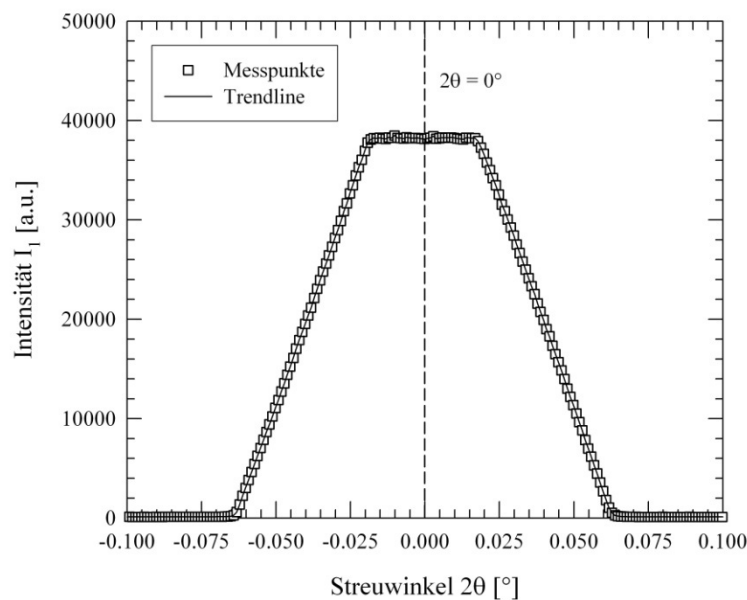


Abbildung 4.20: Exemplarische Aufnahme eines Detektor-Scans (2θ -SCAN), aufgenommen an der Beamline BW1 (HASYLAB) bei einer Energie von 13 keV. Die Höhe des Röntgenstrahls beträgt $250 \mu\text{m}$ und dessen Breite 8 mm. Die Aufnahme zeigt das vertikale Strahlprofil nach der exakten Kalibrierung der Winkelskala des Detektorarms.

Bei vollständig geöffneter Blende B_2 wird der Detektorarm nun auf seine theoretische Nullposition ($2\theta = 0^\circ$) gefahren und die Höhe der Ionisationskammern K_2 und K_3 so angepasst, dass der Primärstrahl mittig durch deren Strahlungsfenster ein- und austritt. Über einen 2θ -SCAN wird anschließend die Winkelskala des Detektorarmes kalibriert und somit die tatsächliche Nullposition des Streuwinkels 2θ bestimmt. Hierzu wird der Detektorarm in einem kleinen Winkelbereich um die Nullposition herum bewegt und dabei die Intensität des Röntgenstrahls (I_1) aufgezeichnet. Als Re-

sultat ergibt sich ein typischerweise symmetrisches Strahlprofil mit einem von der Höhe des Synchrotronstrahls abhängigen Plateau (siehe Abbildung 4.20), über dessen Mittelposition die Nullstellung des Detektorarms ($2\theta = 0^\circ$) experimentell festgelegt werden kann. Über die Auswertung dieses Scans ist es zudem möglich, die absolute Intensität des über die Blende B_1 definierten Röntgenstrahls zu bestimmen.

Nachdem die gesamte Messeinrichtung einmal positioniert und die Winkelskala des Detektorarmes kalibriert ist, wird die Vakuumbeschichtungsanlage in das Diffraktometer eingebaut und in Betrieb genommen. Danach erfolgt die eigentliche Probenjustage, die prinzipiell nach jedem Probenwechsel sowie nach jeder Veränderung der Proben temperatur zu wiederholen ist.

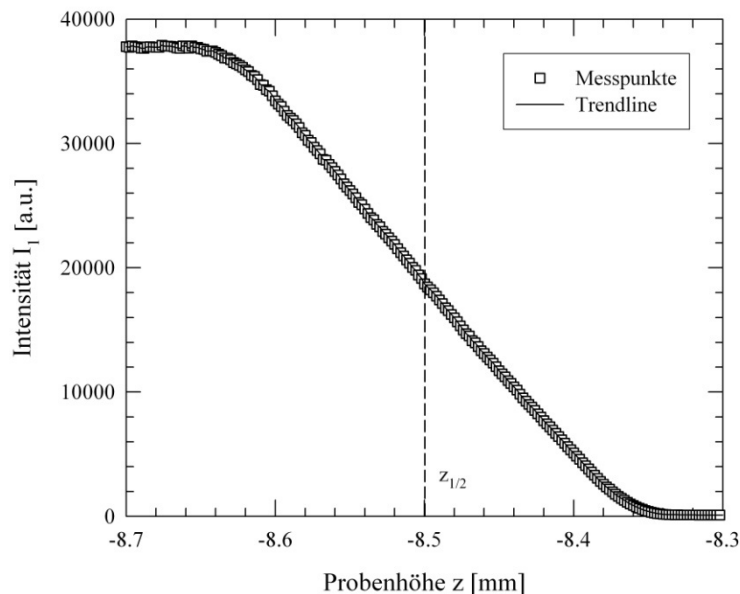


Abbildung 4.21: z-SCAN, aufgenommen an der Beamline BW1 (HASYLAB) bei einer Photonenenergie von 13 keV, einer Strahlhöhe von 250 μm und einer Strahlbreite von 8 mm. Zu Beginn des Scans durchquert der Synchrotronstrahl die Vakuumkammer ungehindert leicht unterhalb des Substrats ($z = -8,7$ mm) und wird mit zunehmender Probenhöhe komplett vom Substrat verdeckt ($z = -8,3$ mm). Bei $z_{1/2}$ befindet sich die Substratoberfläche exakt im Drehzentrum des Diffraktometers.

Zunächst wird über einen so genannten z-SCAN die Substratoberfläche in das Drehzentrum des Diffraktometers gebracht. Vor der Durchführung dieser Messung sind folgende Randbedingungen sicherzustellen: Der Röntgenstrahl durchläuft die Vakuumkammer ungehindert (unterhalb der Substratoberfläche) und tritt mittig durch deren Röntgenfenster ein und aus. Der Detektorarm sowie das Goniometer für die Einstellung des Einfallswinkels θ befinden sich in ihrer jeweiligen Nullstellung. Ist dies gewährleistet, wird die gesamte Vakuumkammer und hierüber das Substrat mittels eines auf dem Diffraktometer montierten z-Hubs in seiner Höhe verfahren und dabei

die in der zweiten Ionisationskammer gemessene Intensität I_1 aufgezeichnet (siehe Abbildung 4.21). Da der Synchrotronstrahl, wie bereits angesprochen, mittig durch das Drehzentrum hindurchgeht, befindet sich die Probenoberfläche genau im Drehzentrum, wenn die Intensität I_1 auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes abgesunken ist, also die Strahlhöhe vom Substrat halbiert wird. Die Position $z_{1/2}$ in Abbildung 4.21 kennzeichnet die entsprechende Probenhöhe.

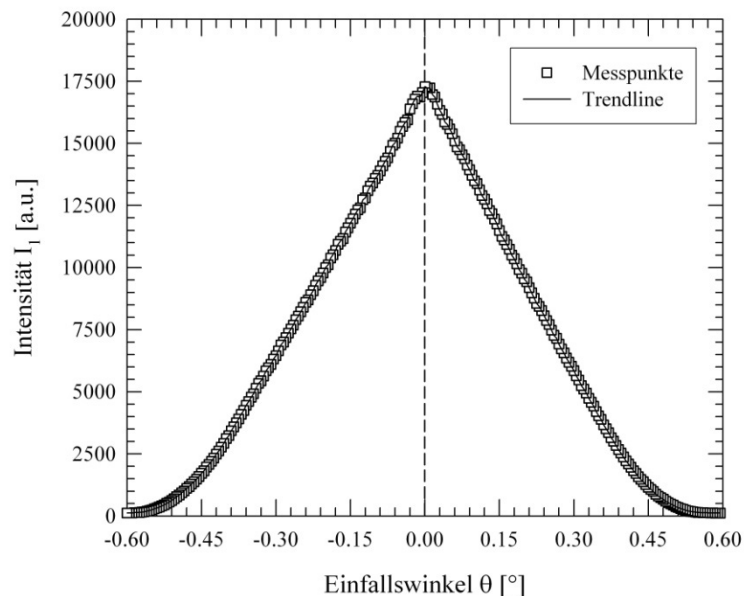


Abbildung 4.22: θ -SCAN (Abschattungs-dreieck), aufgenommen an der Beamline BW1 (HASYLAB) bei einer Photonenenergie von 13 keV einer Strahlhöhe von 250 μm und einer Strahlbreite von 8 mm.

Im Anschluss wird die Probenoberfläche, die sich nun im Drehzentrum des Diffraktometers befindet, über einen so genannten θ -SCAN parallel zum Synchrotronstrahl ausgerichtet. Hierfür wird für einen Detektorwinkel von 0° der Einfallswinkel θ um seine Nulllage herum variiert. Durch die simultane Messung der Intensität I_1 wird ein so genanntes Abschattungs-dreieck erzeugt (siehe Abbildung 4.22). Dieses entsteht durch die mit zunehmendem Einfallswinkel ansteigende Ausblendung des Synchrotronstrahls über das Substrat. Bei maximaler Intensität, also minimaler Abschattung, ist dessen Oberfläche planparallel zum Strahl. Entsteht kein gleichschenkeliges Dreieck, so ist das Substrat in Strahlrichtung gegen das Drehzentrum verschoben und blendet den Strahl zu einer Seite früher aus als in der entgegengesetzten Drehrichtung. Zeigt sich ein Plateau, befindet sich das Substrat nicht exakt im Drehzentrum des Diffraktometers. Ist dies der Fall, so müssen alle Schritte der Probenjustage iterativ so lange wiederholt werden, bis das Abschattungs-dreieck die gewünschte Form aufweist. Danach ist die Probenjustierung abgeschlossen. Eine mögliche Verkipfung der Probe in der Orbitebene senkrecht zur Strahlrichtung konnte nicht ausgeglichen werden, da die entsprechenden Goniometer aufgrund der Kammerdimensionen nicht

verwendet werden konnten. Dies wirkte sich allerdings nicht negativ auf die Messergebnisse aus, wie später gezeigt werden konnte. Nach der oben beschriebenen Probenjustage wird das Substrat wieder aus dem Strahl herausgefahren und eine Kalibrierung der Energieskala des Monochromators vorgenommen. Hierfür wird eine $5\ \mu\text{m}$ dicke Referenzfolie aus Gold zwischen der zweiten und dritten Ionisationskammer befestigt und ein Absorptionsspektrum an der Gold L_3 -Kante aufgenommen (Nahkantenbereich ausreichend). Da die Kantenlage ($E = 11919\ \text{eV}$ [Tho01]) genau bekannt ist, kann hierüber eine eventuelle Verschiebung der Energieskala des Monochromators ausgeglichen werden, wofür in der Steuerungssoftware der Messplätze typischerweise einfache Routinen zur Verfügung stehen. Auch für die nachfolgenden Experimente verbleibt die Goldfolie an dieser Position, um die Möglichkeit zu besitzen, jedes im Folgenden aufgenommenen Spektrum auch im Nachhinein einer Energiekalibrierung zu unterziehen. Für die Absorptionmessungen an der Bismut L_3 -Kante ($E = 13419\ \text{eV}$ [Tho01]) wird hierfür anstatt der L_3 - die L_1 -Kante ($E = 14353\ \text{eV}$ [Tho01]) von Gold verwendet. Bei der Positionierung der Folie ist allerdings darauf zu achten, dass deren Abstand zum Austrittsfenster der zweiten Ionisationskammer ausreichend groß gewählt wird, damit die von der Goldfolie emittierte Fluoreszenzstrahlung die gemessenen Intensitäten I_1 nicht verfälschen.

4.5 Aufbereitung der Röntgenmessdaten

Für die Datenauswertung müssen die aufgenommenen Reflektivitätskurven und Absorptionsspektren in der Regel aufgearbeitet werden, um sie von systematischen Störbeiträgen zu bereinigen. So ist es notwendig, für kleine Einfallswinkel θ die gemessenen Intensitäten I_1 mit einen Korrekturfaktor β_1 zu versehen, da der Röntgenstrahl aufgrund der endlichen Länge der Proben und seiner eigenen vertikalen Ausdehnung nicht vollständig auf der Substratoberfläche auftrifft, die Probe also voll ausgeleuchtet wird.

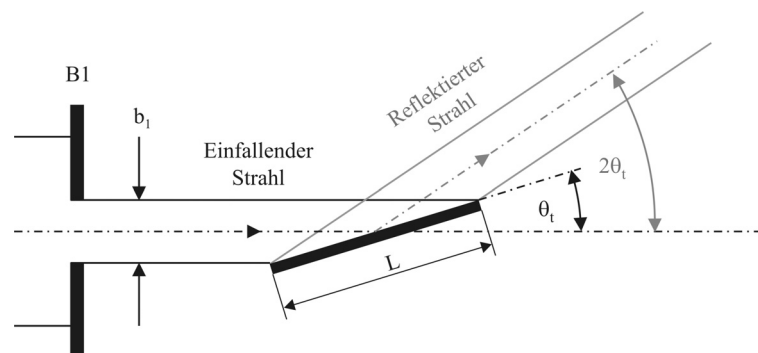


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der Substratposition am Winkel der vollen Probenausleuchtung θ_t . Für Einfallswinkel $\theta < \theta_t$ wird der einfallende Röntgenstrahl nicht vollständig von der Oberfläche reflektiert, was zu einer ungewollten Reduktion der gemessenen Reflektivität führt.

Der einfallende Röntgenstrahl wird somit nicht vollständig von der Substratoberfläche reflektiert, was eine vom Einfallswinkel abhängige Reduktion der Reflektivität zur Folge hat. Eine vollständige Ausleuchtung der Substrate ist erst ab einem von deren Länge L und der Strahlbreite b_1 abhängigen Einfallswinkel θ_t , dem Winkel der vollen Probenausleuchtung gewährleistet (siehe Abbildung 4.23). Für $\theta > \theta_t$ ist keine Korrektur notwendig, da der einfallende Röntgenstrahl vollständig auf der Substratoberfläche auftrifft. Dementsprechend gilt für den Korrekturfaktor β_1 :

$$\beta_1 = \begin{cases} \frac{\sin\theta}{\sin\theta_t}, & \text{für } \theta \leq \theta_t \\ 1, & \text{für } \theta > \theta_t \end{cases} . \quad (4.1)$$

Der Winkel der totalen Probenausleuchtung θ_t lässt sich sowohl rechnerisch über

$$\theta_t = \sin^{-1}\left(\frac{b_1}{L}\right) \quad (4.2)$$

als auch experimentell aus den bei der Probenjustage aufgenommenen Abschattungs-dreiecken bestimmen. Hierzu werden Geraden an die Flanken der Dreiecke angefügt und deren Schnittpunkte mit der Abszisse bestimmt, wobei die Position der Schnittpunkte θ_t entspricht. Aus dem in Abbildung 4.24 gezeigten Abschattungs-dreieck ergeben sich aufgrund einer geringen horizontalen Verschiebung der Probe aus dem Drehzentrum des Diffraktometers für die rechte und linke Flanke zwei leicht unterschiedliche Werte. Deren Mittelwert $\theta_t = 0,472^\circ$ stimmt allerdings im Rahmen des Fehlers gut mit dem rechnerisch ermittelten Wert von $\theta_t = 0,476^\circ$ überein.

Für den Fall, dass die Höhe der Blende B_2 kleiner ist als die der Blende B_1 ($b_2 \leq b_1$) wird ein Teil der reflektierten Röntgenstrahlung ausgeblendet, was ebenfalls zu einer Reduktion der gemessenen Intensität I_1 führt. Zur Korrektur dieses Effekts wird ein weiterer Korrekturfaktor β_2 verwendet. Es ergibt sich

$$\beta_2 = \begin{cases} \frac{b_2}{b_1}, & \text{für } b_2 \leq b_1 \\ 1, & \text{für } b_2 > b_1 \end{cases} \quad (4.3)$$

und für die korrigierte Intensität $I_{1,\text{korr}}$ gilt somit

$$I_{1,\text{korr}} = \frac{I_1}{\beta_1 \cdot \beta_2} . \quad (4.4)$$

Bei der Auswertung der Röntgenabsorptionsspektren ist zudem zu beachten, dass diese nicht nur durch das Absorptionsverhalten der Probe, sondern auch durch das aller anderen im Strahlengang befindlichen Materialien beeinflusst wird. Dies sind

zum Beispiel die Umgebungsluft oder das Kapton der Röntgenfenster. Über die Aufnahme eines Leerspektrums (im verwendeten Energiebereich aufgenommenes Absorptionsspektrum mit aus dem Strahl gefahrener Probe) lassen sich deren Beiträge getrennt bestimmen und somit aus den gemessenen Rohdaten heraus rechnen. Hierbei sind sowohl die Füllgase als auch die Längen der verwendeten Ionisationskammern zu berücksichtigen, da aufgrund der unterschiedlichen Strahlungsintensitäten in der Regel unterschiedliche Detektoren für K_1 und K_2 verwendet werden müssen (siehe hierzu Kapitel 4.3.4).

4.6 Messung des Schichtwiderstandes

Die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ_{Schicht} der aufgedampften Schichten erfolgte über eine konventionelle Vierpunktmessmethode, deren Schaltung in Abbildung 4.24 schematisch dargestellt ist. Zur Optimierung des Signal-Rauschverhältnisses sowie zur Beseitigung von Störbeiträgen, die im Wesentlichen durch Thermo- und Kontaktspannungen hervorgerufen werden, wurde der Spannungsabfall über den aufgedampften Schichten mittels eines Lock-In-Verstärkers vom Typ ITHACO DYNATRAC 391A gemessen.

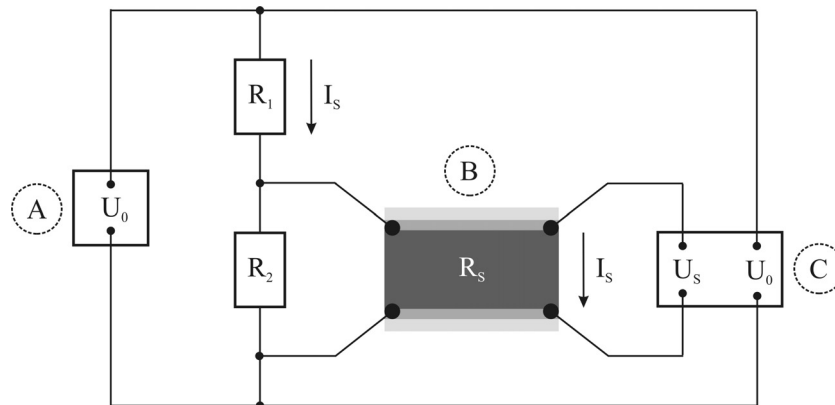


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des Schaltplans zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes einer Schicht unter Verwendung einer konventionellen Vierpunktmessmethode und Lock-In-Technik. Mit dem Funktionsgenerator A, dem Substrat B mit zwei parallelen Leiterbahnen und der zu untersuchenden Schicht, sowie dem zur Widerstandsbestimmung verwendeten Lock-In-Verstärker C.

Voraussetzung für die Verwendbarkeit eines Lock-In-Verstärkers (C) ist ein periodisch modulierte Spannungssignal, das im vorliegenden Fall über einen Funktionsgenerator (HEWLETT PACKARD 33120A) bereitgestellt wurde (A). Als Mess- und Referenzsignal diente eine sinusförmige Wechselspannung mit einer Frequenz zwischen $1 \text{ kHz} \leq \nu_0 \leq 1,2 \text{ kHz}$ und einer Höhe zwischen $250 \text{ mV} \leq U_0 \leq 1,5 \text{ V}$. Letztere wurde so gewählt, dass unter Berücksichtigung der beiden verwendeten Präzisions-

widerstände R_1 und R_2 der über die Schicht (B) abfließende Messstrom I_S einen Wert von $2 \mu\text{A}$ nicht überschritt. Bei typischen Schichtwiderständen R_S zwischen einigen Ω und etwa $1 \text{ k}\Omega$ und daraus resultierend einer maximalen effektiven Leistung von einigen nW konnte eine Erwärmung der Schichten und damit eine Beeinflussung der Schichteigenschaften durch die Messung weitestgehend ausgeschlossen werden. Dieser Aspekt ist insbesondere bei kryokondensierten Schichten mit ihrer metastabilen Mikrostruktur und der Verwendung von Glassubstraten mit ihrer schlechten thermischen Leitfähigkeit von großer Bedeutung.

Folgende grobe Abschätzung soll diesen Sachverhalt verdeutlichen. Wird davon ausgegangen, dass die vom Messstrom hervorgerufene elektrische Energie vollständig in Wärme umgesetzt wird und diese nur sehr langsam durch das Substrat abgeführt werden kann, so steigt die Temperatur der Schicht bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes mit der Zeit kontinuierlich an. Die Geschwindigkeit dieses Temperaturanstiegs hängt im Wesentlichen von der übertragenen elektrischen Leistung und somit vom Messstrom ab. Eine 5 nm dicke Bismut-Schicht mit einem Widerstand von $1 \text{ k}\Omega$ und einer spezifischen Wärmeleitfähigkeit von $0,026 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (bei 20 K) würde sich bei einer Substrattemperatur von 20 K und einem Messstrom von $100 \mu\text{A}$ um etwa 15 K pro Sekunde erwärmen. Ein Messstrom von $1 \mu\text{A}$ führt dagegen lediglich zu einer Erwärmung der Schicht um $1,5 \text{ mK}$ pro Sekunde, was unter den gegebenen experimentellen Bedingungen vernachlässigt werden kann.

Der Vorwiderstand R_1 ist mit einer Größe von $220 \text{ k}\Omega$ strombestimmend, und legt die Höhe des Messstroms $I_S \approx U_0/R_1$ fest. Die Messung der über R_2 ($22 \text{ k}\Omega$) abfallenden Spannung ermöglicht es infolgedessen, vor dem Depositionsprozess ($R_S = \infty$) einen Phasenabgleich der Referenz- und Messsignale am Lock-In-Verstärker vorzunehmen. Außerdem ist es möglich, die Höhe des Messstroms experimentell zu verifizieren. Die Größe dieses Widerstandes wurde so bemessen, dass nach der Beschichtung I_S vollständig über die Schicht abfließen konnte. Für den Fall $R_2 \leq R_S$, wie zum Beispiel bei der Messung des Schichtwiderstandes während des Aufdampfens, muss allerdings die Aufteilung des Messstroms am Knotenpunkt von R_2 und R_S berücksichtigt werden. Unter diesen Bedingungen konnte der Widerstand der Schichten R_S mit $R_S = U_S/I_S$ durch die Messung der über der Schicht abfallenden Spannung U_S bestimmt werden. Der spezifische elektrische Widerstand ρ_{Schicht} ergibt sich unter Kenntnis der Schichtgeometrie und deren Dicke nach der Gleichung

$$\rho_{\text{Schicht}} = R_S \cdot \frac{b \cdot d}{l} = \frac{U_S}{I_S} \cdot \frac{b \cdot d}{l} \quad (4.5)$$

mit d der Schichtdicke, b der Schichtbreite und l deren Länge. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt simultan über einen Schwingquarz sowie nach der Beschichtung

über Röntgenreflektivitätsmessungen, was zu entsprechend exakten Ergebnissen mit einer Genauigkeit von $\Delta d \leq 2\%$ führt. Ebenso präzise kann R_S mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers bestimmt werden ($\Delta R_S \leq 2\%$), so dass der Fehler des spezifischen elektrischen Widerstands im Wesentlichen durch Δb und Δl festgelegt ist. Die Länge und Breite der Schicht ($30\text{ mm} \times 16\text{ mm}$) sind durch die lateralen Dimensionen der Substrate und den Abstand der beiden Leiterbahnen definiert. Mit $\Delta b \approx \Delta l \approx 4\%$ ergibt sich letztlich ein relativer Fehler $\Delta \rho_{\text{Schicht}}$ von weniger als 6% .

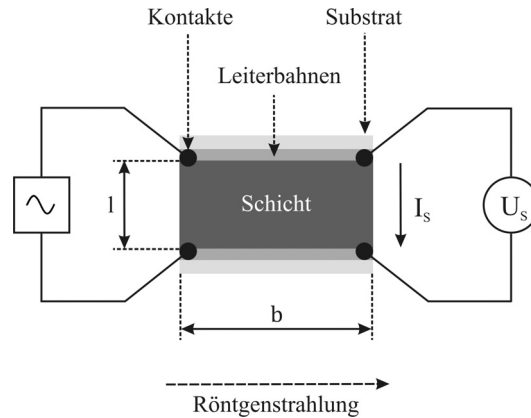


Abbildung 4.25: Schematische Darstellung der Schichtgeometrie zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes aus der Messung der über der Schicht abfallenden Spannung U_S .

Der elektrische Kontakt zwischen den mit Kapton isolierte Kupferdrähten und den Goldleiterbahnen ($10\ \Omega \leq R_{\text{Leiterbahn}} \leq 20\ \Omega$) wurden über dünne Bleche aus Berylliumbronze (einer Legierung aus Kupfer mit 2% bis 5% Beryllium) hergestellt. Dieses Material besitzt einen äußerst geringen elektrischen Widerstand zwischen $6\ \mu\Omega\text{cm}$ bis $11\ \mu\Omega\text{cm}$ und zudem sehr gute mechanische Eigenschaften. Berylliumbronze ist außerordentlich elastisch (auch bei kryogenen Temperaturen) und konnte im vorliegenden Fall somit als eine Art stromführende Feder eingesetzt werden, mit der zum einen die Glassubstrate auf den Probenhalter fixiert wurden und zum anderen die Messung des Spannungsabfalls über den Schichten erfolgte. Aufgrund der mechanischen Beanspruchung beim Einbau der Klemmen und der äußerst niedrigen Haftfestigkeit der Goldschichten auf den Floatglas-Substraten wurden zwischen den Leiterbahnen und den Berylliumbronze-Feder zusätzlich $200\ \mu\text{m}$ dicke hochreine Goldfolien als Kratzschutz angebracht.

Die Messverdrahtung außerhalb der Vakuumkammer bestand zur Minimierung von Störeinflüssen und einer dämpfungsarmen Signalübertragung aus abgeschirmten Koaxialkabeln mit einer Impedanz von $50\ \Omega$. Innerhalb der Beschichtungskammer musste aus vakuumtechnischen Gründen mit dünnen Kaptondrähten (mit Kapton ummantelte Kupferlitze) gearbeitet werden, die aufgrund ihrer erhöhten Rauschanfälligkeit

keit möglichst kurz gehalten werden mussten. Die vom Lock-In-Verstärker gemessene Spannung U_S wurde über einen analogen 0 V - 10 V Ausgang und eine externe 12-bit-A/D-Wandlerkarte (MEILHAUS REDLAB 1008) an einen Computer übertragen und dort erfasst. Die simultane Messung der Substrattemperatur und der Depositionsrate, die auf gleiche Weise vom PC aufgezeichnet wurden, erlaubte es, sowohl zeitliche als auch temperatur- und schichtdickenabhängige Änderungen des Schichtwiderstandes zu verfolgen und zu dokumentieren. Für die simultane Visualisierung der Messdaten wurde das Programm TRACERDAQ eingesetzt.

5 Charakterisierung dünner Goldschichten

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der ersten Untersuchungen vorgestellt, die nach der Fertigstellung des experimentellen Aufbaus und der Inbetriebnahme der Beschichtungsanlage durchgeführt wurden. Für die Funktionsüberprüfung der Beschichtungsanlage und zur Bestimmung der experimentellen Möglichkeiten wurde zunächst das verhältnismäßig gut verstandene System dünner Goldschichten auf Floatglas-Substraten gewählt. Für dieses liegt zum einen in der Literatur über einen großen Temperatur- und Schichtdickenbereich eine Vielzahl von Forschungsergebnissen vor, die zum Vergleich herangezogen werden können. Zum anderen minimiert die Inertheit des Goldes unerwünschte Randeffekte, wie z.B. die mögliche Oxidation der Schicht. Unter Berücksichtigung der hierbei gewonnenen Erfahrungen wurde die Beschichtungsanlage weiter ausgebaut und notwendige Änderungen, z.B. der Einbau von Hitzeschilden, vorgenommen. Neben den rein apparativen Arbeiten am experimentellen Aufbau wurden zudem die zur Schichtcharakterisierung herangezogenen Methoden hinsichtlich ihrer Aussagekraft überprüft. Die wichtigsten Ergebnisse der in situ an den Goldschichten durchgeführten Leitfähigkeits-, Reflektivitäts- und Absorptionsmessungen werden im Folgenden vorgestellt und im Detail diskutiert. Die Aufnahme der Daten erfolgte sowohl an der Beamline BW1 als auch im institutseigenen Labor der Universität Wuppertal. Da der gesamte experimentelle Aufbau während der Anfertigung dieser Arbeit kontinuierlich weiter entwickelt wurde, unterscheidet er sich bei der Aufnahme der im Folgenden gezeigten Messungen von dem im Kapitel 4 beschriebenen Endzustand in einigen wenigen Punkten. Auf wichtige Unterschiede soll an entsprechender Stelle näher eingegangen werden, insofern sie für das Verständnis der Messergebnisse von Bedeutung sind.

5.1 Experimentelle Details

Die Herstellung der auf den gereinigten Floatglas-Substraten deponierten Goldschichten mit Dicken zwischen $6,9 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ bis $26,7 \text{ nm} \pm 1,3 \text{ nm}$ erfolgte durch thermisches Verdampfen hochreiner Goldgranulate (Reinheit: 99,999%) aus widerstandsgeheizten Wolframschiffchen bei Kammerdrücken zwischen 10^{-8} bis maximal $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und Depositionsraten von etwa $0,25 \text{ nm/s} \pm 0,05 \text{ nm/s}$. Insgesamt wurden 8 unterschiedliche Schichten bei Depositionstemperaturen T_D zwischen 100 K

und 180 K hergestellt und mittels Leitfähigkeits-, Reflektivitäts- und Absorptionsmessungen im Temperaturbereich zwischen 95 K und 425 K (vor und nach einem isochronen Ausheizprozess) analysiert. Die Heizraten beim Tempern der Schichten lagen typischerweise zwischen 2 K/min und 7 K/min.

5.2 Verhalten des elektrischen Widerstandes

Alle in dieser Arbeit hergestellten Goldschichten wiesen nach ihrer Herstellung einen im Vergleich zum Festkörper stark erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand auf, der auf eine polykristalline Schichtstruktur mit einer Vielzahl von kristallographischen Defekten innerhalb des Schichtvolumens schließen lässt. Über einen isochronen Temperprozess konnte ρ_{Schicht} für alle untersuchten Proben auf Werte zwischen etwa $2,5 \pm 0,5 \mu\Omega\text{cm}$ und $4,4 \pm 0,5 \mu\Omega\text{cm}$ (gemessen bei 300 K) reduziert werden, wobei die Widerstandsabnahme durchweg stetig, d.h. ohne Sprünge erfolgte. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch das Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes, einer bei $T_D = 100 \text{ K}$ hergestellten, $21,4 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ dicken Goldschicht während eines isochronen Temperprozesses mit einer Heizrate von 2 K/min. Die in der Abbildung gezeigte Temperkurve wurde vor dem Erreichen der Ausheiltemperatur $T_A = 425 \text{ K}$ mehrfach unterbrochen und das Substrat erneut gekühlt.

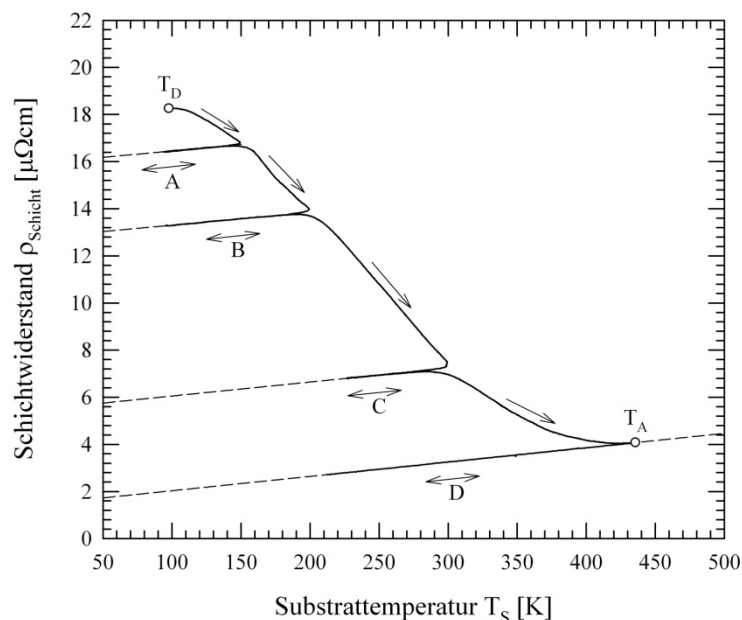


Abbildung 5.1: Verhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ_{Schicht} einer bei $T_D = 100 \text{ K}$ hergestellten $21,4 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ dicken Goldschicht, durchgeführt mit einer konstanten Heizrate von 2 K/min. Der Aufheizprozess wurde vor dem Erreichen der Ausheiltemperatur $T_A = 425 \text{ K}$ mehrfach unterbrochen und das Substrat erneut gekühlt. Zu erkennen ist der irreversible Zweig (\rightarrow) der Temperkurve und vier (A-D) reversible Zweige (\leftrightarrow). Details siehe Text.

Deutlich zu erkennen ist das irreversible Absinken des elektrischen Widerstands mit steigender Substrattemperatur T_S (\rightarrow , irreversibler Zweig) und das wohlbekanntere reversible Temperaturverhalten (\leftrightarrow , reversibler Zweig) beim erneuten Abkühlen. Das Aufheizen der Goldschicht auf Temperaturen oberhalb der Depositionstemperatur hat in der Regel die Aktivierung von Ordnungs- und Ausheilvorgängen im Schichtvolumen und der Schichtoberfläche zur Folge, die zu einer Reduktion der Fehlstellenkonzentration und gleichzeitig zu einem Anwachsen der Kristallitdimensionen führen, wie sie z.B. bei dünnen gesputterten Goldschichten auf Floatglas-Substraten und Depositionstemperaturen zwischen 300 K und 400 K beobachtet wurden [Mar03,Mar06]. Die damit verbundene Reduktion der Streuzentren führt zu der gemessenen irreversiblen Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstands um den Faktor 6,8 von $18,3 \pm 0,5 \mu\Omega\text{cm}$ auf etwa $2,7 \pm 0,5 \mu\Omega\text{cm}$ (gemessen bei $T_S = 95 \text{ K}$). Der spezifische elektrische Widerstandswert der Goldschicht bei einer Temperatur von etwa 300 K ist mit $3,3 \pm 0,5 \mu\Omega\text{cm}$ somit höher als der des Festkörpers mit von etwa $2,2 \mu\Omega\text{cm}$ [Kit06], was zum einen durch die Streuung der Leitungselektronen an den inneren und äußeren Grenzflächen der Schicht (siehe Abbildung 2.4) und zum anderen durch die Streuung an nicht ausgeheilten Defekten im Schichtvolumen erklärt werden kann.

Die reversiblen Zweige der Temperkurven verlaufen trotz der Beeinflussung des Phononenspektrums durch Gitterfehler in den meisten Fällen parallel zueinander. Bei der hier aufgenommenen Kurve zeigen sich allerdings Unterschiede des Temperaturkoeffizienten $d\rho_{\text{Schicht}}/dT$ um bis zu 13 %, was auf eine hohe strukturelle Unordnung mit einer Vielzahl von Fehlstellen und Korngrenzen in der Schichtstruktur (vor dem Tempern) schließen lässt. So betragen die Temperaturkoeffizienten für die Zweige A $(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm/K}$, B $(5,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm/K}$, C $(5,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm/K}$ und D $(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm/K}$. Das Phononenspektrum verändert sich infolge des Temperprozesses somit messbar und ist dementsprechend nicht ausschließlich von der Schichttemperatur abhängig, was die Gültigkeit der MATTHIESSEN'schen Regel zumindest für die nicht vollständig ausgeheilten Goldschichten prinzipiell in Frage stellt.

Ähnliche Resultate werden auch für weitere Schichten mit anderer Dicke und Depositionstemperatur vorgefunden. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen legen nahe, dass sich die strukturelle Ordnung der kryokondensierten Goldschicht und somit auch deren Morphologie in Folge des Temperns deutlich verändert. Zu erwarten ist prinzipiell eine Erhöhung der Dichte, ein Anwachsen der lateralen und vertikalen Kristallitdimensionen und hierüber eine Erhöhung der Oberflächenrauheit und eine Abnahme der Korngrenzendichte. Sowohl die Schichtdichte als auch die Rauheit sind über Röntgenreflektivitätsmessungen zugänglich, so dass über diese entsprechende Aussagen möglich sein sollten.

5.3 Ergebnisse der XRR-Messungen

In Abbildung 5.2 sind exemplarisch die spekulären Röntgenreflektivitätskurven des reinen Floatglas-Substrates (S) (gemessen bei $T_S = 300$ K) und die Reflektivitätskurven der bei einer Depositionstemperatur von $T_D = 130$ K \pm 5 K auf diesem Substrat aufgedampften Goldschicht direkt nach des Beschichtungsprozesses (A) und im Anschluss an einen isochronen Temperprozess (B) auf eine Ausheiltemperatur von $T_A = 425$ K \pm 2 K gezeigt. Die Aufnahme der Reflektivitätskurven (A) und (B) erfolgte unter exakt identischen Messbedingungen, weshalb die Kurven direkt miteinander vergleichbar sind.

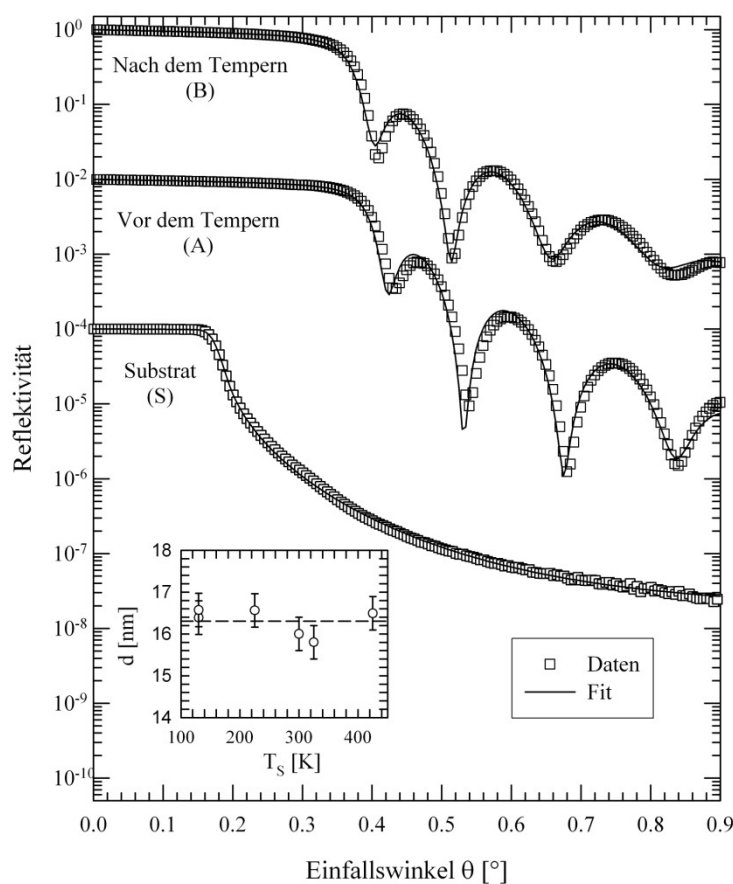


Abbildung 5.2: Gezeigt sind die bei einer Photonenenergie von $E = 11600$ eV spekulären Reflektivitätskurven des Floatglas-Substrates (gemessen bei $T_S = 300$ K) und der auf diesem, bei $T_D = 130$ K \pm 5 K deponierten $16,3$ nm \pm 0,3 nm dicken Goldschicht vor und nach dem Tempern (gemessen bei $T_S = 130$ K). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven um den Faktor 10^{-2} gegeneinander verschoben. Der Einschub zeigt die aus den unterschiedlichen Röntgenreflektivitätskurven ermittelten Schichtdicken in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Unter Verwendung eines entsprechenden Fitmodells (im vorliegenden Fall handelt es sich um ein Einfeldmodell) lassen sich durch das Anfitzen der Messdaten, wie

in Kapitel 3.3 beschrieben, sowohl die Dichte und Dicke der Goldschicht, deren vertikale Grenzflächenrauheiten und auch die Dichte des Floatglas-Substrates bestimmen. Für das Substrat ergibt sich eine Dichte von $\varrho = 2,95 \text{ g/cm}^3 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$ (Literaturwert: $\varrho = 2,48 \text{ g/cm}^3$) und eine Oberflächenrauheit von $\sigma_{\text{rms}} = 0,1 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$. Wie im Einschub der Abbildung 5.2 gezeigt, sind die aus den Reflektivitätskurven - aufgenommen in den unterschiedlichen Stadien des Ausheilprozesses - ermittelten Schichtdicken unter Berücksichtigung der Messfehler identisch. Es ergibt sich ein Mittelwert von $d = 16,3 \pm 0,3 \text{ nm}$, der im Rahmen der Messfehler gut mit dem über den Schichtdickensensor gemessenen Wert von $16,8 \pm 0,8 \text{ nm}$ übereinstimmt. Entgegen den Erwartungen zeigen weder die Dichte noch die Oberflächenrauheit der Goldschicht eine klare Tendenz in Abhängigkeit der Substrattemperatur, so dass auch für diese ein Mittelwert angegeben werden kann: $\varrho = 19,0 \text{ g/cm}^3 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$ (dieser Wert stimmt im Rahmen des Messfehlers mit dem Literaturwert von $\varrho = 19,28 \text{ g/cm}^3$ [Kit02]) überein) und $\sigma_{\text{rms}} = 1,0 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$. Die Goldschicht verfügt somit bereits nach der Herstellung über extrem glatte Grenzflächen und eine Dichte, die im Wesentlichen der des Festkörpers entspricht. Der Temperprozess, der wie im Kapitel 5.2 gezeigt, generell zu einer signifikanten Reduktion des elektrischen Widerstandes führt, hat somit keine über die Auswertung der Reflektivitätskurven messbare Veränderung der Schichtstruktur zur Folge.

In Abbildung 5.3 sind die Ergebnisse der detaillierten Auswertung der Reflektivitätskurven aller untersuchten Goldschichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur und des Ausheilzustandes gezeigt. Obwohl die gemessenen Dichten durchgängig in der Nähe der Dichte des Festkörpers liegen, ist dennoch eine geringe Erhöhung in Abhängigkeit der Depositionstemperatur (offene Symbole) und während des Temperns (geschlossene Symbole) beobachtbar. Dieser Effekt kann mit dem lateralen Anwachsen der Kristallitdimensionen erklärt werden, bei dem kleinere Kristallite über Korngrenzendiffusionsprozesse mit benachbarten größeren Kristalliten zusammenwachsen. Dieser Prozess führt zu einer Reduktion der Korngrenzendichte (Bereich mit höherer lokaler Unordnung und geringerer Dichte) und infolgedessen zur Ausbildung einer dichter gepackten Volumenstruktur. Die leichte Reduktion der Dichte für höhere Ausheiltemperaturen oberhalb von etwa 400 K kann dagegen durch das Ablaufen von Koaleszenzprozessen erklärt werden. Diese führen aufgrund der schwachen Bindungsstärke der Goldatome mit denen des Substrats und der geringen Schichtdicke zu einem Aufreißen der geschlossenen Schichtstruktur und somit zur Ausbildung von Kanälen und Löchern. Dieser Effekt wurde im selben Temperatur- und Schichtdickenbereich bereits durch AFM Messungen von gesputterten Goldschichten nachgewiesen [Mar03], bei denen zudem ein starker Anstieg der Oberflächenrauheit und bei weiterer Temperaturerhöhung ein sprunghafter Anstieg des Widerstandes beobachtet wurde, der im vorliegenden Fall allerdings bei keiner Probe festgestellt werden konnte.

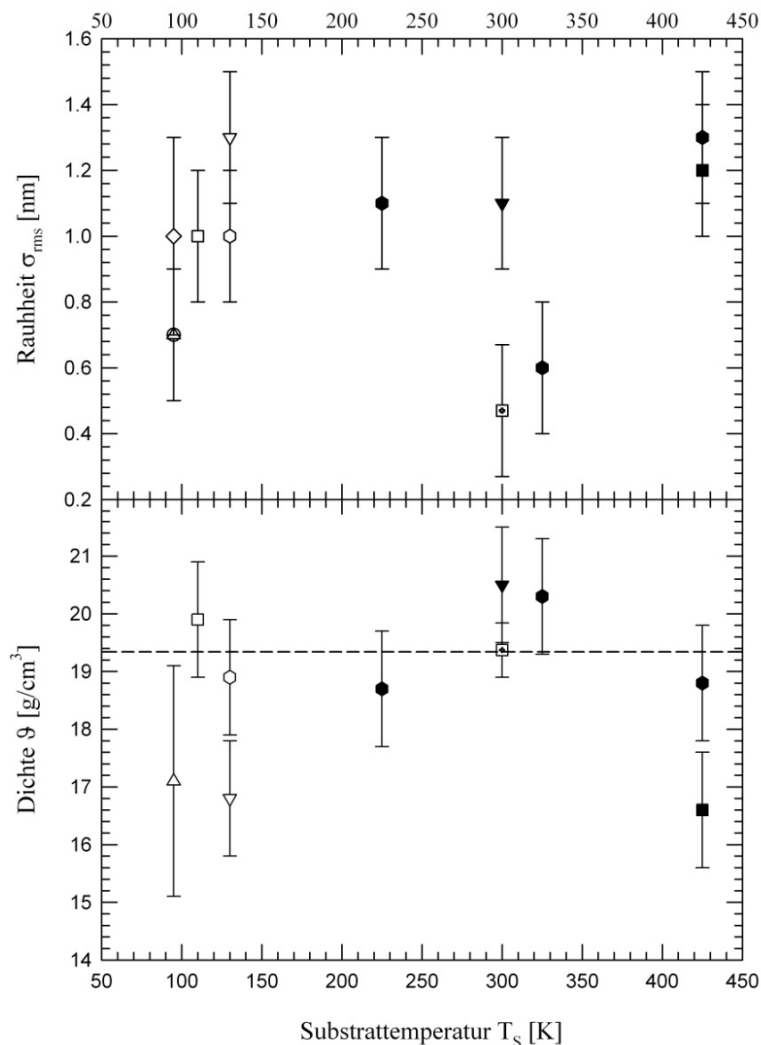


Abbildung 5.3: Zusammenfassung der Resultate, die sich durch die quantitative Auswertung der Reflektivitätskurven aller untersuchten Goldschichten ergaben. Gezeigt ist das Verhalten der Dichte und Oberflächenrauheiten der Schichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur (offene Symbole) bzw. des Temperns (geschlossene Symbole). Die unterschiedlichen Formen der Symbole gehören dabei jeweils zu einer Schicht.

Die Oberflächenrauheit σ_{rms} liegt für alle untersuchten Goldschichten generell im Bereich von etwa 0,5 nm bis 1,3 nm, so dass diese vakuumseitig grundsätzlich über eine äußerst glatte Grenzfläche verfügen. Obwohl auch hier kein klarer Trend beobachtet werden konnte, lässt sich dennoch ein geringer Anstieg der Oberflächenrauheit in Abhängigkeit von der Depositions- und der Ausheiltemperatur erkennen. Insbesondere während des schrittweisen Ausheizens einer Schicht kann die Änderung der Oberflächenrauheit mittels der Röntgenexperimente klar verfolgt werden. Zum Beispiel zeigt σ_{rms} einer bei $T_D = 130 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ hergestellten Goldschicht einen leichten Anstieg von $\sigma_{\text{rms}} = 1,0 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ bei etwa 130 K auf $\sigma_{\text{rms}} = 1,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$

bei etwa 225 K und $\sigma_{\text{rms}} = 1,3 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ bei etwa 425 K. In vorangegangenen Experimenten konnte ein Widerstandsminimum mit einem Minimum kristallographischer Defekte bei etwa 225 K nachgewiesen werden [Hec94], was qualitativ mit den in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten übereinstimmt.

Völlig andere Schichteigenschaften ergaben sich allerdings aus der Auswertung der Reflektivitätskurven einer bei $T_D = 105 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ deponierten Schicht vergleichbarer Dicke ($d = 20,6 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$), die nicht kontinuierlich, sondern durch drei aufeinander folgende Beschichtungsschritte (mit einer über den Schwingquarz gemessenen Schichtdicke von jeweils $d = 6,9 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ hergestellt wurde. Während ein einfaches Interferenzmuster mit äquidistanten Minima und Maxima für den Fall einer kontinuierlich hergestellten Schicht beobachtet wurde (siehe Abbildung 5.2) ergab sich in diesem Fall ein wesentlich komplexerer Kurvenverlauf (siehe Abbildung 5.4, gemessen nach der Deposition der zweiten Schicht) der im wesentlichen durch die Interferenz der an unterschiedlichen Oberflächen und Grenzflächen reflektierten Photonen erklären werden kann [Par54].

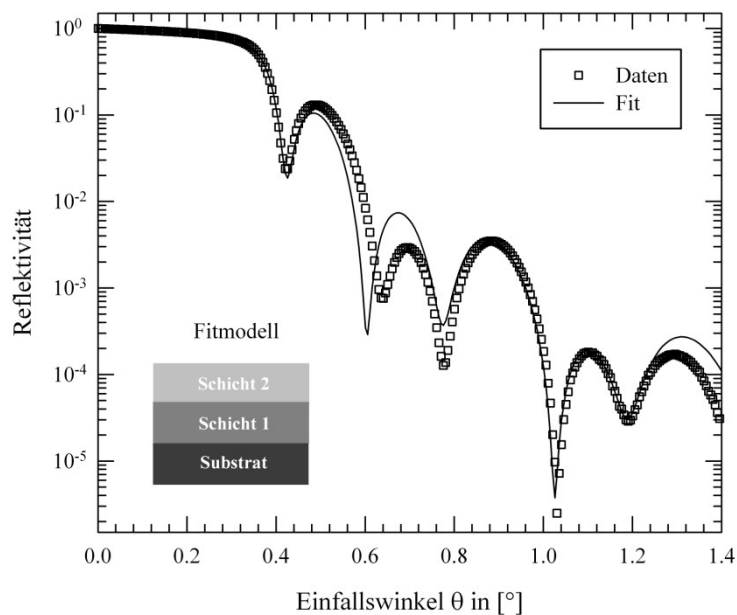


Abbildung 5.4: Röntgenreflektivitätskurve einer Doppelschicht, bestehend aus zwei nacheinander bei einer Depositionstemperatur von $T_D = 105 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$, auf einem Floatglas-Substrat deponierter Goldschichten der Dicke $d_1 = 6,1 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ und $d_2 = 7,1 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ (Details siehe Text). Die Messung erfolgte bei einer Photonenenergie von $E = 11600 \text{ eV}$.

Aus diesem Grund kann vermutet werden, dass die Deposition bei kryogenen Temperaturen nicht zu einer homogenen, kontinuierlichen Schichtstruktur, sondern zur Ausbildung eines Mehrschichtsystems führt. Die quantitative Auswertung der

nach dem zweiten Beschichtungsprozess aufgenommene Reflektivitätskurve mit einem Zweifachschicht-Modell, wie es im Einschub von Abbildung 5.4 gezeigt ist, ergibt für die zweite Schicht eine Dicke von $d_2 = 7,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ und eine Dichte von $\varrho_2 = 14,1 \text{ g/cm}^3 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$ während die erste Schicht, die in direktem Kontakt mit der Substratoberfläche steht, über eine Dicke von $d_1 = 6,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ und eine Dichte von $\varrho_1 = 20,3 \text{ g/cm}^3 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$ am besten beschrieben werden kann. Die Dichte des Floatglases ergibt bei dieser Messung zu $\varrho_{\text{Glas}} = 3,0 \text{ g/cm}^3$, was eine gute Übereinstimmung mit den Werten für die Untersuchung der unbeschichteten Substrate zeigt. Ferner ergeben sich die Oberflächenrauheiten zu: $\sigma_{\text{rms},2} = 0,5 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{rms},1} = 0,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ und $\sigma_{\text{rms,Glas}} = 0,7 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$.

Diese Ergebnisse belegen wie erwartet, dass die Art und Beschaffenheit des Substrats einen extrem wichtigen Einfluss auf den Schichtwachstumsprozess bei kryogenen Temperaturen besitzt. So legt die geringe Dichte der zweiten Goldschicht nahe, dass sich aufgrund der höheren Adhäsion der Adatome auf der bereits vorhandenen Goldschicht die Keimdichte im Initialstadium des Schichtwachstums deutlich erhöht und infolgedessen eine porösere Schichtstruktur ausgebildet wird.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass die Formation einer Zwischenschicht aus adsorbierten Restgasatomen unter den vorliegenden Randbedingungen dennoch nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Wie im Theorieteil bereits angesprochen, beträgt die Dauer für die Ausbildung einer Monoschicht Wasser (dies ist gemäß der Restgasanalyse - siehe Kapitel 4.1.8 - am wahrscheinlichsten) bei einem Kammerdruck von 10^{-9} mbar (typischer Restgasdruck während der Röntgenmessungen) etwa 47 min. Da für die vollständige Charakterisierung einer Schicht über Reflektivitäts- und Absorptionsmessungen etwa 2 bis 3 Stunden benötigt werden, ist insbesondere bei kryogenen Substrattemperaturen mit der Ausbildung mehrere Monolagen Adsorbat auf der Schichtoberfläche zu rechnen.

Dieses beeinträchtigt das Wachstumsverhalten der hierauf deponierten zweiten Schicht durch die Bereitstellung neuer Kondensationszentren (heterogene Keimbildung), womit sich ebenfalls die unterschiedlichen Dichtewerte der Schichten erklären lassen. Obwohl die Berücksichtigung einer Zwischenschicht bei der Auswertung der Reflektivitätskurven keine größere Übereinstimmung des Fits mit den experimentellen Daten lieferte, kann das Vorhandensein einer dünnen Adsorbatschicht zwischen den Goldschichten trotzdem nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese kann gemäß der aufgenommenen Reflektivitätsdaten allerdings nicht mehr als wenige Atomlagen dick sein, was allerdings schon ausreichen würde, um das Schichtwachstum und somit die sich ausbildende Mikrostruktur der zweiten Goldschicht maßgeblich zu beeinflussen.

5.4 Ergebnisse der GIXAS-Messungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsmessungen unter streifendem Einfall vorgestellt, die sich für dünne kryokondensierte Goldschichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und Ausheilzuständen ergeben haben. In Abbildung 5.5 sind exemplarisch die Absorptionsspektren, gemessen an der Gold L_3 -Kante, einer bei $T_D = 130 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ hergestellten und $16,3 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ dicken Goldschicht für unterschiedliche Einfallswinkel θ gezeigt. Aufgrund der geringen Schichtdicken und der hohen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in das Schichtvolumen wurden die Einfallswinkel für die Absorptionsmessungen nahe des kritischen Winkels θ_c gewählt ($\theta_c = 0,373^\circ$ für $E = 11600 \text{ eV}$, $\theta_c = 0,337^\circ$ für $E = 13000 \text{ eV}$). Der Einfluss des Substrats auf die gemessenen Absorptionsspektren kann somit deutlich verringert, allerdings auch nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Schicht beträgt z.B. bei einem Winkel $\theta = 0,360^\circ$ und einer Photonenenergie von 12800 eV etwa 15 nm , was im vorliegenden Fall näherungsweise der Schichtdicke entspricht.

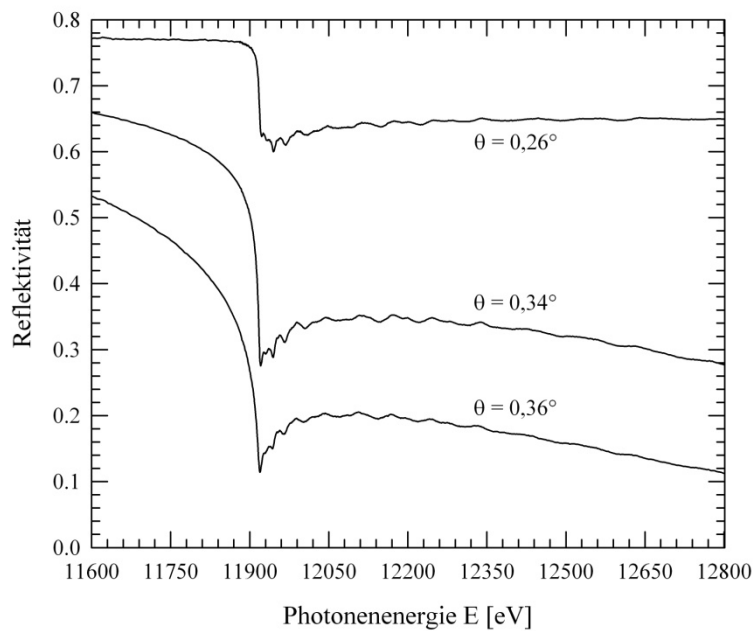


Abbildung 5.5: Energieabhängige Reflektivität $R(E)$ einer bei $T_D = 130 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ auf einem Floatglas-Substrat deponierten, etwa $16,3 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ dicken Goldschicht nach dem Tempern auf eine Ausheiltemperatur von $T_A = 425 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ (gemessen bei $T_S = 130 \text{ K}$). Aufgenommen an der L_3 -Kante ($E = 11919 \text{ eV}$) für unterschiedliche Einfallswinkel θ .

Für die Datenauswertung wurde die aus den aufgenommenen GIXAS-Spektren extrahierte Reflektivitätsfeinstruktur $\chi_R(E)$ wie im Kapitel 3.3 beschrieben durch eine Linearkombination von $\Delta\beta(E)$ und $\Delta\delta(E)$ angefitet. Wie exemplarisch in Abbildung 5.6 ge-

zeigt eignet sich dieses Vorgehen gut, um die gemessenen Feinstrukturoszillationen zu beschreiben, da selbst Strukturen bei Wellenzahlen oberhalb von $k > 15 \text{ \AA}^{-1}$ adäquat durch den Fit wiedergegeben werden. Unter Verwendung der daraus ermittelten Röntgenfeinstruktur $\Delta\beta(E)$ und der aus den Reflektivitätsmessungen bestimmten Absorption β_0 wurde eine konventionelle EXAFS-Analyse der Messdaten entsprechend der in der Literatur beschriebenen Vorgehensweise [Kon88] vorgenommen.

In Abbildung 5.6 ist exemplarisch die Amplitude der FOURIER-Transformierten (FT) der k^3 gewichteten Feinstrukturoszillationen der bei einem Einfallswinkel von $\theta = 0,260^\circ$ aufgenommene GIXAS-Messungen an einer bei $T_D = 130 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ hergestellten etwa $16,3 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ dicken Goldschicht nach dem isochronen Tempern auf eine Ausheiltemperatur von $T_A = 425 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ (gemessen bei $T_S = 130 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$) gezeigt. Die Maxima der radialen Verteilungsfunktion $|\text{FT}(\chi(k) \cdot k^3)|$ korrespondieren zu den unterschiedlichen Koordinationsschalen um das Absorberatom und sind somit ein Maß für den interatomaren Abstand der Goldatome im Schichtvolumen. Zu beachten ist, dass aufgrund der durch den Streuprozess hervorgerufenen Phasenverschiebung der Photoelektronen die Maxima generell zu kleineren Werten bezüglich ihrer wahren kristallographischen Abstände verschoben sind [Kon88]. So korrespondiert das Maximum bei $R \approx 2,7 \text{ \AA}$ zum Abstand der ersten Au-Au-Bindung bei $2,88 \text{ \AA}$ [Kit02]. Dagegen ist das Nebenmaximum bei $R \approx 2,2 \text{ \AA}$ die direkte Konsequenz aus dem Resonanzverhalten der Rückstreuamplitude der Goldatome [Mot65,Dal90].

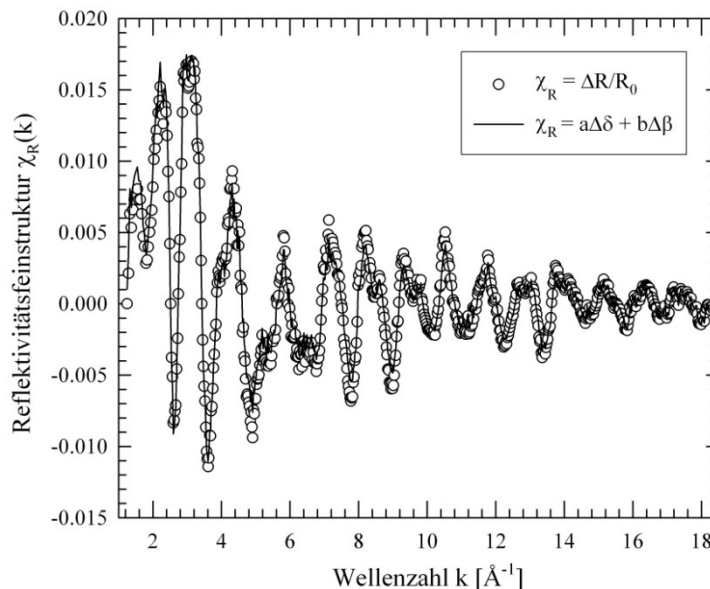


Abbildung 5.6: Normierte Reflektivitätsfeinstruktur $\chi_R(k)$ berechnet aus der in Abbildung 5.4 gezeigten Reflektivität $R(E)$ ($\theta = 0,260^\circ$). Die durchgezogene Linie entspricht dem über die Linearkombination der optischen Konstanten $\Delta\delta$ und $\Delta\beta$ erhaltenen Fit der experimentellen Messdaten.

Die in der FT auftretenden Maxima zwischen 4 Å und 6 Å korrespondieren dementsprechend zu den Au-Au-Koordinationsschalen bei 4,08 Å, 5,00 Å und 5,77 Å und können zudem Mehrfachstreuprozessen zugeordnet werden, bei denen das emittierte Photoelektron über mindestens ein weiteres Atom zum Absorberatom zurückgestreut wird. Da die Ausbildung einer mikro- bzw. nanokristallinen Schichtstruktur entsprechend den vorangegangenen Untersuchungen an dünnen Goldschichten (siehe unter anderem [Sch92,Hec94,Mar06]) sehr wahrscheinlich ist und aufgrund der Ähnlichkeit der hier gemessenen GIXAS-Daten mit den Röntgenabsorptionsdaten von polykristallinem Gold [Bal86] wurde für das Anpassen der Messdaten die wohlbekannte kubisch flächenzentrierte (fcc, face centered cubic) Festkörperstruktur von Gold verwendet, d.h. es wurden die interatomaren Abstände und Koordinationszahlen des Goldgitters sowie ein zusätzlicher DEBYE-WALLER-Faktor verwendet.

Letzterer berücksichtigt die Fluktuation der Goldatome um ihre Gleichgewichtsposition infolge der thermisch bedingten Bewegung der Goldatome oder struktureller Unordnung [Kon88,Kit02]. Anstatt einzelne Abstände, Koordinationszahlen und individuelle DEBYE-WALLER-Faktoren für die Beschreibung der unterschiedlichen in den Fit mit einbezogenen Streupfade zu verwenden, wurde ein globales Fitmodell gewählt, welches nur zwei Fitparameter für die Modellierung der Daten benötigt. Diese sind ein Skalierungsfaktor für die temperaturabhängige Expansion der Atomgitters und ein korreliertes DEBYE-Modell mit einer einzigen charakteristischen Temperatur T_{Deb} für das komplette System. Dies erlaubt es, die unterschiedlichen Koordinationsschalen simultan und selbstkonsistent anzufitten (siehe hierzu: [Ben76, Sev79,Poi99,Zab95,Reh00,Mat05,Bri07]).

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass mindestens vier Parameter für die mathematische Beschreibung einer einzigen Schale benötigt werden, bietet die Verwendung dieses Modells die Möglichkeit, die Anzahl der freien Fitparameter deutlich zu reduzieren, was insbesondere dann sinnvoll ist, wenn große Atomcluster für die Berechnung herangezogen werden. So wurden im vorliegenden Fall bis zu 24 Streupfade mit in den Fit einbezogen, was einem Atomcluster mit einem Radius von 7,1 Å mit insgesamt 134 Atomen entspricht.

Die Berechnung der Phasen und Amplituden der gemessenen Feinstrukturoszillationen erfolgte im vorliegenden Fall über das FEFF-Softwarepaket [Zab95,Reh92], welches im Kern auf der EXAFS-Formel (siehe Gleichung 3.12) basiert. Für eine gegebene Proben temperatur T sind somit ein einzelner Skalierungsfaktor a für die Streupfadlänge, die DEBYE-Temperatur

$$(5.1) \quad T_{\text{Deb}} = \frac{\hbar v_s^3}{k_B} \sqrt{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

mit der Schallgeschwindigkeit des Materials v_s , der BOLTZMANN-Konstante k_B , der Anzahl der primitiven Einheitszellen N und dem Probenvolumen V [Kit02], ein globaler Amplitudenfaktor S_0^2 und die Energieverschiebung ΔE_0 die einzigen variablen Parameter des Fits. Dies bedeutet, dass nur vier anstatt $24 \cdot 3 + 1 = 73$ Fitparameter (für den Fall, dass alle Streupfade unabhängig voneinander betrachtet werden) für die Auswertung eines Spektrums benötigt werden.

In Abbildung 5.7 sind exemplarisch die Fitergebnisse, die unter Berücksichtigung des oben beschriebenen DEBYE-Modells berechnet wurden, für den R- und k-Raum dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die experimentellen Daten über einen großen Bereich adäquat beschrieben werden und sich das verwendete Modell offensichtlich gut für die Datenauswertung eignet. Für den Fitparameter T_{Deb} ergibt sich in diesem Fall ein Wert von $T_{\text{Deb}} = 193 \text{ K} \pm 11 \text{ K}$, der somit etwas höher liegt als der des kristallinen Festkörpers mit $T_{\text{Deb}} = 165 \text{ K}$ [Kit02, Bal86].

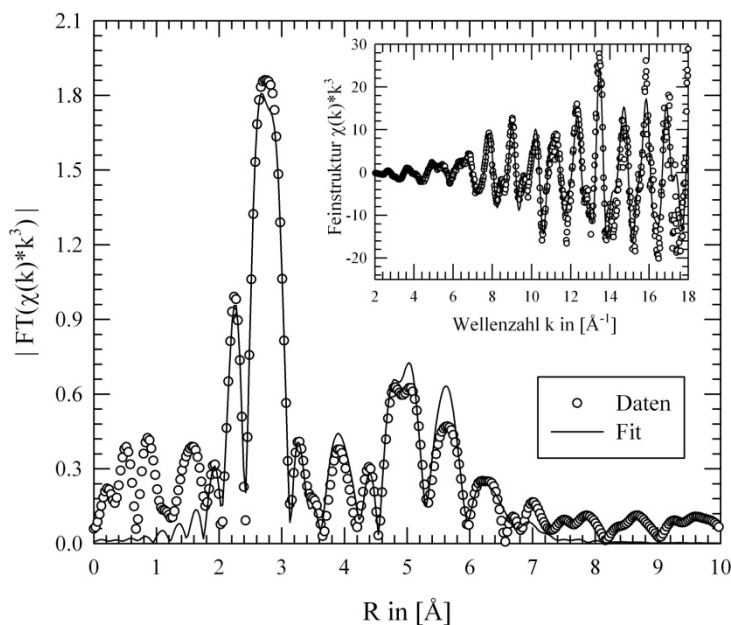


Abbildung 5.7: Betrag der FOURIER-Transformierten (FT) der im Einschub gezeigten k^3 gewichtete Reflektivitätsfeinstruktur $\chi_R(k)$ (siehe hierzu auch Abbildung 5.6). Die Transformation erfolgte im Wellenzahlbereich von $2,0 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 15,0 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer HANNING-Fensterfunktion. Über den Fit (—) der Messdaten (\bullet) wurde für diese Messung eine DEBYE-Temperatur von $T_{\text{Deb}} = 193 \text{ K} \pm 11 \text{ K}$ gefunden.

In Abbildung 5.8 sind die Werte aller ermittelten DEBYE-Temperaturen als Funktion der Substrattemperatur in Abhängigkeit der Depositionstemperatur T_D sowohl vor als auch nach dem Tempern der Goldschichten gezeigt. Während die bei Temperaturen unterhalb von etwa 130 K deponierten Schichten eine DEBYE-Temperatur von im Mittel $120 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ aufweisen, ergibt sich für die bei höheren Temperaturen abge-

schiedenen oder getemperten Schichten im Mittel $170 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit der DEBYE-Temperatur von $175 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$, die über die quantitative Berechnung eines in Transmissionsgeometrie gemessenen EXAFS-Spektrums einer $10 \mu\text{m}$ dicken Goldfolie bestimmt wurde. Ähnliche Resultate wurden zudem für Gold in seiner kristallinen Festkörperphase vorgefunden [Bal86,Mos91].

Gemäß Gleichung 5.1 wäre es denkbar, dass die erhöhten DEBYE-Temperaturen mit einem Anstieg der atomaren Dichte (N/V) des Materials verknüpft sind, wobei sich das Phononenspektrum aufgrund der stärkeren Kopplung der thermisch oszillierenden Goldatome untereinander zu höheren Frequenzen verschiebt. Entsprechend der XRR-Messungen konnte allerdings eine entsprechende Erhöhung der Dichte nicht festgestellt werden. Die quantitative Auswertung der Röntgenreflektivitätsdaten zeigt lediglich einen geringen Anstieg der Dichte für Goldschichten, die bei höheren Temperaturen deponiert wurden oder einen isochronen Temperprozess durchlaufen hatten. Diese Beobachtung ist zudem konsistent mit den über die Auswertung der GIXAS-Spektren bestimmten Skalierungsfaktoren der Gitterabstände, die für alle vermessenen Schichten und Ausheilstadien im Rahmen der Fehler identische Werte von im Mittel $a = -0,95 \% \pm 0,30 \%$ aufwiesen.

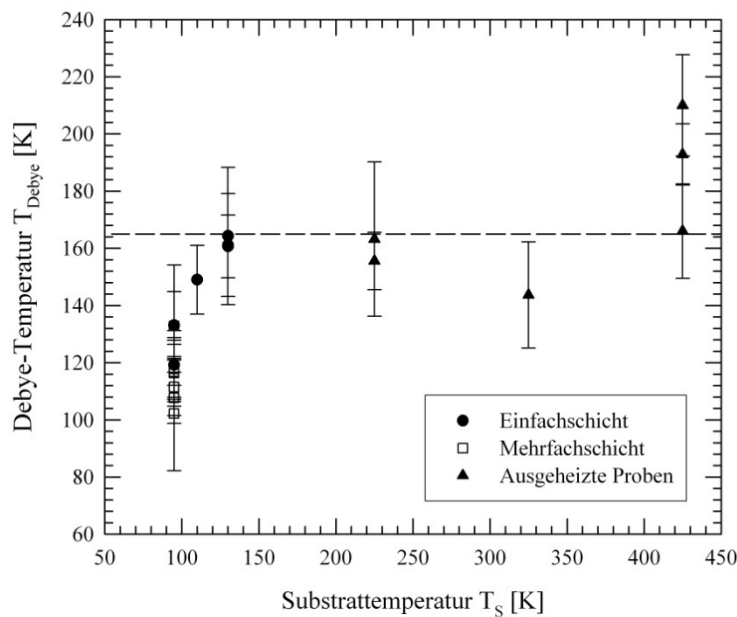


Abbildung 5.8: Gezeigt sind die über die Auswertung aller GIXAS-Messungen ermittelten DEBYE-Temperaturen dünner kryokondensierter Goldschichten. Die durchgezogene, gestrichelte Linie korrespondiert zum Literaturwert der DEBYE-Temperatur von Gold mit $T_{\text{Deb}} = 165 \text{ K}$ [Kit02].

Im Gegensatz zu den erhöhten DEBYE-Temperaturen für die bei höheren Temperaturen abgeschiedenen oder getemperten Schichten stehen die um mehr als 50 K niedri-

geren Werte für Goldschichten, die bei Temperaturen unterhalb von 130 K deponiert wurden. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass eine Verringerung der DEBYE-Temperatur aus der Literatur z.B. für nanokristalline Materialien bekannt ist [Mos91, Hon95, Vog98, Yan06] und mit einem Aufweichen der thermisch bedingten Gittervibrationen oberflächennaher Atome in Zusammenhang gebracht wird. So gewinnen für Schichten mit Dicken im Nanometerbereich Quantisierungs- und dimensionsabhängige Effekte immer mehr an Bedeutung und führen zum Teil zu drastischen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften (siehe [Mos91, Ali96]). So konnte z.B. für aufgedampfte, polykristalline Goldschichten das spezielle Temperaturverhalten des elektrischen Schichtwiderstandes über eine Reduktion der DEBYE-Temperatur erklärt werden [Att84, Käs04].

Diese Beobachtungen lassen folgende Erklärung für die ermittelten niedrigen DEBYE-Temperaturen der bei $T_D \leq 130$ K deponierten Goldschichten zu: Wird davon ausgegangen, dass die ausgebildete Volumenstruktur einen hohen Grad an statischer Unordnung und eine entsprechend hohe Korngrenzendichte aufweist (dies legen die XRR-Messungen nahe), so verschiebt sich das Oberflächen-Volumenverhältnis der Schichtatome im Vergleich zum ausgedehnten, kristallinen Festkörper zu höheren Werten. Angesichts der fehlenden Bindungspartner an den jeweiligen Grenzflächen kommt es im Mittel zu einem Anstieg der Schwingungsamplituden der Goldatome und dem entsprechend zu einer Reduktion der DEBYE-Temperatur. Generell lässt sich somit sagen: Je höher die statische Unordnung, bzw. Korngrenzendichte oder die Schichtdicke, desto niedriger ist die DEBYE-Temperatur. Entsprechend dieser Argumentation besitzen die bei Depositionstemperaturen von weniger als 130 K deponierten Goldschichten stets eine stark ungeordnete, nanokristalline Mikrostruktur mit einer mit dem Festkörper vergleichbaren Dichte. Die Ausbildung einer amorphen Mikrostruktur konnte im untersuchten Temperaturbereich ($T_D/T_M \geq 0,08$) dagegen nicht nachgewiesen werden.

Gestützt wird diese Interpretation der Messergebnisse durch die Untersuchung einer bei $T_D = 105 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ deponierten Goldschicht, die nicht kontinuierlich aufgedampft wurde, sondern, wie die XRR-Messungen belegen (siehe Abbildung 5.4), aus drei Einzelschichten mit einer Dicke von jeweils $6,9 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ besteht. Nach jedem der drei Beschichtungsschritte wurde eine GIXAS-Messungen bei $T = T_D$ durchgeführt, woraus jeweils eine DEBYE-Temperatur von etwa $117 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ ermittelt werden konnte (siehe Abbildung 7.8). Dieser Wert entspricht in guter Näherung der DEBYE-Temperatur der Oberfläche, die mit $T_{\text{Deb,Ob}} \approx T_{\text{Deb}}/\sqrt{2} \approx 116,8 \text{ K}$ angegeben werden kann, was bedeutet, dass ein großer Anteil der Schichtatome offenbar in oberflächenähnlichen Positionen kondensiert. Schichten, die bei höheren Temperaturen deponiert wurden oder aber einen Ausheilprozess durchlaufen hatten, zeigten dieses Verhalten nicht. In diesen Fällen ist das Oberflächen-Volumenverhältnis der

Goldatome durch die Ausbildung einer homogeneren Mikrostruktur mit einer geringeren Korngrenzendichte deutlich reduziert. In diesem Zusammenhang muss zudem erwähnt werden, dass diese Beobachtungen gut mit den über die Leitfähigkeitsmessung erhaltenen Resultaten übereinstimmen, bei der sich infolge des Temperprozesses die Steigungen der reversiblen Zweige (siehe Abbildung 5.1) und somit der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes mit zunehmender Substrattemperatur zu messbar höheren Werten verschiebt. Dieser Effekt kann als ein klarer Hinweis auf eine irreversible Veränderung des Phononenspektrums interpretiert werden und somit auch auf eine Veränderung der dazugehörigen DEBYE-Temperatur.

6 EXAFS-Messungen an kristallinem Bismut

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der EXAFS-Messungen an einer kristallinen Bismutfolie im Temperaturbereich zwischen 20 K und 400 K vorgestellt. Aus diesen lassen sich zum einen detaillierte Informationen über die temperaturabhängige, atomare Nahordnung der Bismutatome gewinnen, zum anderen können über die aus den EXAFS-Spektren extrahierten Feinstruktur-Daten entsprechende Reflektivitätsspektren berechnet werden, über die ein Vergleich der atomaren Struktur dünner kryokondensierter Bismutschichten mit Referenzwerten möglich ist. Darüber hinaus sind nach dem Kenntnisstand des Verfassers entsprechende EXAFS-Daten in der Literatur noch nicht veröffentlicht, weshalb diese auch für weiterführende Untersuchungen oder andere Experimente von Nutzen sind.

6.1 Struktureigenschaften

Das Halbmetall Bismut kristallisiert bei einem Druck unterhalb von 2,55 GPa (Bi-I Phase [Deg04]) in rhomboedrischer Symmetrie, in einer Struktur die typisch ist für die Elemente der V-Hauptgruppe des Periodensystems (Raumgruppe $R\bar{3}m$, Strukturbericht A7, Arsenstruktur) [Jon67, Deg04, Hof06]. Jedes Atom besitzt dabei drei nächste und etwas weiter entfernt drei übernächste Nachbarn. Daraus resultiert eine dichtgepackte Doppelschichtstruktur (mit der Stapelfolge ABCABC) von Atomen senkrecht zur rhomboedrischen (111) Richtung, in der jedes Atom kovalent an seine drei nächsten Nachbaratome gebunden ist. Die drei übernächsten Nachbaratome befinden sich jeweils in einer angrenzenden Schicht, wobei die Bindungsstärke innerhalb einer Doppelschicht wesentlich höher ist als zwischen den einzelnen Doppelschichten (VAN DER WAALS-Kräfte). Dies erklärt, warum ein Bismutkristall leicht entlang der (111) Richtung gebrochen werden kann. Innerhalb einer Schicht bilden die Bismutatome gewellte Sechsringe mit Sesselkonformation aus, wobei sich oberhalb und unterhalb der Mitte eines jeden Sechsrings jeweils ein Atom der angrenzenden Nachbarschichten befindet.

Die A7 Struktur besitzt 2 Atome pro Einheitszelle, korrespondierend zu den zwei Atomen in den Doppelschichten. Alternativ kann die Struktur auch über ein hexagonales Gitter mit 6 Atomen pro Einheitszelle oder ein pseudokubisches Kristallsystem

mit einem Atom pro Einheitszelle beschrieben werden [Hof06], worauf allerdings nicht näher eingegangen werden soll. Aufgespannt wird das rhomboedrische BRAVAIS-Gitter, wie in Abbildung 6.1 gezeigt, von den drei Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 der Länge a (durchgehende schwarze Linien), die untereinander jeweils einen Winkel α einschließen. Eines der beiden Basisatome (schwarz gefüllt) befindet sich dabei im Ursprung des Koordinatensystems, das zweite auf der langen Raumdiagonale (der Länge $c = c_1 + c_2$) um den Faktor $c \cdot 2u$ vom Ursprung versetzt (siehe Abbildung 6.1). Unter Kenntnis der Gitterkonstanten a , des Winkel α und des Faktors u ist die Kristallstruktur somit vollständig beschreibbar. Eine Auflistung von Referenzwerten findet sich für unterschiedliche Temperaturen in [Wyc63,Sch68b] (siehe Tabelle 6.1).

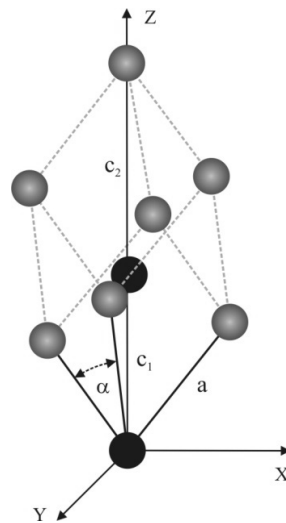


Abbildung 6.1: Rhomboedrische Einheitszelle des Halbmetalls Bismut. Das BRAVAIS-Gitter wird von drei Basisvektoren (durchgehende schwarze Linien) der Länge a aufgespannt, die untereinander jeweils einen Winkel α einschließen. Die beiden Basisatome (schwarz gefüllt) befinden sich zum Einen im Ursprung des Koordinatensystems und zum Anderen auf der langen Raumdiagonalen (z -Achse).

T [K]	a [Å]	α [°]	u	Quelle
4,2	4,533	57,35	0,234	[Sch68b]
78	4,535	57,28	0,234	
298	4,546	57,23	0,235	
4,2	4,746	57,24	0,237	[Wyc63]

Tabelle 6.1: Die Strukturdaten von kristallinem Bismut für verschiedene Temperaturen nach [Wyc63] und [Sch68b].

Aus diesen lassen sich über die Software WEBATOMS [Bru05] die interatomaren Abstände a und Koordinationszahlen N der Bismutatome berechnen. In Tabelle 6.2 sind die entsprechenden Werte gemäß den Strukturdaten aus [Sch68b] wiedergegeben.

Nr.	R [Å]			N
	4,2 K	78 K	298 K	
1	3,062	3,062	3,072	3
2	3,513	3,515	3,527	3
3	4,533	4,532	4,546	6
4	4,724	4,727	4,746	6
5	5,470	5,469	5,487	3
6	5,521	5,528	5,551	1

Tabelle 6.2: Die ersten sechs berechneten interatomare Abstände R und Koordinationszahlen N der Atome in kristallinem Bismut nach [Sch68b].

6.2 Experimentelle Details

Die Aufnahme der im Folgenden gezeigten EXAFS-Daten erfolgte am Röntgenmessplatz BW1 des Speicherrings DORIS III am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB (DESY). Während der Datennahme wurde der mit Positronen der kinetischen Energie $E = 4,45$ GeV gefüllte Speicherring mit einem maximalen Ringstrom von 140 mA (Lebensdauer etwa 15 Stunden) betrieben. Um in dem für die EXAFS-Messungen verwendeten Energiebereich zwischen etwa 13 keV und 15 keV die maximal verfügbare Strahlintensität für die Experimente ausnutzen zu können, wurde das Gap des BW1-Undulators auf sein Minimum von 14 mm eingestellt. Da die beiden typischerweise zur Strahlfokussierung eingesetzten Röntgenspiegel der Beamline eine Goldbeschichtung aufweisen, und Gold im verwendeten Energiebereich zwei Absorptionskanten bei $E = 13734$ eV (Au-L₁-Kante) und $E = 14353$ eV (die Au-L₂-Kante) [Tho01]) besitzt, musste von deren Nutzung abgesehen werden. Beide Spiegel wurden für die durchgeführten Messungen daher komplett aus dem Strahlengang gefahren. Die Selektion diskreter Energien aus dem kontinuierlichen Strahlungsspektrum des BW1-Undulators erfolgte über einen Doppelkristall-Monochromator unter Verwendung von zwei planparallelen, symmetrisch geschnittenen Si(111)-Kristallen, der Monochromatorstabilisierung (MOSTAB, zur Unterdrückung höherer harmonischer Strahlungsanteile) sowie der Kristallkühlung (aufgrund der hohen thermischen Belastung des ersten Siliziumkristalls eingebaute Wasserkühlung).

Nach dem Eintritt des Röntgenstrahls in die Experimentierhütte wurde dieser über eine mit Helium gefüllte Flight-Tube direkt bis zum Experiment geführt (Reduzierung von Strahlungsverlusten) und dort über das Blendensystem B_1 in vertikaler Richtung (Strahlhöhe) auf 2 mm und horizontaler Richtung (Strahlbreite) auf 10 mm eingeschränkt. Die Messung der Strahlungsintensitäten erfolgte über drei gleich lan-

ge (Länge etwa 30 cm) mit Stickstoff (K_1) und Argon (K_2 und K_3) gefüllte Ionisationskammern (siehe hierzu auch Abbildung 3.1), wobei die gemessene Intensität der ersten Ionisationskammer (K_1) zudem als Regelsignal für den Betrieb der Piezo-Kipptische des MOSTAB ausgenutzt wurde. Die Kühlung der im Probenhalter montierten 20 μm dicken Bismutfolie (Reinheitsgrad 99,998 %) erfolgte über flüssiges Helium (LHe), was es in Kombination mit dem im Kryostaten integrierten 25 W Heizer erlaubte, die Proben temperatur auf Werte zwischen 20 K und 400 K einzustellen. Alle gezeigten Messungen wurden im evakuierten Zustand der Vakuumanlage bei einem Kammerdruck von weniger als 10^{-8} mbar durchgeführt, um die Bildung von Adsorbat auf den tiefkalten Proben effektiv zu unterbinden.

6.3 Diskussion der Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der EXAFS-Messungen an kristallinem Bismut vorgestellt, für deren Auswertung das FEF-Softwarepaket [Zab95,Reh92] herangezogen wurde. Die Berechnung der für die Datenanalyse benötigten Strukturparameter des Bismuts aus veröffentlichten Literaturwerten [Sch68b] erfolgte dabei über die im Paket enthaltene Software ATOMS, die Aufbereitung der Messdaten über ATHENA und die Simulationsrechnungen über ARTEMIS. Abbildung 6.2 zeigt eine Übersicht der energiekalibrierten Röntgenabsorptionsspektren (gemessen an der Bi- L_3 -Kante, $E = 13419$ eV) einer 20 μm dicken Bismutfolie, aufgenommen im Temperaturbereich zwischen 20 K und 400 K.

Die einzelnen Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit um jeweils eine Einheit in positive Richtung verschoben. Deutlich ist mit abnehmender Proben temperatur die Zunahme der Amplitude der Feinstrukturoszillationen zu erkennen, die bei 20 K selbst noch 1300 eV oberhalb der Absorptionskante deutlich in Erscheinung treten. Nach der Aufarbeitung der Spektren, d.h. deren Energiekalibrierung (über die Bestimmung des Wendepunktes in der Absorptionskante), dem Abzug des Leerspektrums (Beseitigung von Störbeiträgen anderer im Strahlengang befindlicher Absorber z.B. Luft, Kapton usw.) und der Untergrundkorrektur wurden aus diesen über eine Spline-Funktion, die das strukturlose Absorptionsspektrum eines isolierten Bismutatoms wiedergibt, die Feinstrukturen $\chi(k)$ aus den Messdaten extrahiert.

Diese sind, versehen mit einer k -Wichtung, in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Multiplikation der Feinstrukturdaten mit k (oder deren Vielfachem), führt dabei zu einer rein mathematischen - Erhöhung der Amplituden der bei höheren Wellenzahlen auftretenden Oszillationen, was deren Gewicht bei der späteren Datenanalyse erhöht. Wie schon in den Absorptionsspektren zu erkennen, weist $\chi(k)$ eine deutliche Abhängigkeit von der Proben temperatur auf. Während die Oszillationsamplituden-

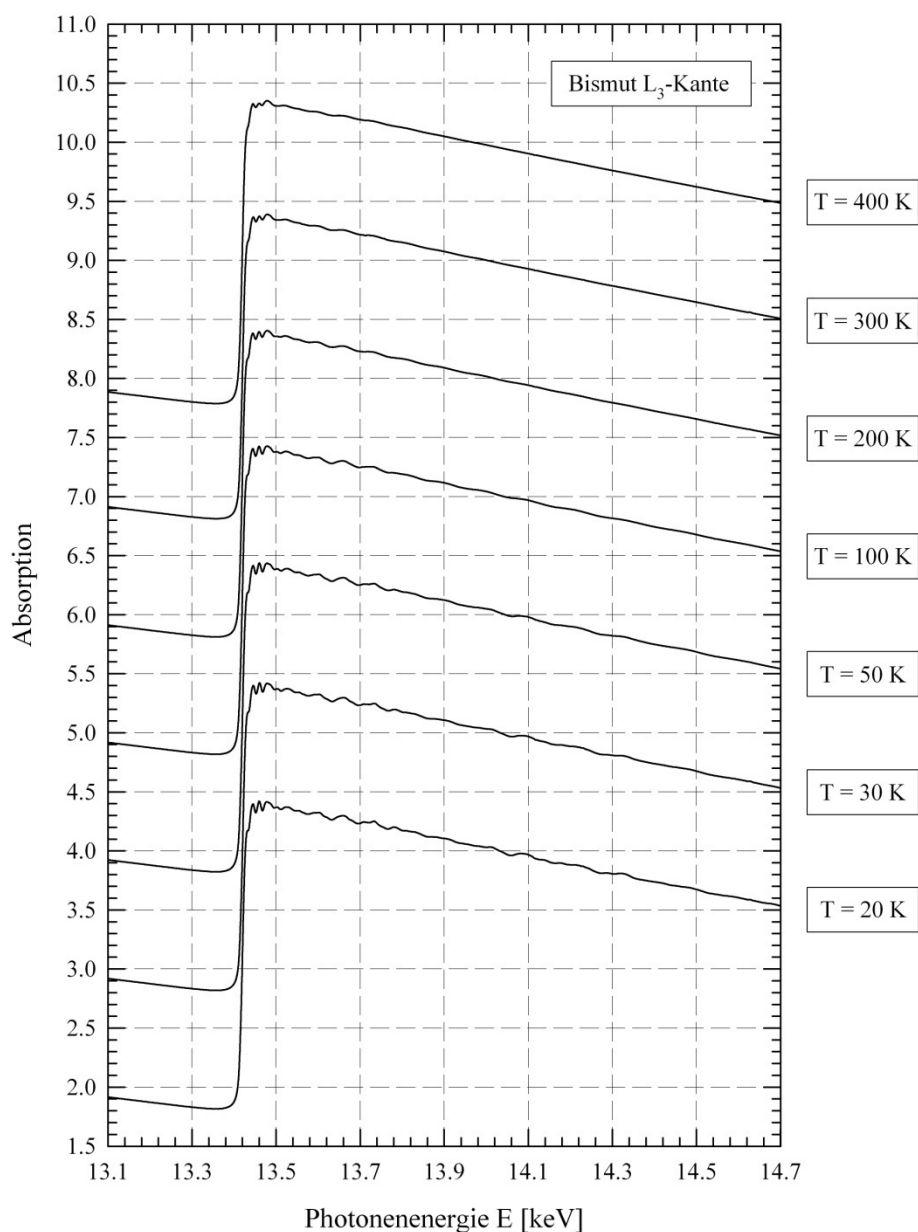


Abbildung 6.2: Röntgenabsorptionsspektren (gemessen an der Bi-L₃-Kante) einer 20 μm dicken Bismut-Folie, aufgenommen im Temperaturbereich zwischen 20 K und 400 K an der Beamline BW1 am Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB. Die einzelnen Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit um jeweils eine Einheit in positive Richtung verschoben. Deutlich ist mit abnehmender Proben­temperatur die Zunahme der Amplitude der Feinstrukturoszillationen zu erkennen, die bei 20 K selbst noch 1300 eV oberhalb der Absorptionskante ($E = 13419$ eV) klar in Erscheinung treten.

bei 400 K bereits nach etwa 10 \AA^{-1} nahezu vollständig abgedämpft sind, zeigen sich die EXAFS-Oszillationen bei 20 K selbst bei Wellenzahlen von $17,5 \text{ \AA}^{-1}$ noch vollkommen rauschfrei.

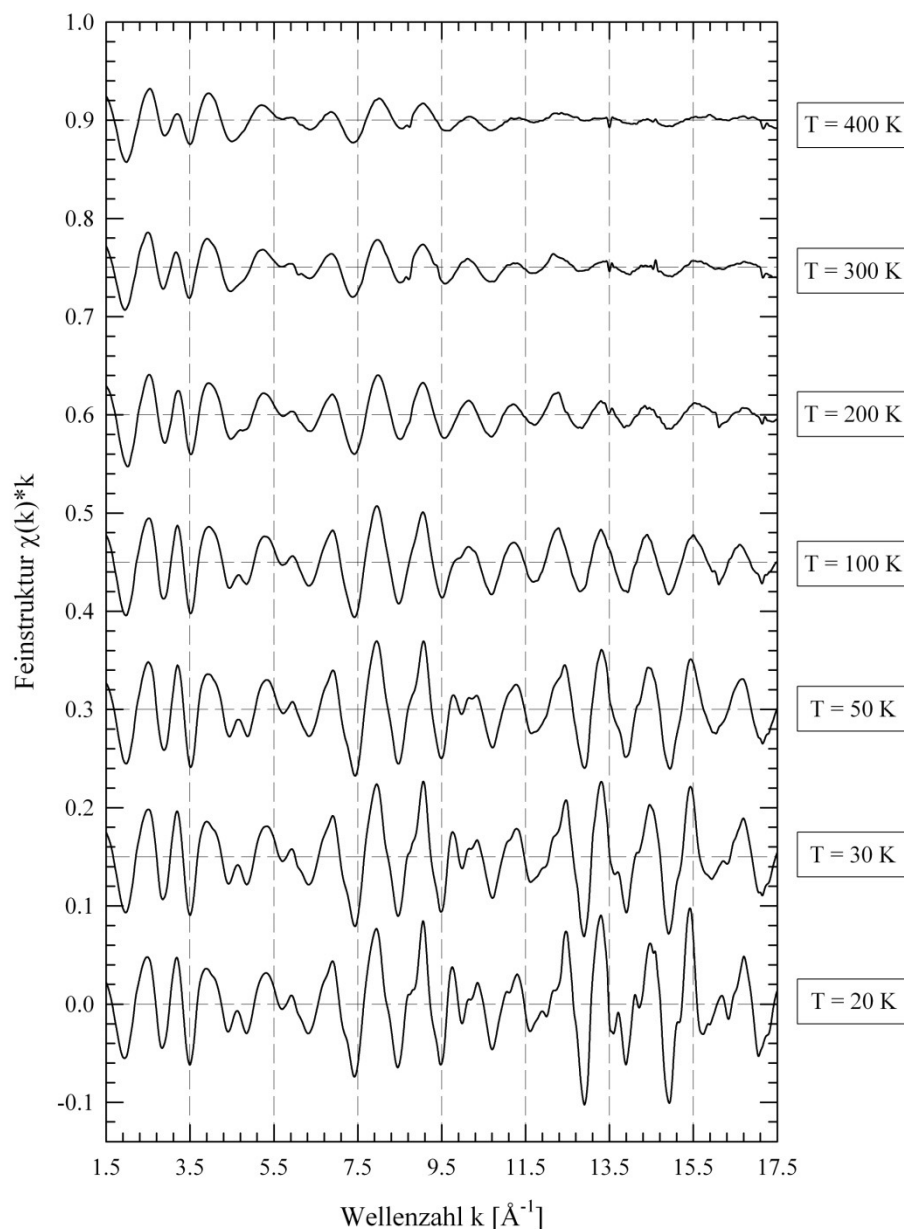


Abbildung 6.3: *k*-gewichtete Feinstruktur der in Abbildung 3.4 gezeigten Röntgenabsorptionsspektren. Die einzelnen Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit um jeweils 0,15 Einheiten in vertikale Richtung verschoben.

Im weiteren Verlauf der Datenauswertung wurde aus der gewichteten Feinstruktur unter Verwendung einer HANNING-Fensterfunktion in einem Wellenzahlbereich zwischen $1,9 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 17,2 \text{ \AA}^{-1}$ (Flankenbreite: $\Delta k = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$) über eine FOURIER-Transformation (FT) ein Wechsel der Daten in den Ortsraum vorgenommen. In Abbildung 6.4 sind die entsprechenden FOURIER-Transformierten gezeigt. Die Maxima der radialen Verteilungsfunktion $|\text{FT}(\chi(k)*k)|$ korrespondieren dabei mit den unterschiedlichen Koordinationsschalen um ein Bismutatom und sind somit ein Maß für den interatomaren Abstand der Atome im Probenmaterial.

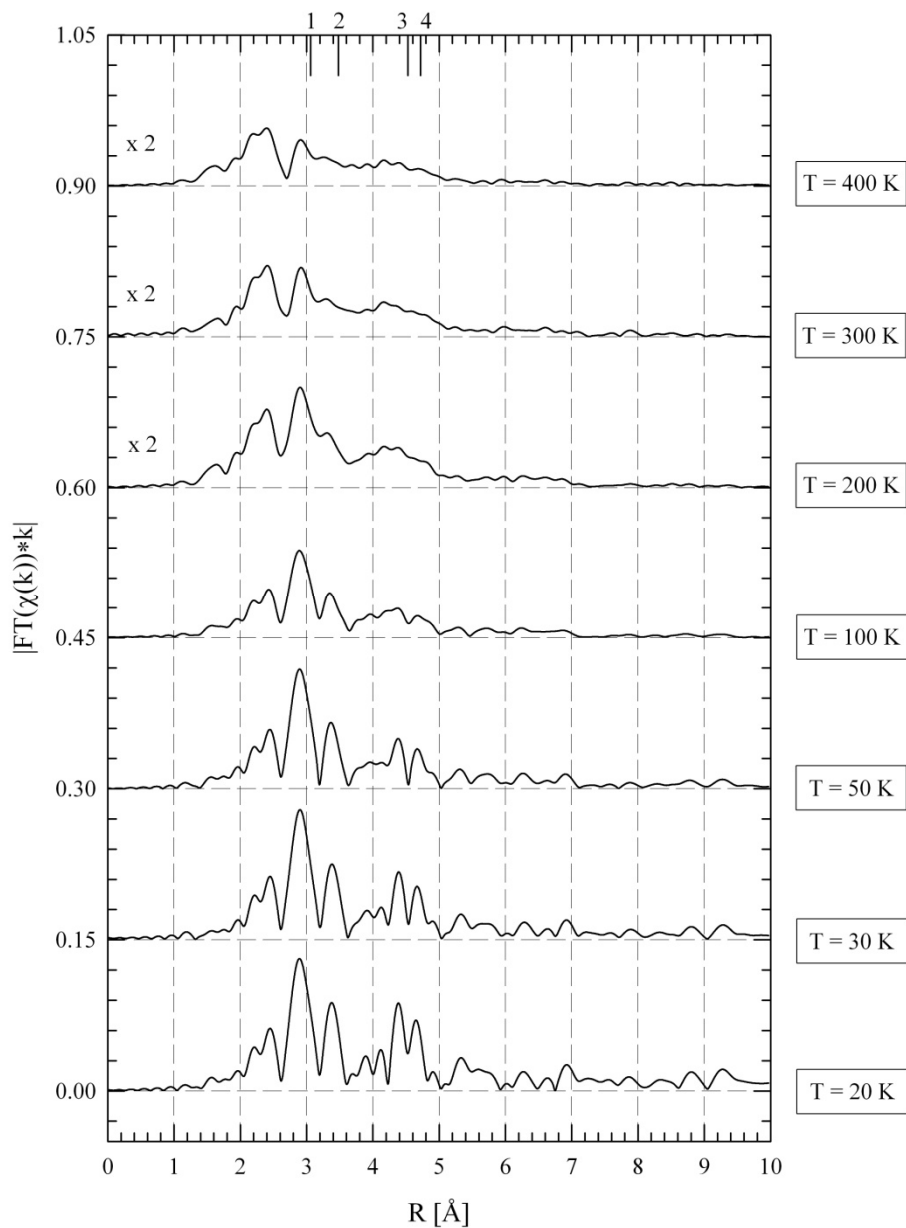


Abbildung 6.4: Betrag der FOURIER-Transformierten (nicht phasenkorrigiert) der in Abbildung 6.5 gezeigten Feinstruktur. Die einzelnen Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit um jeweils 0,15 Einheiten in vertikale Richtung verschoben. Aufgrund der starken Abnahme der Amplitude mit zunehmender Temperatur sind die FT's für 200 K, 300 K und 400 K mit einem Skalierungsfaktor versehen. Im oberen Bildbereich sind zudem die atomaren Abstände der ersten vier Nachbaratome entsprechend Tabelle 6.2 für $T = 4,2$ K [Sch68b) gezeigt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Positionen der gezeigten Maxima aufgrund der k -abhängigen Phasenverschiebung generell zu kleineren R -Werten hin verschoben sind.

Zu beachten ist, dass aufgrund der durch den Streuprozess hervorgerufenen Phasenverschiebung der Photoelektronen die auftretenden Maxima zu kleineren Werten bezüglich ihrer wahren kristallographischen Abstände verschoben sind [Kon88]. So

korrespondiert das erste Hauptmaximum bei etwa $R \approx 2,9 \text{ \AA}$ mit dem Abstand der ersten Bi-Bi-Bindung (hierbei handelt es sich, wie bereits besprochen, um eine kovalente Bindung) bei $3,062 \text{ \AA}$. Dagegen sind die beiden Nebenmaxima bei $R \approx 2,2 \text{ \AA}$ und $R \approx 2,5 \text{ \AA}$ die direkte Konsequenz aus dem Resonanzverhalten der komplexen Rückstreuamplitude der Bismutatome [Mot65,Dal90] und können somit ebenfalls der ersten Bi-Bi-Bindung zugeordnet werden. Die in den FOURIER-Transformierten selbst bei $T = 400 \text{ K}$ noch deutlich sichtbaren Maxima zwischen etwa $3,4 \text{ \AA}$ und $6,0 \text{ \AA}$ korrespondieren des Weiteren mit den Bi-Bi-Koordinationschalen bei $3,513 \text{ \AA}$, $4,533 \text{ \AA}$ und $4,724 \text{ \AA}$.

Für das Anfitten der Messdaten wurde im Folgenden die rhomboedrische Bismutstruktur mit den in Tabelle 6.1 gezeigten Strukturparametern für $4,2 \text{ K}$ [Hen68b] verwendet, d.h. es wurden die interatomaren Abstände und Koordinationszahlen des Bismutgitters sowie ein zusätzlicher DEBYE-WALLER-Faktor für den Fit herangezogen. Letzterer berücksichtigt die Fluktuation der Bismutatome um ihre Gleichgewichtsposition infolge der thermischen bedingten Bewegung der Bismutatome oder struktureller Unordnung [Kon88,Kit02]. Anstatt einzelne Abstände, Koordinationszahlen und individuelle DEBYE-WALLER-Faktoren für die Beschreibung der unterschiedlichen in den Fit mit einbezogene Streupfaden zu verwenden, wurde ein globales Fitmodell gewählt, welches nur zwei Fitparameter für die Modellierung der Daten benötigt. Diese sind: Ein Skalierungsfaktor α für die Beschreibung der temperaturabhängige Expansion der Atomgitters und ein korreliertes DEBYE-Modell mit einer einzigen charakteristischen Temperatur T_{Deb} für das komplette System, was es erlaubt, die unterschiedlichen Koordinationschalen simultan und selbstkonsistent anzufitten [Reh00]. Neben diesen beiden Parametern müssen zudem ein globaler Amplitudenfaktor S_0^2 und die Energieverschiebung ΔE_0 berücksichtigt werden.

Im vorliegenden Fall wurden stets die ersten 10 Schalen (9 Einfach- und 1 Mehrfachstreupfad) in den Fit mit einbezogen, was einem Atomcluster mit einem Radius von etwa $5,7 \text{ \AA}$ entspricht. Da für den Fit alle Spektren exakt gleich behandelt werden sollen um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen, ist die Einbeziehung weiterer Schalen (dies wäre für die Daten bei $T = 20 \text{ K}$ problemlos möglich) aufgrund der starken Dämpfung der Feinstrukturosillationen der bei $T = 400 \text{ K}$ aufgenommen Messdaten ab etwa $R > 5,2 \text{ \AA}$ nicht sinnvoll.

Zu Berücksichtigen sind beim Anfitten der Messdaten zudem die Bindungsverhältnisse. Da es sich bei der ersten Bi-Bi-Bindung (Schale 1), wie bereits erwähnt, um eine kovalente Verbindung zweier Bismutatome handelt, kann nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, dass die Fitparameter dieser Schale den selben thermischen Effekten unterliegen wie die der restlichen Streupfade. Die erste Schale wurde aus diesem Grund separat betrachtet. Insgesamt wurden somit 7 Fitparameter berücksichtig.

sichtigt, was bei 44 unabhängigen Datenpunkten pro Spektrum zu entsprechend genauen Ergebnissen führt, wie in den Abbildungen 6.5 bis 6.8 zu erkennen ist (Vergleich der Fitergebnisse mit den Messdaten für $T = 20\text{ K}$ und $T = 100\text{ K}$).

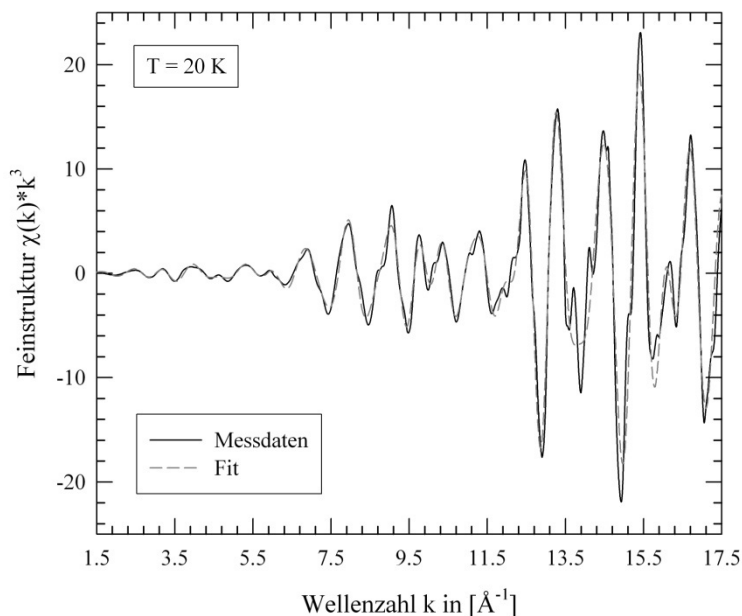


Abbildung 6.5: k^3 -gewichtete Feinstruktur des bei 20 K an der Bi- L_3 -Kante aufgenommenen EXAFS-Spektrums inklusive des Fitergebnisses.

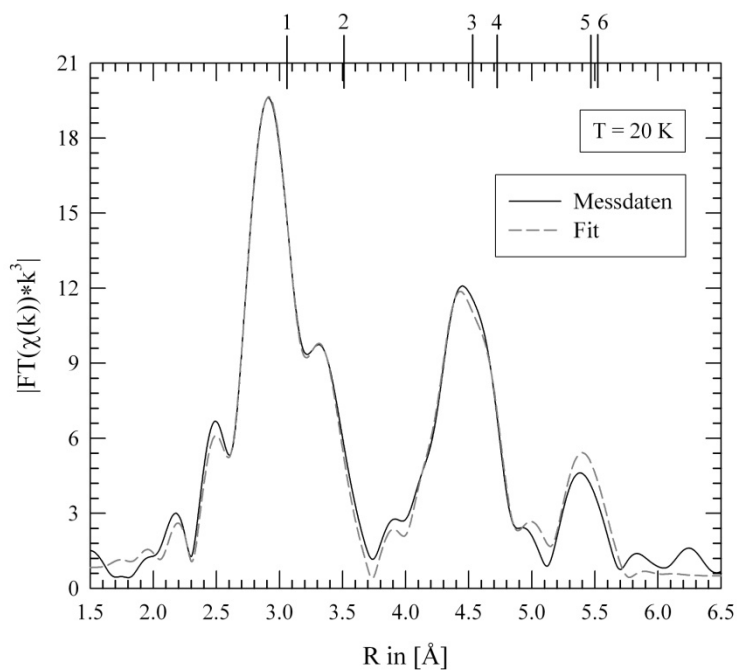


Abbildung 6.6: Betrag der FOURIER-Transformierten der k^3 -gewichtete Feinstruktur des bei 20 K an der Bi- L_3 -Kante aufgenommenen EXAFS-Spektrums inklusive des Fitergebnisses.

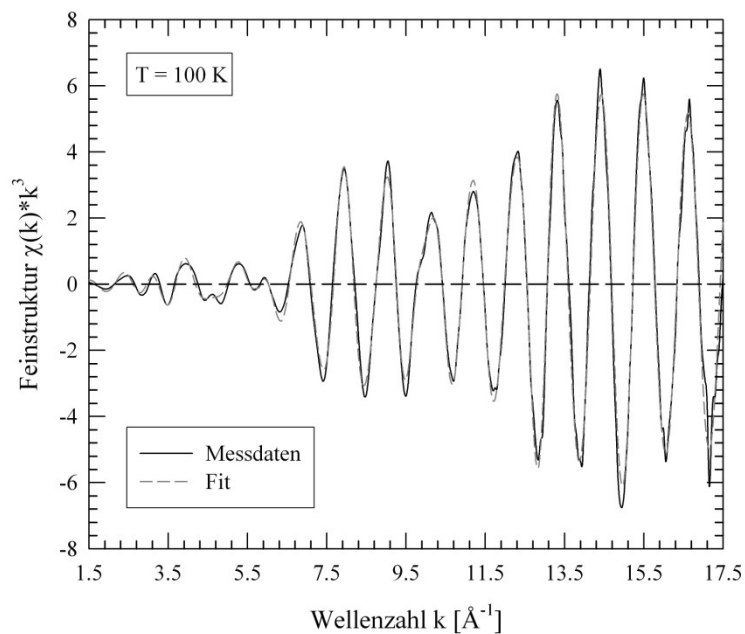


Abbildung 6.7: k^3 -gewichtete Feinstruktur des bei 100 K an der Bi- L_3 -Kante aufgenommen EXAFS-Spektrums inklusive des Fitergebnisses.

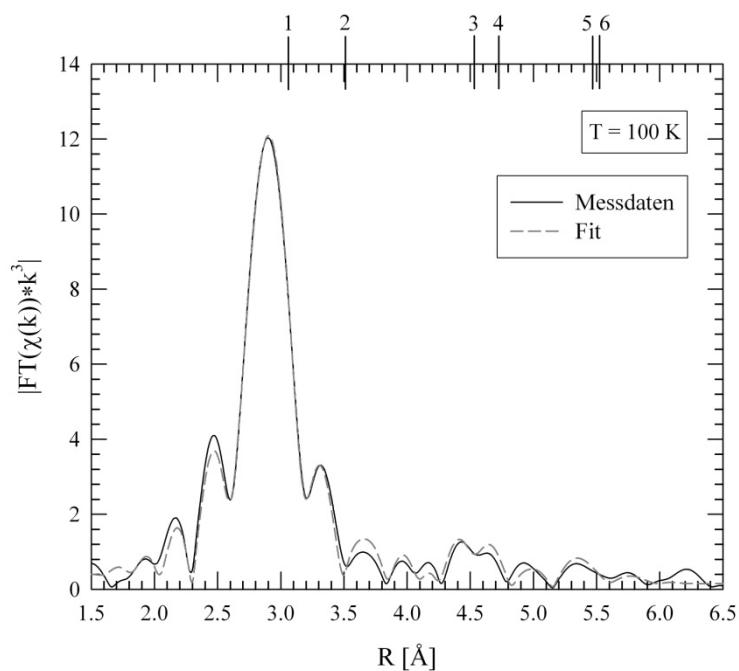


Abbildung 6.8: Betrag der FOURIER-Transformierten der k^3 -gewichtete Feinstruktur des bei 100 K an der Bi- L_3 -Kante aufgenommen EXAFS-Spektrums inklusive des Fitergebnisses.

Die Berechnung der Phasen und Amplituden der gemessenen Feinstrukturoszillationen erfolgte im vorliegenden Fall über das FEFF-Softwarepaket [Zab95,Reh92],

welches im Kern auf der EXAFS-Formel (siehe Gleichung 3.12) basiert. In Abbildung 6.5 bis 6.8 sind exemplarisch die Fitergebnisse, die unter Berücksichtigung des oben beschriebenen DEBYE-Modells berechnet wurden, für den R- und k-Raum dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die experimentellen Daten über einen großen Bereich adäquat beschrieben werden und sich das verwendete Modell offensichtlich gut für die Datenauswertung eignet. Für den Fitparameter T_{Deb} ergeben sich dabei die in Abbildung 6.9 gezeigte Werte.

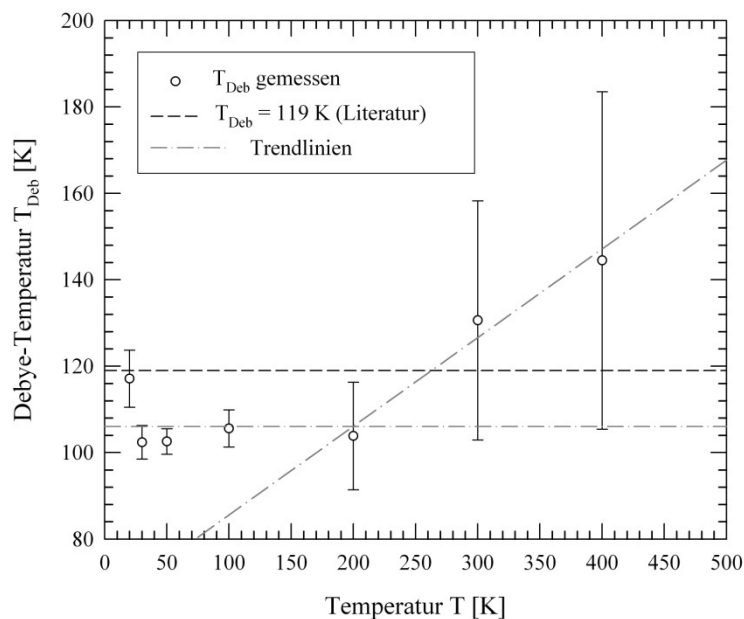


Abbildung 6.9: Gezeigt sind die über die Auswertung der EXAFS-Messungen ermittelten DEBYE-Temperaturen von Bismut für unterschiedliche Probestemperaturen. Die durchgezogene, gestrichelte Linie gibt den Literaturwert der DEBYE-Temperatur von Bismut mit $T_{\text{Deb}} = 119$ K [Kit02] an.

Deutlich ist zu erkennen, dass die gemessenen DEBYE-Temperaturen für die Messungen zwischen 20 K und 200 K nahezu konstant sind, mit Ausnahme der ersten Messung bei 20 K. Sie liegen allerdings mit einem Mittelwert von etwa $105 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ deutlich unter dem Literaturwert von 119 K [Kit02]. Oberhalb von 200 K nimmt die DEBYE-Temperatur tendenziell zu (allerdings nicht im Rahmen der Messfehler), was gemäß der Gleichung 5.1 mit einer Zunahme der Dichte in Bezug gebracht werden kann. Diese lässt sich qualitativ auch mit den Messergebnissen für die Skalierungsfaktoren α mit $\Delta R = \alpha \cdot R_{\text{Ref}}$ (R_{Ref} : Aus den Strukturdaten ermittelte Atomstände) der interatomaren Bindungsabstände bestätigen. Für diese ergibt sich der in Abbildung 6.10 gezeigte Verlauf. Deutlich ist zu erkennen, dass sich die Bindungsabstände der Atome mit steigender Temperatur zu kleineren Werten hin verschieben. Die kovalent gebundenen Atome der Schale 1 zeigen dabei erwartungsgemäß ein weniger stark ausgeprägtes Temperaturverhalten als die über VAN DER WAALS-Kräfte an das Ab-

sorberatom gebunden Atome der Schalen 2 bis 10. Vergleichbar mit den Ergebnissen für die DEBYE-Temperatur ergeben sich auch für die die Skalierungsfaktoren bis zu einer Temperatur von etwa 100 K nahezu konstante Werte. Eine messbare Kontraktion des Metallgitters ist somit im Rahmen der Messfehler erst nach dem Überschreiten diese Temperatur nachweisbar. Es wäre diesbezüglich zu überprüfen, ob sich dieses Verhalten auch über andere Messmethoden, z.B. mittels XRD-Messung, bestätigen lässt, was auf das Vorliegen einer möglichen Tieftemperaturphase des kristallinen Bismuts hindeuten würde.

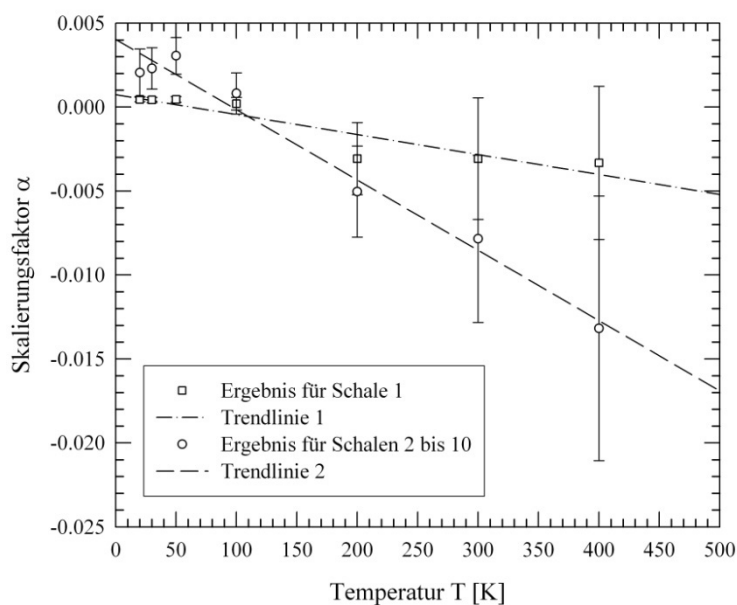


Abbildung 6.10: Die aus den EXAFS-Messungen ermittelte Skalierungsfaktoren α der interatomaren Abstände in kristallinem Bismut. Deutlich ist zu erkennen, dass sich diese mit steigender Temperatur zu kleineren Werten hin verschieben, was einer Zunahme der Massendichte mit steigender Temperatur entspricht.

Bezüglich der Gitterkontraktion mit steigender Temperatur ist zu erwähnen, dass flüssiges Bismut im Vergleich zum Festkörper eine um etwa den Faktor 2,3 höhere Dichte aufweist [Buc54a]. Die aus den EXAFS-Messungen gewonnenen Strukturdaten deuten darauf hin, dass dieses für Metalle eigentlich ungewöhnliche Verhalten nicht erst beim Schmelzen des Materials, sondern bereits bei kryogenen Temperaturen, weit unterhalb der Schmelztemperatur des Bismuts einsetzt.

7 Charakterisierung dünner Bismutschichten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Diskussion der Messergebnisse, die sich bei der Charakterisierung dünner, bei kryogenen Temperaturen aufgedampfter Bismutschichten über in situ angewandte Röntgenreflektometrie, Röntgenabsorptions- und Leitfähigkeitsmessungen ergeben haben. Der Schwerpunkt der Untersuchungen konzentrierte sich auf Schichten mit Dicken zwischen 5 nm und 6 nm, die bei einer Substrattemperatur von $20\text{ K} \pm 1\text{ K}$ auf Floatglas-Substraten abgeschieden wurden. Bei diesen konnte ein aus der Literatur bekannter thermisch aktivierter Transformationsprozess [Buk54a,Buc54b,Ham81] nachgewiesen werden, der eine starke Veränderung der Mikrostruktur sowie der elektrischen Eigenschaften der Bismutschichten bewirkt. Die nach dem Beschichtungsprozess sowie nach dem Tempern, d.h. nach dem Ablauf des Transformationsprozesses, ausgebildete Schichtstruktur wurde im Detail mit den oben genannten Methoden analysiert. Über die durchgeführten Röntgenabsorptionsmessungen konnte die direkt nach dem Aufwachsen angenommene initiale Schichtstruktur erstmals eindeutig identifiziert werden, was mit den bis jetzt üblicherweise angewandten Methoden nicht eindeutig möglich war. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollten wesentlich zum Verständnis der speziellen Eigenschaften kryokondensierter Bismutschichten beitragen und zeigen zudem eindrucksvoll die experimentellen Möglichkeiten, die sich mit der in dieser Arbeit aufgebauten Anlage ergeben. Alle in diesem Kapitel gezeigten Daten wurden während mehrerer Messzeiten am Röntgenmessplatz 8 (DELTA) aufgenommen und beruhen auf der Untersuchung von insgesamt fünf unterschiedlichen Schichten.

7.1 Stand der Forschung

Werden Metall- oder Halbmetalle bei extrem niedrigen Depositionstemperaturen von $T_D < 0,15 \cdot T_M$ auf einem Substrat abgeschieden, so können sie bereits nach dem Erreichen äußerst kleiner Schichtdicken eine metallische Leitfähigkeit aufweisen. Abhängig von der Depositionstemperatur, dem Schichtmaterial und den Substrateigenschaften (Material, Oberflächenrauheit usw.) setzt die elektrische Leitfähigkeit der meisten kryokondensierten Schichten bei einer kritischen Schichtdicke t_c zwischen mehr als 20 Atomlagen (z.B. Bi, Ga, Fe) und einigen wenigen Monolagen (z.B. Hg und Pb) ein [Str70,Dyn78,]. Ferner werden die meisten kryokondensierten Metall-

schichten bei Temperaturen unterhalb von 10 K supraleitend, was auch für das Halbmetall Bismut zutrifft [Buc54a,Buc54b], für das dieser Effekt in seiner kristallinen Festkörperphase bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden konnte. Die speziellen elektrischen Eigenschaften kryokondensierter Schichten haben eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen bezüglich Supraleitung, Phasenumwandlungen, lokalisierungs- und dimensionsabhängigen Effekten in reduzierten Geometrien wie dünnen Schichten, aber auch Nanodrähten und Nanopartikeln angeregt [Hav89,Dan95,Par96,Liu93,Lon04,Hsu94,Cor06]. Die beobachteten Effekte sind dabei bis heute nur teilweise verstanden und nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung.

Die temperaturabhängige Transformation der Schichtstruktur dünner kryokondensierter Bismutschichten von ihrer nach der Beschichtung angenommenen initialen Struktur, in ihre polykristalline, rhomboedrische Festkörper-Struktur wird nach [Buk54a,Ham81] von einem sprunghaften Anstieg des elektrischen Widerstandes begleitet. Die Temperatur, bei der diese Widerstandserhöhung einsetzt, wird als Kristallisationstemperatur T_c bezeichnet und hängt im Wesentlichen von der Depositionsrate, den Vakuumbedingungen und der Schichtdicke ab. So wird T_c mit sinkender Schichtdicke in der Regel größer. So werden für Schichten mit Dicken von weniger als 10 nm abhängig von deren Reinheitsgrad Kristallisationstemperaturen von mehr als 78 K beobachtet. Für Schichten mit einer Dicke oberhalb von 60 nm läuft der Kristallisationsprozess dagegen auch für $T_D = 4,2$ K spontan, also bereits während der Beschichtung ab. Ferner führt die Erhöhung des Restgasdrucks und/oder die Verringerung der Depositionsrate während des Schichtwachstums, zu einem Anstieg der in der Schicht eingebauten Fremdatome und Defekte und hierüber zu erhöhten Kristallisationstemperaturen [Ham81]. HALL-Effekt-Messungen zeigen zudem, dass die Anzahl der Leitungselektronen in der initialen Dünnschichtphase etwa um den Faktor 10^4 höher ist als im kristallinen Festkörper und somit in der gleichen Größenordnung wie bei der Bismutschmelze liegt [Buc54a,Buc54b]. Deren Erstarren hat einen sprunghaften Anstieg des elektrischen Widerstandes (analog zur dünnen Schicht) und eine Reduktion der Dichte zur Folge. Aufgrund dessen wurde ursprünglich angenommen, dass die initiale Mikrostruktur dünner kryokondensierter Bismutschichten Ähnlichkeiten zur Schmelze aufweisen müsste. Elektronenbeugungsexperimente bei tiefen Temperaturen zeigten allerdings, dass die Schichtstruktur eine weitaus höherer Ordnung besitzt und eine andere Struktur mit speziellen kurzreichweitigen atomaren Anordnungen aufweist [Ham81]. Trotz einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungen in diesem Bereich ist die initiale Mikrostruktur dünner kryokondensierter Bismutschichten noch nicht geklärt und wird im Folgenden genauer untersucht.

Bismut mit seiner rhomboedrischen Kristallstruktur besitzt auch als Festkörper einige ungewöhnliche elektrische Eigenschaften, die auch für die Dünnschichtphase von großer Bedeutung sind, wie z.B. eine extrem kleine effektive Elektronenmasse

m^* ($0,001 < m^*/m_e < 0,230$ [Lin00]), eine hoch anisotrope FERMI-Oberfläche, und eine große mittlere freie Weglänge λ_e der Leitungselektronen ($\Lambda_0 \approx 100$ nm bei 300 K und $\Lambda_0 \approx 400$ μm bei 4,2 K [Cro02]). Des Weiteren ist Bismut ein Halbmetall mit einem sehr geringen Bandüberlapp von nur 38 meV bei etwa 0 K und einer FERMI-Energie von $E_F \approx 56$ meV bei 300 K [Bla00]. Trotz der im Vergleich zu guten elektrischen Leitern wie Silber und Kupfer hohen mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen besitzt Bismut einen relativ hohen elektrischen Widerstand von 116 $\mu\Omega\text{cm}$ bei 300 K [Kit02]. Die geringe Leitfähigkeit ist dabei die direkte Konsequenz der extrem niedrigen Ladungsträgerdichte n_e von nur 10^{17} bis 10^{18} cm^{-3} bei 300 K. Die Ladungsträgerdichte ist somit um den Faktor 10^4 bis 10^5 geringer als bei konventionellen Metallen. Des Weiteren reduziert sich diese nochmals um eine Größenordnung beim Abkühlen auf 4 K.

Für kristallines Bismut in seiner Festkörperphase ist der Temperaturkoeffizient $d\rho_{\text{Schicht}}/dT$ für Temperaturen oberhalb von 20 K stets positiv mit einem Wert von etwa 0,49 $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ [Vas82], während für dünnen Schichten üblicherweise negative Werte gemessen werden [Gar72, Woe83, Lum96]. Dieses Verhalten wird hervorgerufen durch die Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit, die für Bismut ein entgegengesetztes Temperaturverhalten aufweisen, wobei das Wechselspiel beider Einflüsse letztendlich das Verhalten des Temperaturkoeffizienten bestimmt. So dominiert im kristallinen Festkörper stets die Ladungsträgerbeweglichkeit das Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes, weshalb sich für Metalle typischerweise positiver Werte für $d\rho_{\text{Schicht}}/dT$ ergeben. Bei dünnen Bismutschichten wird die Beweglichkeit der Ladungsträger allerdings durch strukturelle Defekte zumeist so stark eingeschränkt, dass der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration dominiert, was generell zu negativen Temperaturkoeffizienten führt. Der Übergang von einer stark ungeordneten in eine kristalline Phase sollte daher stets mit einer Veränderung des Temperaturkoeffizienten von einem negativen zu einem positiven Wert verbunden sein.

7.2 Experimentelle Details

Die Herstellung der auf den Floatglas-Substraten deponierten Bismutschichten mit Dicken zwischen $5,4 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ bis $18,0 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$ erfolgte durch thermisches Verdampfen hochreiner Bismutgranulate (Reinheit: 99,997%) aus widerstandsgeheizten Wolframschiffchen mit Depositionsraten von etwa $0,20 \text{ nm/s} \pm 0,05 \text{ nm/s}$. Der Kammerdruck steigt während des Depositionsprozesses in Abhängigkeit der Beschichtungszeit typischerweise auf Werte zwischen 10^{-9} mbar und 10^{-8} mbar. Insgesamt wurden fünf Schichten bei Depositionstemperaturen T_D zwischen 20 K und 300 K hergestellt und mittels Leitfähigkeits-, Reflektivitäts- und Absorptionsmes-

sungen im Temperaturbereich zwischen 20 K und 400 K (vor und nach einem isochronen Ausheizprozess) analysiert. Die Heizraten beim Tempern lagen stets bei etwa 2 K/min.

7.3 Verhalten des elektrischen Widerstandes

Die Ausbildung einer elektrisch leitfähigen Schichtstruktur ist für die auf Floatglas deponierten Bismutschichten, wie in Abbildung 7.1 gezeigt, stark von der gewählten Depositionstemperatur abhängig. Wird das Einsetzen der elektrischen Leitfähigkeit nach dem IOFFE-REGEL-Kriterium definiert, so korrespondiert dieses mit einer kritischen Schichtdicke t_c , nach deren Erreichen R_S auf etwa 30 k Ω abgefallen ist und die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen Λ_0 der FERMI-Wellenlänge entspricht [Dyn78]. Wie in Tabelle 7.1 zu erkennen ist, verschiebt sich die kritische Schichtdicke mit abnehmender Depositionstemperatur generell zu kleineren Werten, d.h. die Ausbildung einer elektrisch leitfähigen Struktur setzt bei kleineren Dicken ein.

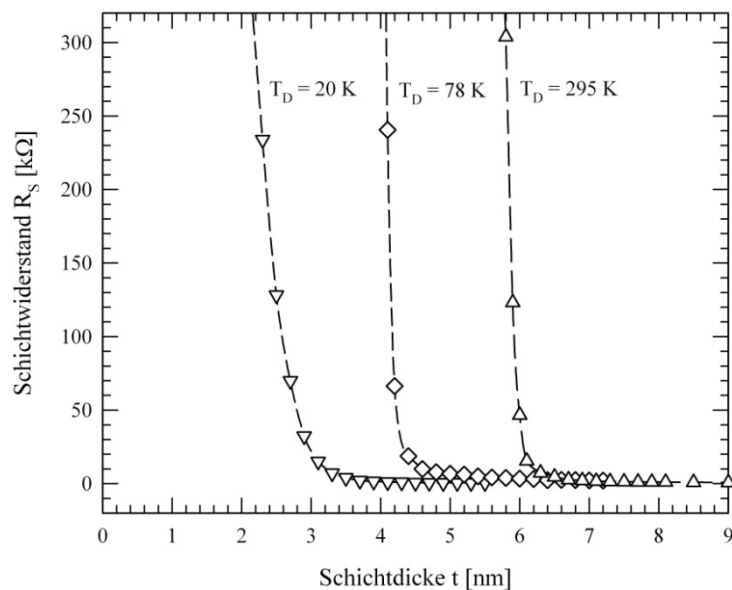


Abbildung 7.1: Das Verhalten des elektrischen Schichtwiderstandes R_S dünner Bismutschichten während des Aufdampfens auf ein Floatglas-Substrat in Abhängigkeit der Depositionstemperatur T_D .

Diese Beobachtung kann durch die geringe Wechselwirkung der Bismutatome mit denen des Substrats und der mit sinkender Substrattemperatur abnehmenden Oberflächenmobilität der Adatome erklärt werden. Da aufgrund des Substratmaterials mit geringer Adhäsion davon ausgegangen werden kann, dass im Initialstadium der Schichtbildung ein VOLMER-WEBER-Wachstum realisiert wird (siehe Kapitel 2.2.2), bilden sich auf dem Substrat zunächst dreidimensionale Atomcluster (Inseln) aus, de-

ren Dimensionen mit dem Fortlaufen des Beschichtungsprozesses gleichzeitig in alle drei Raumrichtungen anwachsen. Die Schichtstruktur ist in diesem Stadium noch unzusammenhängend und geht erst mit weiterer Deposition, durch das Zusammenwachsen der einzelnen Inseln in eine geschlossene, elektrisch leitfähige Struktur über. Die Ausbildung separater Inseln auf dem Substrat setzt eine gewisse Oberflächenmobilität der Adatome voraus, wie sie z.B. bei einer Depositionstemperatur von $T_D = 295$ K (d.h. $T_D/T_M = 0,54$ mit $T_M = 544,6$ K [Kit02]) vorhanden ist.

Wird die Oberflächendiffusion der aufgedampften Bismutatome allerdings durch die Verringerung der Substrattemperatur eingeschränkt, so reduziert sich das Wachstum immer weiter auf nur zwei Dimensionen (Erhöhung der Keimdichte), weshalb sich eine geschlossene, elektrisch leitfähige Schichtstruktur bereits bei wesentlich kleineren Schichtdicken ausbilden kann. Entsprechend dieser Argumentation belegen die Messergebnisse, dass auch für Depositionstemperaturen weit unterhalb von $T_D = 78$ K Oberflächendifusionsprozesse während des Schichtwachstums ablaufen und somit den strukturellen Aufbau der entstehenden Mikrostruktur maßgeblich beeinflussen.

T_D in [K]	t_c in [nm]
20 ± 1	$2,9 \pm 0,2$
78 ± 1	$4,3 \pm 0,2$
295 ± 1	$6,0 \pm 0,2$

Tabelle 7.1: Die gemäß des IOFFE-REGEL-Kriteriums bestimmte kritische Schichtdicke t_c dünner, auf Floatglas-Substraten deponierter Bismutschichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur T_D .

Nach dem Aufdampfen besitzen die Bismutschichten auch für hohe Depositionstemperaturen einen im Vergleich zum korrespondierenden einkristallinen Festkörper ($\rho_{\text{bulk}} \approx 5,7 \mu\Omega\text{cm}$ bei 20 K [Ana76,Kuk77]) stark erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand. Für eine Bismutschicht mit einer Dicke von $5,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ wurde direkt nach der Beschichtung bei $T_D = 20 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ z.B. ein spezifischer elektrischer Widerstand von $\rho_{\text{Schicht}} = 390 \mu\Omega\text{cm}$ gemessen. Dieser Wert ist die direkte Konsequenz aus der geringen Schichtdicke und der hohen strukturellen Unordnung im Schichtvolumen. Unter der Annahme, dass die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen maximal einen Wert von $\Lambda_0 \approx 400 \mu\text{m}$ [Cro02] annehmen kann, lässt sich der Beitrag der Grenzflächenstreuung zum Schichtwiderstand (SIZE-Effekt) über die Gleichungen (2.11) und (2.14) zu maximal $\rho_{\text{Dicke}} = 145 \mu\Omega\text{cm}$ abschätzen. Aufgrund der niedrigen Oberflächenrauheiten der Schichten von etwa 0,8 nm (siehe Röntgenreflektivitätsmessungen) ist zu erwarten, dass der Anteil der spiegelnd an den äußeren Grenzflächen reflektierten Leitungselektronen allerdings größer ist als Null und der Beitrag ρ_{Dicke} demzufolge deutlich geringer ausfallen sollte. Infolgedessen kann

davon ausgegangen werden, dass der elektrische Widerstand der Bismutschicht primär durch die Streuung der Leitungselektronen an Defekten im Schichtvolumen und somit durch deren spezielle metastabile Mikrostruktur bestimmt wird.

In Abbildung 7.2 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes einer $5,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ dicken Bi-Schicht abgebildet, die bei einer Temperatur von $T_D = 20 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ (Punkt A) auf einem Floatglas-Substrat abgeschieden wurde. Der Einschub zeigt das Verhalten des Schichtwiderstandes R_S dieser Schicht während des Aufdampfens in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Im Temperaturbereich zwischen $20 \text{ K} \leq T_S \leq 40 \text{ K}$ zeigt sich, wie in Abbildung 7.2 zu erkennen ist, ein reversibles Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes mit einem negativen Temperaturkoeffizienten von $d\rho_{\text{Schicht}}/dT = -1,72 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}$, der durch die geringe Beweglichkeit der Ladungsträger infolge der stark ungeordneten Schichtstruktur erklärt werden kann.

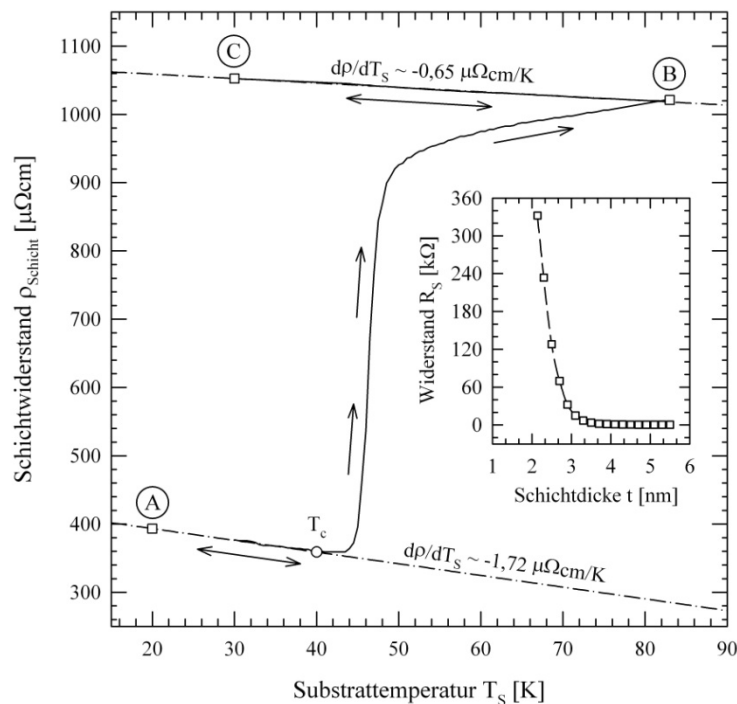


Abbildung 7.2: Das Temperaturverhalten des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ_{Schicht} einer $5,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ dicken, bei $T_D = 20 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ (A) auf einem Floatglas-Substrat deponierten Bismutschicht beim Tempern. Die Schicht wurde mit einer Heizrate von $2 \text{ K}/\text{min}$ auf eine Temperatur von 83 K (B) erwärmt und anschließend wieder auf 30 K (C) abgekühlt. Deutlich zu erkennen sind ein irreversibler, sprunghafter Widerstandsanstieg und zwei reversible Zweige mit negativem Temperaturkoeffizienten. Der Einschub zeigt das Verhalten des Schichtwiderstandes R_S während des Aufdampfens in Abhängigkeit der Schichtdicke t . Die elektrische Leitfähigkeit setzt nach dem Erreichen der kritischen Schichtdicke bei einem Wert von $t_c = 2,9 \text{ nm}$ ein.

Bis zu einer Temperatur von etwa 40 K verhält sich die Bismutschicht thermisch stabil, d.h. es sind keine strukturellen Veränderungen zu beobachten. Das Tempern der Schicht mit einer konstanten Heizrate von 2,0 K/min auf Temperaturen oberhalb von $T_c = 42 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ (Kristallisationstemperatur) induziert einen irreversiblen, sprunghaften Anstieg des Schichtwiderstandes um mehr als einen Faktor 2,7. Der Temperprozess wurde nach dem Durchlaufen des Widerstandssprungs bis zu einer Temperatur von $83 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ weitergefahren und die Schicht im Anschluss erneut auf $30 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ abgekühlt, wobei der Widerstand wieder ein reversibles Temperaturverhalten mit einem negativen Temperaturkoeffizienten $d\rho_{\text{Schicht}}/dT = -0,65 \mu\Omega\text{cm/K}$ zeigte. Da sich der Betrag des Temperaturkoeffizienten durch den Ausheizprozess der Schicht verringert, muss sich die Ladungsträgerbeweglichkeit infolge einer Veränderung der Mikrostruktur erhöht haben, was sich durch eine Erhöhung der strukturelle Ordnung der Schicht erklären lässt.

Für Temperaturen oberhalb von T_C ist dementsprechend mit der Aktivierung von Ausheilwirkungen zu rechnen, die entgegen dem typischen Verhalten dünner Metallschichten beim Tempern zu einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit führen. Die initiale Schichtstruktur muss sich daher maßgeblich von der nach dem Tempern vorliegenden Struktur unterscheiden. Des Weiteren ist die thermisch zugeführte Energie mit etwa $k_B T_C \sim 3,6 \text{ meV}$ im Vergleich zu den Aktivierungsenergien der meisten bekannten Diffusionsprozesse (einigen zehn bis einige hundert meV) sehr niedrig, so dass das Ausheilen der Schichten nicht durch thermisch aktivierte Diffusionsprozesse erklärt werden kann. Für die Änderung der Schichtstruktur kommen daher nur athermische Prozesse in Frage, bei der kleinere metastabile Atomverbände über die thermisch zugeführte Energie zu einer lokalen Umstrukturierung angeregt werden, wobei die frei werdende Wärme weitere Kristallisationsprozesse innerhalb der Schicht anstoßen könnte. Da das Unterbrechen des Ausheilprozesses oberhalb von T_C keinen weiteren Anstieg des Schichtwiderstands zur Folge hat, kann allerdings davon ausgegangen werden, dass sich der Transformationsprozess nach dessen Aktivierung nicht aus eigener Kraft aufrechterhalten kann.

7.4 Ergebnisse der XRR-Messungen

In Abbildung 7.3 sind die spekulären Röntgenreflektivitätskurven des reinen Floatglas-Substrates (S) und die der kryokondensierten Bismutschicht direkt nach dem Depositionsprozess (A) und in den verschiedenen Stadien des Temperprozesses (B bis D), gezeigt. Das Anfitzen der Messdaten, entsprechend der in Abbildung 7.4 gezeigten Fitmodelle, ermöglicht, wie im Theorieteil (Kapitel 3.2) beschrieben, die Bestimmung der Dichten und Schichtdicken der auf dem Substrat befindlichen Materialien sowie die Bestimmung der vertikalen Grenzflächenrauheiten. Unter Berücksichtigung der Messfehler ergibt sich über die Auswertung der Reflektivitätskurven (A)

bis (D) stets die gleiche Schichtdicke von $t = 5,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$, die zudem eine gute Übereinstimmung mit der über den Schwingquarz gemessenen Dicke von $5,6 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ aufweist. Der nach der Deposition mit einer Heizrate von $2,0 \text{ K/min}$ durchgeführte Temperprozess auf eine Temperatur von etwa $T_S = 83 \text{ K}$ hat weder einen messbaren Einfluss auf die Dichte, deren Mittelwert $\varrho = 8,7 \text{ g/cm}^3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ ist, noch auf die Oberflächenrauheit von im Mittel $\sigma_{\text{rms}} = 0,8 \pm 0,1 \text{ nm}$. Die Dichte entspricht somit in allen Stadien des Ausheilprozesses, also auch direkt nach der Beschichtung, nur etwa 90 % der Dichte des korrespondierenden Festkörpers von $\varrho = 9,80 \text{ g/cm}^3$ [Kit02], was auf die Ausbildung einer stark ungeordneten und porösen Mikrostruktur schließen lässt.

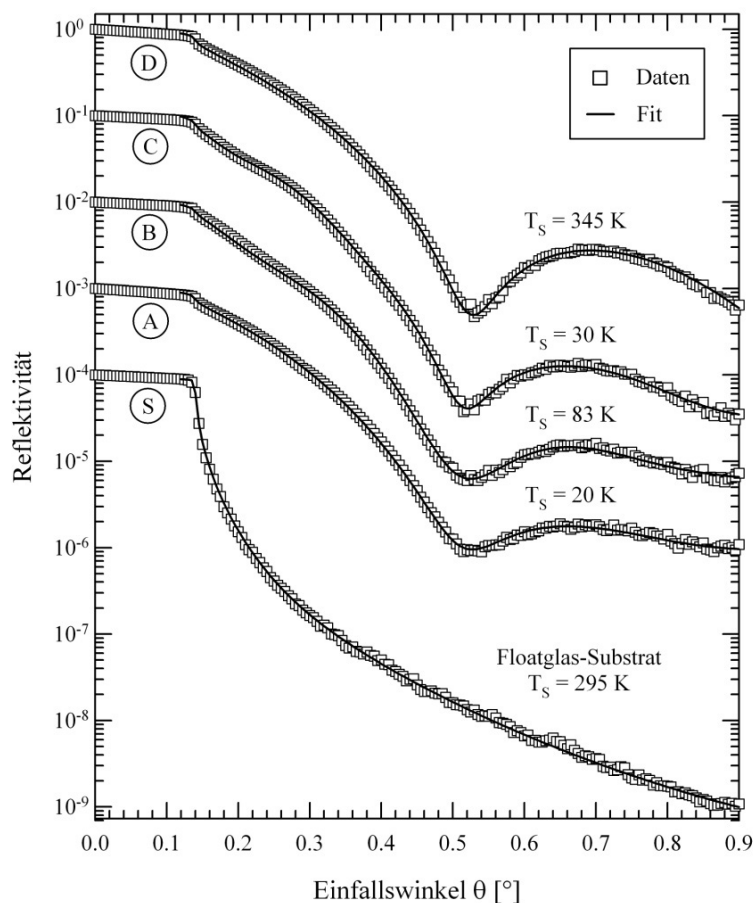


Abbildung 7.3: Spekuläre Röntgenreflektivitätskurven, aufgenommen an der Beamline 8 (DELTA) bei einer Photonenenergie von 13000 eV ($\lambda = 0,9537 \text{ \AA}$). Gezeigt sind die Messungen am reinen Floatglas-Substrat (S) bei $T_S = 295 \text{ K}$ und an einer $5,9 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ dicken, bei $T_D = 20 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ abgeschiedenen Bismutschicht, aufgenommen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, d.h. bei den verschiedenen Ausheilstadien (A - D, siehe Abbildung 7.2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Kurven vertikal um eine Größenordnung gegeneinander zu kleineren Werten hin verschoben. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fitergebnissen, gemäß den in Abbildung 7.4 gezeigten Modellen.

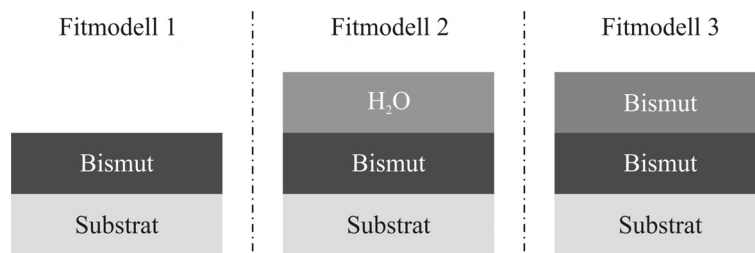


Abbildung 7.4: Gezeigt sind die unterschiedlichen Modelle, die für die Auswertung, d.h. das Anfitzen der in Abbildung 7.3 und 7.5 gezeigten Messdaten herangezogen wurden. Fitmodell 1 für die Messungen S, A und E, Fitmodell 2 für die Messungen B und C sowie Fitmodell 3 für die Messung D.

Messbare Veränderungen der Dichte lassen sich erst nach dem Aufheizen der Bismutschicht auf eine Temperatur von $T_S = 345 \text{ K}$ beobachten. Die besten Fitergebnisse ergaben sich dabei über die Verwendung eines Zweischichtmodells (siehe Abbildung 7.4, Fitmodell 3), bestehend aus einer $1,4 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ dicken ersten Schicht (direkt auf dem Substrat) der Dichte $\varrho = 9,80 \text{ g/cm}^3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ (Dichte des Festkörpers) und einer zweiten darauf sitzenden Bismutschicht mit einer Dicke von $4,3 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ und einer Dichte von $\varrho = 8,40 \text{ g/cm}^3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$. Die Oberflächen- und Grenzflächenrauheiten sind für beide Lagen identisch und besitzen einen Wert von etwa $\sigma_{\text{rms}} = 0,2 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$. Das Fitergebnis für ein Einfeldschicht-Modell (Fitmodell 1), bestehend aus einer einzelnen Bismutschicht mit einer Schichtdicke von $t = 5,85 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$, einer Dichte von $\varrho = 9,80 \text{ g/cm}^3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ und einer Oberflächenrauheit von $\sigma_{\text{rms}} = 0,2 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$, zeigt dagegen nur eine unzureichende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. So wird das Reflektivitätsminimum bei $\theta \approx 0,5^\circ$ und der Kurvenverlauf oberhalb von etwa $0,6^\circ$ nur schlecht über den Fit reproduziert (siehe Abbildung 7.5), was deutlich für die Ausbildung der oben beschriebenen Doppelschicht spricht.

Werden dünne Schichten bei kryogenen Temperaturen untersucht, so muss prinzipiell die verstärkte Adsorption von Restgasteilchen auf den Substrat- und den Schichtoberflächen bei der Durchführung der Messungen und der Datenauswertung berücksichtigt werden. Wie bereits in Kapitel 4.1.8 beschrieben, besteht die Zusammensetzung des Restgases im vorliegenden Fall primär aus Stickstoff, Wasser und seinen Bestandteilen, so dass insbesondere bei Substrattemperaturen unterhalb von 78 K mit der verstärkten Adsorption der entsprechenden Teilchen auf den tiefkalten Oberflächen zu rechnen ist. Bei einem Kammerdruck von $5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ (typischer Kammerdruck vor der Beschichtung und während der Röntgenmessungen) werden für die Formation einer Monolage Wasser etwa 90 min bzw. für eine Monolage Stickstoff etwa 120 min benötigt (siehe Kapitel 2.1.7), so dass vor der Beschichtung typischerweise mit 1 bis 2 Monolagen des entsprechenden Adsorbats auf den Substratoberflä-

chen zu rechnen ist. Um diese zu beseitigen, wurden die Floatglas-Substrate vor jeder Beschichtung über einen im Kühlfinger des Kryostaten integrierten 25 W Heizer kurzzeitig auf 300 K erwärmt und anschließend schnellstmöglich (innerhalb von maximal 20 min) wieder auf die entsprechende Depositionstemperatur herunter gekühlt. Diese Prozedur führte, wie die Röntgenreflektivitätsmessungen belegen, generell zu adsorbatfreien Oberflächen mit identischen Rauheiten bei 20 K und 300 K und somit zu optimalen und reproduzierbaren Depositionsbedingungen.

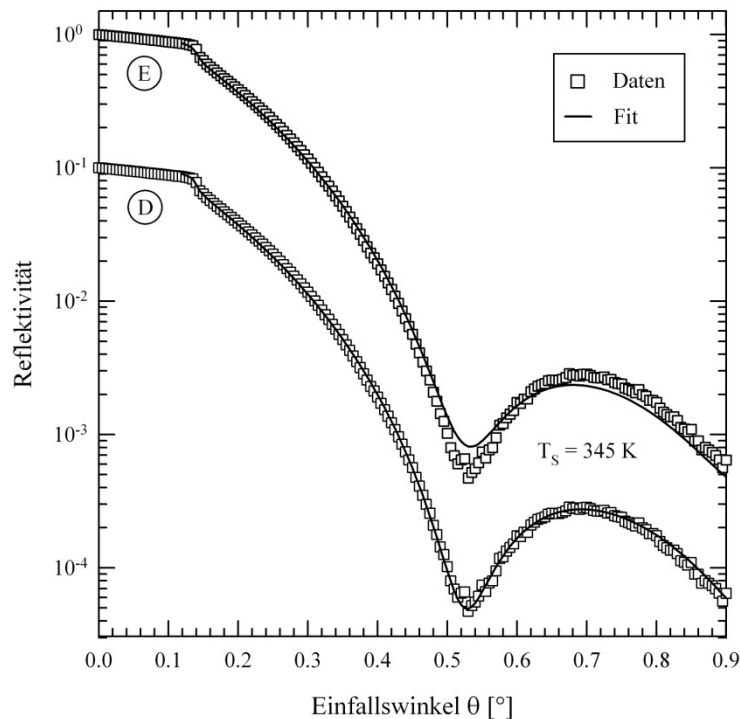


Abbildung 7.5: Vergleich der Ergebnisse, die sich beim Anfitten der bei $T_S = 345 \text{ K}$ aufgenommenen Röntgenreflektivitätskurve über das Fitmodell 1 (Kurve E) und das Fitmodell 2 (Kurve D) ergeben haben. Die beiden gezeigten Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit vertikal um eine Größenordnung gegeneinander verschoben. Die durchgezogenen Linien entsprechen den jeweiligen Fitergebnissen gemäß den in Abbildung 7.4 gezeigten Modellen.

Über die XRR-Messungen konnte des Weiteren die Formation mehrerer Lagen Adsorbat (überwiegend bestehend aus Wasser bzw. Eis) auf den tiefkalten Bismutschichten nachgewiesen werden, deren Dicke sich mit der Zeit deutlich vergrößerte. Das Anfitten der in Abbildung 7.3 gezeigten Reflektivitätskurven ergab für die Messung bei $T_S = 83 \text{ K}$ (B) eine Adsorbatschicht mit einer Dicke von $8,50 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ und für die darauf folgende Messung bei $T_S = 30 \text{ K}$ (C) eine $11,90 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ dicke Schicht. Die ermittelte Dichte der adsorbierten Wasserschicht ergab sich bei beiden Messungen zu etwa $0,60 \text{ g/cm}^3 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$. Direkt nach dem Depositionsprozess sowie nach dem Tempern auf $T_S = 345 \text{ K}$ wurden indessen keine Anzeichen für das

Vorhandensein von Adsorbat auf der Schichtoberfläche vorgefunden, noch ergaben sich Hinweise für Adsorbat zwischen der Bismutschicht und dem Substrat in irgendeinem Stadium des Ausheilprozesses. Letztere wären durch entsprechende Schichtdickenszillationen in den Reflektivitätskurven deutlich zu erkennen gewesen, was allerdings nicht beobachtet wurde.

7.5 Ergebnisse der GIXAS-Messungen

Da aus den Röntgenreflektivitätskurven keine messbaren Veränderungen der Mikrostruktur in Folge des Ausheilprozesses bis zu einer Temperatur von $T_S = 83$ K nachweisbar sind, kann der bei den Leitfähigkeitsuntersuchungen beobachtete signifikante Anstieg des Widerstandes bei $T_c = 42$ K \pm 2 K nur mit einer Änderungen der atomaren Nahordnung der Schichtatome verbunden sein. Dies wurde im Folgenden über Röntgenabsorptionsmessungen bei streifendem Einfall (GIXAS) in den unterschiedlichen Stadien des Ausheilvorgangs untersucht.

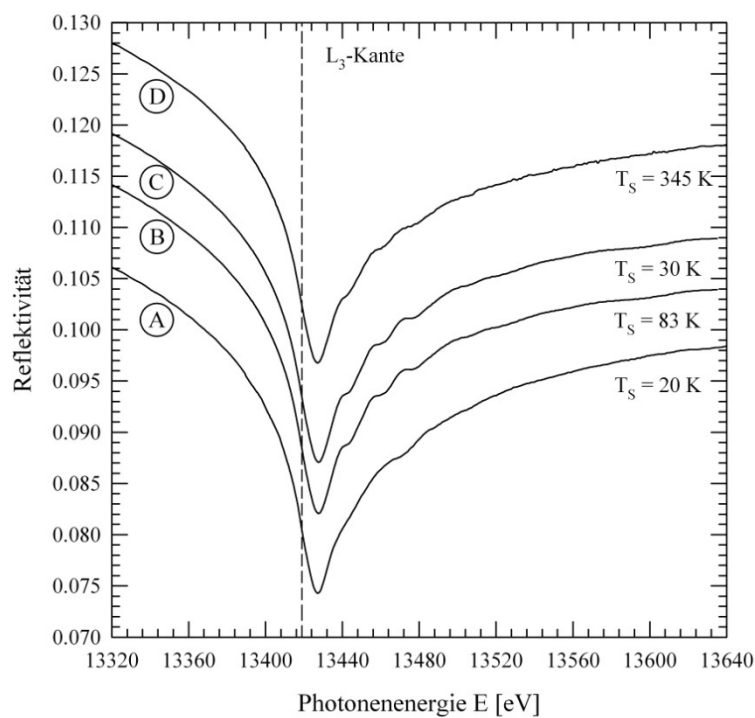


Abbildung 7.6: XANES-Spektren der Bismut L_3 -Kante unter streifendem Einfall bei $\theta = 0,3^\circ$ in den unterschiedlichen Stadien des isochronen Ausheizprozesses einer bei $T_D = 20$ K deponierten 5,9 nm dicken Bismutschicht. Deutlich sind hierbei Unterschiede im Kurvenverlauf des Spektrums (A) bezüglich der nach dem Überschreiten der Kristallisationstemperatur aufgenommenen Spektren (B) bis (D) zu erkennen (Details siehe Text). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven, beginnend mit Kurve (A), vertikal um jeweils 0,01 Einheiten in positive Richtung gegeneinander verschoben.

In Abbildung 7.6 sind exemplarisch typische GIXAS-Spektren gemessen an der Bismut L_3 -Kante bei einem Einfallswinkel von $\theta = 0,3^\circ$ gezeigt. Irreversible Änderungen der Spektren infolge des Temperprozesses sind hierbei deutlich zu erkennen. Direkt nach der Beschichtung weisen die aufgezeichneten Röntgenabsorptionsspektren nur sehr schwach ausgeprägte EXAFS-Oszillationen geringer Amplitude und Frequenz auf, wie sie typischerweise für amorphen Materialien zu erwarten sind. Nach dem Ausheizen der Schicht auf eine Temperatur von $T_S = 83$ K steigt sowohl die Amplitude als auch die Frequenz der Oszillationen beträchtlich, was auf eine starke Änderung der atomaren Umgebung der Bismutatome hinweist. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass infolge des Temprens Umstrukturierungsprozesse innerhalb des Schichtvolumens angeregt werden, die eine Umordnung der Bismutatome im Bereich kurzer Distanzen um deren ursprüngliche Lage zur Folge haben. Diese strukturellen Änderungen sind irreversibel, da sich die beiden nach dem Ausheilprozess aufgenommenen Spektren am Messpunkt B ($T_S = 83$ K) und am Messpunkt C ($T_S = 30$ K) nicht voneinander unterscheiden. Auch nach dem Ausheizen der Schicht auf eine Temperatur von $T_S = 345$ K sind keine zusätzlichen Veränderungen im Spektrum zu erkennen, abgesehen von der Reduktion der Oszillationsamplitude die durch die mit der Temperatur zunehmenden Amplitude der Gittervibrationen erklärt werden kann.

In Abbildung 7.7 und 7.8 sind die unter exakt identischen Messbedingungen und bei ähnlichen Temperaturen aufgenommenen GIXAS-Spektren (A) und (C), mit Modellrechnungen (R) verglichen. Für diese Modellrechnungen wurden die aus einem Transmissionsspektrum einer Bismut-Referenzfolie (aufgenommen bei 20 K) entnommenen optischen Konstanten verwendet (siehe Kapitel 3.3 und Kapitel 6). Der Berechnung liegen außerdem die über die XRR-Messungen ermittelten realen Schichtparameter (Rauheiten, Dichten usw.) zu Grunde, so dass nicht nur die Spektren (A) und (B) untereinander, sondern diese auch direkt mit dem Referenzspektrum vergleichbar sind. Deutlich ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf des direkt nach der Beschichtung aufgenommenen Spektrums (A) sich maßgeblich vom Referenzspektrum unterscheidet, wohingegen die Messung nach dem Tempren (C) eine gute Übereinstimmung mit (R) zeigt. Diese Beobachtungen lassen folgende Aussagen zu: Bei der initialen Schichtstruktur handelt es sich in keinem Fall um eine nanokristalline, rhomboedrische Mikrostruktur entsprechend der des kristallinen Festkörpers. Die durch das Tempren über T_C hinaus eingenommene Schichtstruktur ist dagegen mit der des Festkörpers vergleichbar, auch wenn sie, wie die XRR- und Leitfähigkeitsmessungen belegen, einen hohen Grad an struktureller Unordnung aufweist. Die Vernachlässigung der auf der Bismutoberflächen adsorbierten Wasserschicht hat offenbar keinen großen Einfluss. In Abbildung 7.9 sind die normalisierten Amplituden der FOURIER-Transformierten (FT) der k^3 -gewichteten Feinstruktur der in Abbildung 7.7 und 7.8 gezeigten Röntgenabsorptionsspektren (A) und (C) und zum Vergleich

die berechnete FT (R) der Festkörper-Referenz (R) abgebildet. Die Maxima in den FTs entsprechen den einzelnen Koordinationsschalen um ein Bi-Atom herum. Das erste Hauptmaximum bezieht sich dabei auf den Abstand der ersten Bi-Bi-Bindung, dessen Wert für die Bi-I Struktur des korrespondierenden Festkörpers mit $3,1 \text{ \AA}$ [Ret90] angegeben werden kann. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass alle Maxima der gezeigten FTs aufgrund der durch den Streuprozess hervorgerufenen Phasenverschiebung der Photoelektronen [Kon88] generell zu kleineren Werten bezüglich ihrer wahren kristallographischen Abstände verschoben sind.

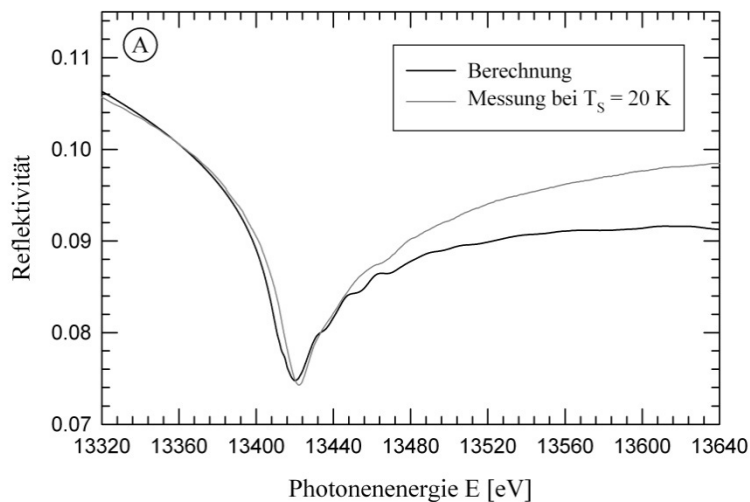


Abbildung 7.7: Vergleich des direkt nach dem Beschichtungsprozess bei $T_S = 20 \text{ K}$ aufgenommenen GIXAS-Spektrums (A) mit dem aus einer Transmissionsmessung bei 20 K berechneten Referenzspektrum.

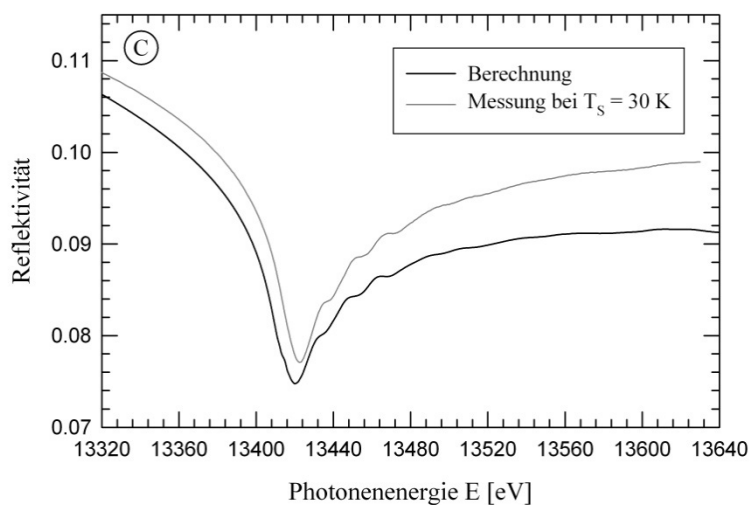


Abbildung 7.8: Vergleich des nach dem Durchlaufen des Kristallisationsprozesses bei $T_S = 30 \text{ K}$ aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektrums (C) mit dem aus einer Transmissionsmessung für 20 K berechneten Referenzspektrum.

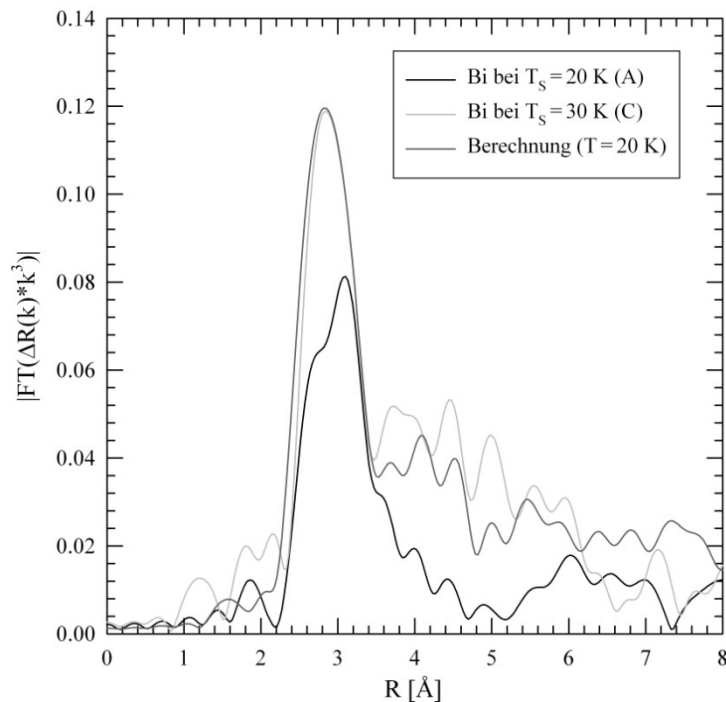


Abbildung 7.9: Normalisierte Beträge der FOURIER-Transformierten (FT) der k^3 -gewichteten Feinstrukturoszillationen der unter streifendem Einfall vor (A) und nach (C) dem Ablauf des Transformationsprozesses gemessenen Röntgenabsorptionsspektren. Zum Vergleich ist die aus einer Transmissionsmessung berechnete FT des kristallinen Bismuts bei einer Temperatur von 20 K gezeigt.

Deutlich zu erkennen ist, dass das erste Maximum des bei $T_S = 30$ K aufgenommenen Spektrums eine äußerst gute Übereinstimmung mit der Referenz aufweist, so dass es sich bei der nach dem Tempern eingenommenen Schichtstruktur vermutlich um eine polykristalline, rhomboedrische Mikrostruktur handelt. Im Gegensatz dazu ist das Maximum des Spektrums (A) deutlich zu höheren Bindungsabständen verschoben, was qualitativ mit der Ausbildung einer amorphen Schichtstruktur direkt nach dem Aufwachsen der Schicht übereinstimmt. Des Weiteren wird die Amplitude des ersten Maximums durch das Ausheizen der Schicht um fast einen Faktor zwei größer, was auf eine deutliche Erhöhung der Koordinationszahl, bzw. eine entsprechende Abnahme der strukturellen Unordnung hinweist. Da die Spektren (A) und (C) unter nahezu identischen Bedingungen ($T_S = 20$ K (A) und $T_S = 30$ K (C)) aufgenommen wurden, erlauben sie einen direkten Vergleich, was die Interpretation als einen Übergang von einer amorphen in eine kristalline, rhomboedrischen Mikrostruktur untermauert. Neben der ersten Koordinationsschale bei $2,8$ Å zeigt die FT des kristallinen Referenzmaterials eindeutig die Signatur weiterer Bi-Koordinationen im Bereich zwischen 4 Å und 6 Å, die für kristallines Bismut charakteristisch sind. Diese Strukturen finden sich auch in der FT des aufgeheizten Zustandes (C), aber nicht in der des initialen Zustandes der Bismutschicht bei 20 K (A). Diese Messergebnisse

belegen eindeutig, dass die initiale Schichtstruktur der bei kryogenen Temperaturen hergestellten Bismutschicht amorph ist und durch das Tempern (bereits bei etwa 42 K) in eine polykristalline, rhomboedrische Festkörperstruktur übergeht. Die für Bismutschichten vorgefunden speziellen Eigenschaften sind die direkte Konsequenz aus dieser für einelementige Metalle bisher noch nicht nachgewiesenen amorphen Struktur.

Über die XRR-Messungen wurde das Vorhandensein dünner Adsorbatschichten (bestehend aus Wasser bzw. Eis) auf den Bismutschichten nachgewiesen, so dass die Ausbildung von Bi_2O_3 infolge des Temporns prinzipiell nicht ausgeschlossen werden kann. Die Formation einer Oxidschicht oder aber die Oxidation der kompletten Bismutschicht, sollte aufgrund der Änderung des Valenzzustandes der Bismutatome durch eine Verschiebung der L_3 -Kantenlage auf 13423 eV [Deg04] beobachtbar sein. Daneben müsste zudem die Existenz der Bi-O-Bindungen in den FTs durch das Auftreten eines zusätzlichen Maximums bei einem radialen Abstand von etwa 2 Å sichtbar sein. Da weder eine Verschiebung der Absorptionskante noch das Auftreten zusätzlicher Schalen in den FTs (siehe Abbildung 7.9) in irgendeinem Stadium des Ausheizprozesses vorgefunden wurde, kann die Ausbildung von Bismutoxid und eine damit verbundene strukturelle Änderung der Mikrostruktur zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Die beobachteten Veränderungen der Absorptionsspektren sind ausschließlich auf eine Änderung der atomaren Struktur der Schichten von einer amorphen in eine ungeordnete, polykristalline Mikrostruktur zurückzuführen.

Abschließend ist zu erwähnen, dass die Ausbildung einer amorphen Mikrostruktur im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte, als unter analogen Bedingungen Bismutschichten mit einer Dicke von etwa $18 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$ hergestellt und untersucht wurden. In Abbildung 7.10 sind exemplarisch die Röntgenabsorptionsspektren zweier, bei unterschiedlicher Depositionstemperatur aufgebracht Bismutschichten mit einer Dicke von $18 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$ gezeigt. Die Spektren wurden dabei an der Bismut L_3 -Kante bei einem Einfallswinkel von $\theta = 0,242^\circ$ aufgenommen. Die erste Bismutschicht wurde bei einer Depositionstemperatur von $T_D = 20 \text{ K}$ auf einem Floatglas-Substrat abgeschieden und sowohl nach dem Beschichtungsprozess bei einer Temperatur von $T = 20 \text{ K}$ also auch nach dem Tempern auf $T = 300 \text{ K}$ untersucht. Die Röntgenabsorptionfeinstruktur dieser Probe zeigt nach der Beschichtung deutlich die Signaturen der kristallinen rhomboedrischen Festkörperphase. Ferner ist zu erkennen, dass sich die Feinstruktur infolge des Temporns, bis auf die thermisch bedingte Reduktion der Oszillationsamplituden, nicht von der Feinstruktur des bei $T = 300 \text{ K}$ gemessenen Absorptionsspektrums unterscheidet.

Die zweite Schicht wurde dagegen bei einer Depositionstemperatur von $T_D = 300 \text{ K}$ auf einem Floatglas-Substrat abgeschieden und nach dem Abkühlen auf $T = 20 \text{ K}$

analysiert. Da bei Raumtemperatur deponierten Bismutschichten, wie aus der Literatur bekannt [Dux03,Bob07], stets in der rhomboedrischen Festkörperstruktur kristallisieren und die Feinstruktur dieser Probe exakt mit der Feinstruktur der ersten Probe übereinstimmt, entspricht die Mikrostruktur der bei $T = 20$ K hergestellten etwa 18 nm dicken Bismutschichten folglich der Festkörperstruktur. Die Ähnlichkeit der gezeigten Spektren mit den Spektren B und C (siehe Abbildung 7.6), der 5,9 nm dicken Bismutschichten (gemessen nach der Phasentransformation) untermauert diese Beobachtung zusätzlich.

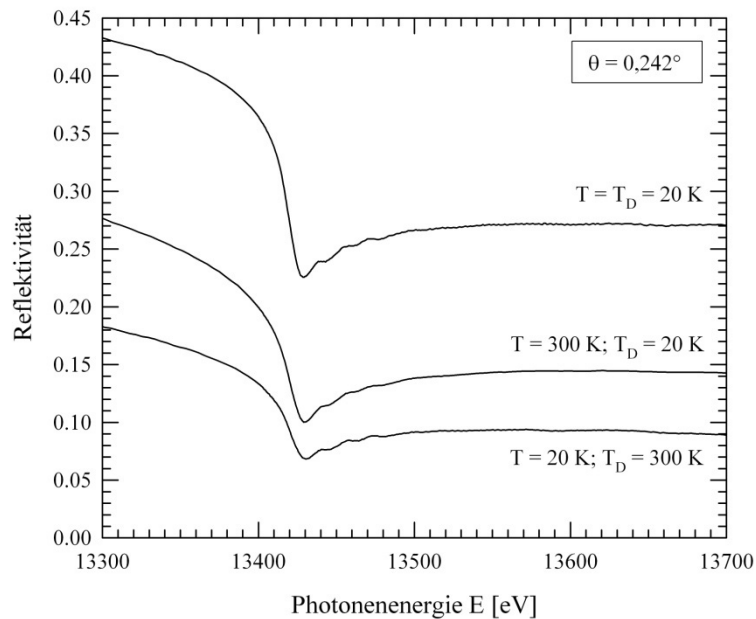


Abbildung 7.10: Röntgenabsorptionsspektren zweier, bei unterschiedlichen Temperaturen aufgebrachtener Bismutschichten mit einer Dicke von $18 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$, gemessen an der Bismut L_3 -Kante bei einem Einfallswinkel von $\theta = 0,242^\circ$. Die erste Schicht wurde bei $T_D = 20$ K auf einem Floatglas-Substrat abgeschieden und sowohl bei $T = 20$ K (direkt nach der Beschichtung) als auch nach dem Tempern bei $T = 300$ K untersucht. Die zweite Schicht wurde dagegen bei $T_D = 300$ K deponiert und nach dem Abkühlen auf $T = 20$ K analysiert.

Offensichtlich ist also nicht nur die Substrattemperatur während der Schichtdeposition von Bedeutung, sondern auch die Dicke der Bismutschicht hat einen wesentlichen Einfluss, ob amorphe oder kristalline Schichten gebildet werden. Diese Beobachtung wird zudem gestützt durch die Untersuchung von Schichten mit Dicken von etwa 10 nm. Wie in Abbildung 7.11 zu erkennen ist, weisen die Absorptionsspektren dieser Bismutschichten direkt nach dem Aufdampfen bei $T_D = 20$ K die Charakteristika der amorphen Struktur auf, allerdings kristallisieren sie bereits bei etwa 35 K in der rhomboedrischen Struktur, die in dem bei 77 K gemessenen Spektrum deutlich zu erkennen ist. Dieser Trend ist bereits in den gemessenen Rohdaten deutlich erkennbar. Wird aus diesen Spektren durch die Differenz $(1-R)$ auf eine ein-

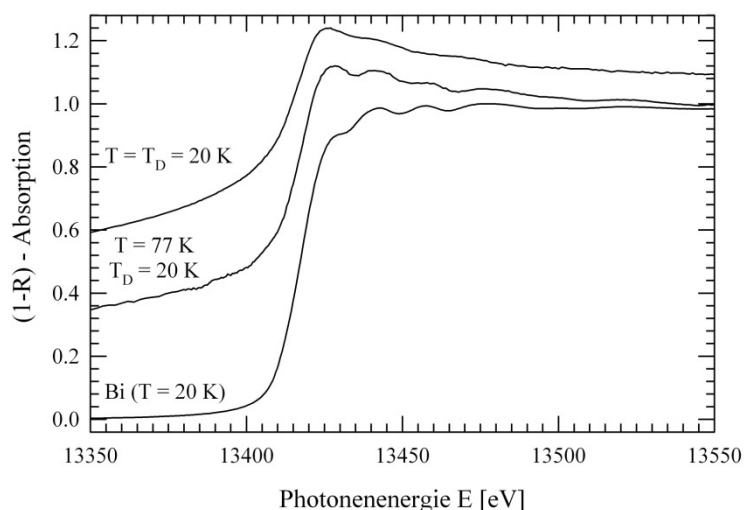
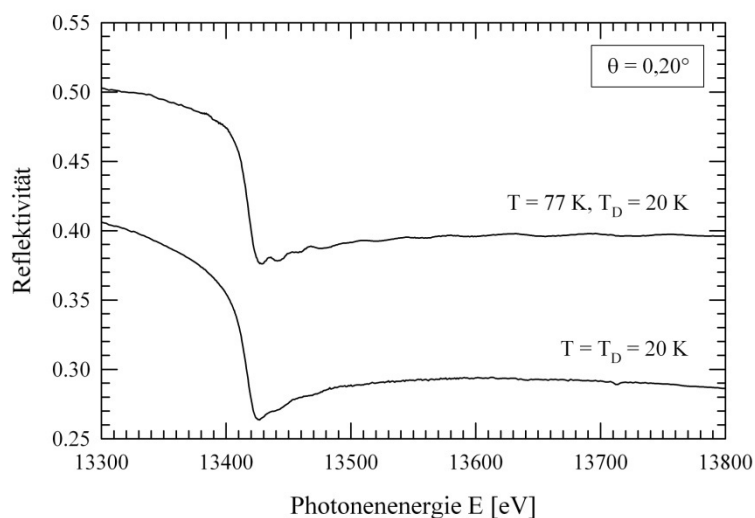


Abbildung 7.11: Vergleich der Röntgenabsorptionsspektren einer 10 nm dicken Bismutschicht auf einem Floatglas-Substrat, gemessen an der Bismut L_3 -Kante bei einem Einfallswinkel von $\theta = 0,200^\circ$ unmittelbar nach der Herstellung bei $T_D = 20 \text{ K}$ und nach dem Tempern bei $T = 77 \text{ K}$ (oben). Im unteren Teil der Abbildung ist die normierte Differenz $(1-R)$ beider Spektren mit dem Absorptionsspektrum einer Bi-Folie bei 20 K verglichen.

fache Art und Weise ein Maß für die Absorption gewonnen, was für Winkel unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion näherungsweise möglich ist, so können diese Absorptionsspektren mit dem einer in Transmission gemessenen Bismut-Metallfolie bei 20 K verglichen werden (unterer Teil von Abbildung 7.11). Deutlich ist zu erkennen, dass das Nahkantenspektrum der dünnen Bismutschicht direkt nach der Herstellung wesentlich schwächer ausgeprägte Feinstrukturszillationen aufweist als nach dem Tempern auf 77 K, und die bei dieser Temperatur gemessene Feinstruktur in sehr guter Näherung der des kristallinen Bismuts entspricht.

Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Schichten mit einer Dicke von etwa 6 nm findet die Phasenumwandlung amorph-kristallin also bereits bei signifikant kleineren Temperaturen statt. Der Stabilitätsbereich der amorphen Phase weist somit zweifelsfrei eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke auf. Wird die Temperatur, bei der die Kristallisation von der amorphen in die kristalline Phase stattfindet, als Funktion der Schichtdicke betrachtet, so ist mit fallender Schichtdicke ein deutlich ansteigender Trend festzustellen: Für eine Schichtdicke von 18 nm konnte mit der im Rahmen dieser Arbeit erreichbaren minimalen Substrattemperatur von 20 K keine amorphe Phase nachgewiesen werden. Für etwa 10 nm dicke Schichten wurden eine Übergangstemperatur von etwa 35 K und für etwa 6 nm dicke Schichten eine Übergangstemperatur von 42 K gemessen. Wird dieser Verlauf zu kleineren Schichtdicken interpoliert, so erscheinen Kristallisationstemperaturen im Bereich von 60 K bis 70 K für Bismutschichten im Bereich von 2 nm bis 3 nm Dicke als durchaus möglich. Weitere Untersuchungen zur Wärmebehandlung von Bismutschichten mit kleineren Schichtdicken im Bereich von nur weniger Nanometer erscheinen daher für die Zukunft als sehr interessant.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine transportable UHV-Beschichtungsanlage aufgebaut, die es ermöglicht, dünne Metallschichten auf unterschiedliche Substrate bei Depositionstemperaturen zwischen $20\text{ K} \leq T \leq 420\text{ K}$ aufzudampfen und mittels Leitfähigkeitsmessungen, Röntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall (GIXAS) im selben Temperaturbereich (z.B. während des Temperns der Schichten) unter echten in-situ-Bedingungen zu untersuchen. Die gesamte Anlage wurde so kompakt konzipiert, dass sie problemlos auf den Diffraktometern der genutzten Röntgenmessplätze der Synchrotronstrahlungsquellen DELTA und HASYLAB montiert werden konnte. Über die verwendeten Analysemethoden war es möglich, eine Vielzahl wichtiger physikalischer Schichteigenschaften wie die Dichte, die Dicke, die Grenzflächenrauheiten und das Leitfähigkeitsverhalten sowie die atomare Nahordnung der Atome temperaturabhängig und mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Es ist dabei zu erwähnen, dass eine derartige Kombination unterschiedlicher Analysemethoden bis jetzt noch nicht für die Charakterisierung von kryokondensierten Schichten herangezogen wurde und speziell in diesem Forschungsgebiet, wie in dieser Arbeit gezeigt, gewinnbringend eingesetzt werden kann.

Zur Funktionsüberprüfung der Beschichtungsanlage und zur Bestimmung der experimentellen Möglichkeiten wurde nach der Fertigstellung des experimentellen Aufbaus und der Inbetriebnahme der Beschichtungsanlage das verhältnismäßig gut verstandene System dünner Goldschichten auf Floatglas-Substraten als Untersuchungsgegenstand gewählt. Die bei Temperaturen zwischen 95 K und 180 K aufgedampften Schichten mit Dicken zwischen 6,9 nm und 26,7 nm wiesen nach deren Herstellung generell einen im Vergleich zum korrespondierenden Festkörper stark erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand auf. Über einen isochronen Temperprozess konnte dieser mitunter um mehr als den Faktor zehn reduziert werden, wobei die Widerstandsabnahme mit steigender Temperatur durchweg stetig, d.h. ohne Sprünge erfolgte. Infolge der Temperaturbehandlung wurde zudem eine irreversible Veränderung des Phononenspektrums nachgewiesen, was die Gültigkeit der MATTHIESSEN'schen Regel zumindest für nicht vollständig ausgeheizten Goldschichten prinzipiell in Frage stellt. Alle Goldschichten wiesen bereits nach deren Herstellung nahezu atomar glatte Grenzflächen mit Rauheiten zwischen 0,5 nm und 1,3 nm und Dich-

ten auf, die im Wesentlichen derjenigen des korrespondierenden Festkörpers entsprechen. Infolge des Temperns änderten sich diese Eigenschaften nur unwesentlich und zeigten zudem keine klare Tendenz in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Die Charakterisierung der atomaren Nahordnung der Schichtatome ergab für alle untersuchten Proben und Ausheilstadien das Vorliegen einer polykristallinen Mikrostruktur analog zu der des kristallinen Festkörpers. Die gemessenen niedrigen DEBYE-Temperaturen der unterhalb von 130 K aufgedampften Schichten belegen allerdings, dass bei diesen ein Großteil der Goldatome in oberflächenähnliche Positionen kondensiert, was auf die Ausbildung einer extrem porösen Mikrostruktur mit hoher Korngrenzendichte hindeutet. Das Tempern oder höhere Depositionstemperaturen führen generell zu einer Erhöhung der DEBYE-Temperaturen, was durch das Anwachsen der Kristallitdimensionen und das Ausheilen struktureller Defekte im Schichtvolumen erklärt werden kann. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bei kryogenen Temperaturen auf Floatglas abgeschiedenen Goldschichten generell eine ungeordnete, poröse und polykristalline Mikrostruktur ausbilden, die sich durch das Tempern in eine geordnetere Schichtstruktur überführen lässt.

Neben diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass Goldschichten, die nicht kontinuierlich, sondern in mehreren Teilschritten abgeschieden werden, kein homogenes Gefüge, sondern ein Mehrschichtsystem ausbilden. Dieser Effekt lässt sich zum einen durch die veränderten Wachstumsbedingungen infolge der stärkeren Bindungskräfte zwischen den neu aufgedampften Adatomen und denen der darunter liegenden Goldschicht und zum anderen durch eine Erhöhung der Keimdichte in Folge von adsorbierten Restgasatomen erklären. Alle nach dem ersten Depositionsprozess aufgetragenen Schichten wiesen, verglichen mit der ersten Lage, eine deutlich geringere Dichte und höhere Grenzflächenrauheiten auf, was auf eine signifikante Abnahme der strukturellen Ordnung im Schichtvolumen hinweist.

Als zweites Probensystem wurden dünne Bismutschichten mit Dicken zwischen 5,4 nm und 18,0 nm im Temperaturbereich zwischen 20 K und 400 K auf Floatglas-Substraten abgeschieden und analysiert. Über die Messung des Schichtwiderstandes während des Depositionsprozesses konnte das Einsetzen der elektrischen Leitfähigkeit einer kritischen Schichtdicke zugeordnet werden, die sich mit abnehmender Depositionstemperatur zu immer kleineren Werten verschiebt. Die Ergebnisse belegen, dass selbst bei Substrattemperaturen weit unterhalb von 78 K Oberflächendifusionsprozesse der Adatome das Wachstum der Bismutschichten dominieren und selbst bei 20 K nicht auszuschließen sind. Es ist dabei zu erwähnen, dass ähnliche Befunde bereits für Silberschichten vorgefunden wurden [Krü91]. Ebenso wie die Goldschichten wiesen auch die kryokondensierten Bismutschichten nach deren Präparation generell einen stark erhöhten spezifischen elektrischen Widerstand auf, dessen Wert, abhängig von den Depositionsbedingungen, fast um den Faktor 100 höher lag, als der des korrespondierenden Festkörpers. Das Tempern der Bismutschichten führte hierbei

allerdings nicht zu einer stetigen Widerstandsabnahme, sondern zeigte bei einer Substrattemperatur von etwa 43 K einen sprunghaften Anstieg des elektrischen Widerstands. Dieses Verhalten konnte über die Bestimmung der atomaren Nahordnung der Schichtatome mittels der durchgeführten GIXAS-Messungen erstmals eindeutig der Phasenumwandlung von einer amorphen in eine nanokristalline Mikrostruktur zugeschrieben werden. Es wurde zwar seit längerer Zeit vermutet, dass die Ausbildung einer amorphen Schichtstruktur für die diversen speziellen physikalischen Eigenschaften (z.B. Supraleitung) extrem dünner kryokondensierter Bismutschichten verantwortlich ist, was allerdings durch die bis jetzt verwendeten Analysemethoden nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte. Die Aufklärung der initialen Schichtstruktur kryokondensierten Bismuts zeigt nochmals eindrucksvoll die mit dieser Apparatur und den verwendeten Analysemethoden möglichen Forschungsfortschritte. Ebenso wie bei den Goldschichten konnte auch bei den Bismutschichten weder eine Veränderung der Dichte noch der Oberflächenrauheit in Folge des Temperns beobachtet werden. Die Dichte entspricht in allen Stadien des Ausheilprozesses, also auch direkt nach der Beschichtung, nur etwa 90 % der Dichte des korrespondierenden Festkörpers, was die starke strukturelle Unordnung der amorphen Bismut-Phase widerspiegelt. Messbare Veränderungen lassen sich erst nach dem Aufheizen der Bismutschicht auf eine Temperatur von $T_S = 345$ K beobachten, bei der sich eine Doppelschichtstruktur mit zwei unterschiedlich dichten Lagen ausbildet. Über die detaillierte Auswertung der Messdaten konnte zudem die Ausbildung dünner Adsorbatschichten, vornehmlich aus Wasser bestehend, auf den tiefkalten Bismutschichten nachgewiesen werden, deren Dicke selbst bei den vorliegenden guten Vakuumbedingungen Werte von bis zu 12 nm annahm. Dieses Resultat belegt, dass die Untersuchungen kryokondensierter Schichten nur unter UHV-Bedingungen sinnvoll sind und dass sich besonders Röntgentechniken aufgrund der äußerst geringen Wechselwirkungsstärke mit den typischerweise ausgebildeten Adsorbatschichten gut für deren Charakterisierung eignen. Hier zeigt sich ein deutlicher Vorteil gegenüber anderen oberflächenempfindlichen Messmethoden, wie z.B. AFM- oder aber STM-Untersuchungen. Abschließend ist zu erwähnen, dass die Ausbildung einer amorphen Mikrostruktur im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte, als unter analogen Bedingungen Bismutschichten mit einer Dicke von etwa 18 nm hergestellt und untersucht wurden. Die Ausbildung einer amorphen Schichtstruktur ist somit erwartungsgemäß neben der Depositionstemperatur maßgeblich auch von der Dicke der Bismutschichten abhängig.

Über Röntgenabsorptionsmessungen (EXAFS) an dünnen Bismutfolien wurde zudem deren atomare Struktur im Temperaturbereich zwischen 20 K und 400 K detailliert untersucht. Aus diesen Messungen konnte die Temperaturabhängigkeit der Atomabstände sowie die der DEBYE-Temperatur bestimmt werden, was eine Zunahme der Dichte mit steigender Proben temperatur belegt.

Es konnte gezeigt werden, dass sich der im Rahmen dieser Arbeit realisierte experimentelle Aufbau in Kombination mit den verwendeten Analysemethoden sehr gut für eine detaillierte Charakterisierung dünner kryokondensierte Schichten eignet. Über die in weiten Bereichen frei einstellbaren Depositionsparameter und aufgrund der äußerst guten Vakuumbedingungen ist es prinzipiell möglich, eine Vielzahl unterschiedlicher Probensysteme mit hoher Reinheit herzustellen und unter echten in-situ-Bedingungen zu analysieren. Hierbei bestehen prinzipiell nur wenige Restriktionen bezüglich des Schichtmaterials (dieses muss sich thermisch verdampfen lassen) und des Substrats (für die verwendeten Röntgentechniken werden glatte Oberflächen mit geringer Welligkeit benötigt). Neben detaillierten Strukturinformationen lassen sich auch das Leitfähigkeitsverhalten (bei elektrisch leitfähigen Schichten) in einem großen Temperaturbereich mit hoher Genauigkeit bestimmen, was in dieser Form bis jetzt noch nicht möglich war. Aufgrund der vielen offenen Fragestellungen im Forschungsgebiet der kryokondensierten Schichten bietet dieses Experiment somit die Möglichkeit, diesen Fragen effektiv nachzugehen. So könnte z.B. der Einfluss des Substrats (Material, Reinheit usw.) auf die sich ausbildende Mikrostruktur dünner Metallschichten näher untersucht werden. Ferner wäre es von Interesse, die Bedingungen, unter der amorphe, einelementige Phasen gebildet werden, und deren Einfluss auf das Leitfähigkeitsverhalten noch detaillierter zu untersuchen. Hier konnte die Ausbildung einer metastabilen, amorphen Phase für Bismut eindeutig bestätigt werden und dies könnte auch für andere Elemente der V-Hauptgruppe wie Arsen und Antimon aufgrund der ähnlichen Festkörperstruktur möglich sein. Zu klären wäre z.B., welchen Einfluss die Schichtdicke, die Depositionstemperatur und die Schichtreinheit auf die Entstehung einer amorphen Struktur besitzen und ob sich diese z.B. durch den Einbau von Fremdatomen in das Schichtvolumen stabilisieren lässt, um deren spezielle Eigenschaften bis hin zu höheren Temperaturen erhalten zu können.

Literaturverzeichnis

- [Aca00] d'Acapito F., Mobilio S., Cikmas P., Merlo V., Davoli I., *Temperature modification of the Nb oxidation at the Nb/Al interface studied by RE-FLEXAFS*, Surf. Sci. **468** (2000) 77
- [Ali96] Alivisatos A.P., *Semiconductors clusters, nanocrystals and quantum dots*, Science **271** (1996) 933
- [Als01] Als-Nielsen J., Mc Morrow D., *Elements of modern X-ray physics*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2001)
- [Ana76] Anagnostopoulos K., Aubrey J.E., *The electrical resistivity of bismuth: intervalley scattering*, J. Phys. F: Metal Phys. **6** (1976) 181
- [And97] Anderson O., Daalderop G.H.O., Bange K., *X-ray reflectivity investigations of glass surfaces produced by float and draw techniques*, Mikrochim. Acta **125** (1997) 63
- [Are11] Arezki B., Schwarz G., Bodenthin Y., Lützenkirchen-Hecht D., Markert C., Wagner R., Frahm R., Kurth D.G., Pietsch U., *X-ray near-edge absorption study of temperature-induced low-spin-to-high-spin change in metallo supramolecular*, ChemPhysChem **12** (2011) 405
- [Ash07] Ashcroft N.W., Mermin D.N., *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2007)
- [Att84] van Attekum P.M.T.M., Woerlee P.H., Verkade G.C., Hoeben A.A.M., *Influence of grain boundaries and surface Debye temperature on the electrical resistance of thin gold films*, Phys. Rev. B **29** (1984) 645
- [Bal86] Balerna A., Mobilio S., *Dynamic properties and Debye temperatures of bulk Au und Au clusters studied using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy*, Phys. Rev. B **34** (1986) 2293
- [Bat91] Battermann B.W., Bilderback D.H., *X-ray Monochromators and Mirrors*, in Handbook on Synchrotron Radiation, Bd. 3, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1991)
- [Ben76] Beni G., Platzmann P.M., *Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine structure spectra*, Phys. Rev. B **14** (1976) 1514
- [Bla00] Black M.R., Padi M, Cronin S.B., Lin Y.M., Rabin O., McClure T., Dresselhaus G., Hagelstein P.L., Dresselhaus M.S., *Intersubband transition in bismuth nanowires*, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 4142

- [Blu93] Blum W., Rolandi L., *Particle Detection with Drift Chambers*, Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg (1993)
- [Bob07] Bobisch C., Bannani A., Matena M., Möller R., *Ultrathin Bi films on Si(100)*, *Nanotechnology* **18** (2007) 055606
- [Bor80] Born M., Wolf E., *Principles of Optics*, Pergamon Press, London (1980)
- [Bor95a] Borthen P., Strehblow H.H., *X-ray reflectivity fine structure from homogeneous materials in the hard-energy range*, *J. Phys.: Cond. Matter* **7** (1995) 3779
- [Bor95b] Borthen P., Strehblow H.H., *Near surface structure determination using X-ray reflection absorption spectroscopy*, *Physica B* **208&209** (1995) 421
- [Bor95c] Borthen P., Strehblow H.H., *X-ray reflectivity fine structure and EXAFS*, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 3017
- [Bor96] Borthen P., *Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Absorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall*, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1996)
- [Bor97] Borthen P., Strehblow H.H., *Grazing incidence X-ray absorption spectroscopy of near surface regions: Possibilities and limitations*, *J. Phys. IV (France)* **7** (1997) C2-187
- [Bri07] Bridges F., Downward L., Jiang Y., O'Brien T., *What can we learn from a detailed study of the temperature dependence of σ , the width of the pair distribution function?*, *AIP Conf. Proc.* **882** (2007) 59
- [Bro13] De Broglie M., *Sur une nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen*, *Comptes Rendus* **157** (1913) 924
- [Bro66] Bross H., *Zur Theorie des elektrischen Widerstandes reiner Metalle bei tiefen Temperaturen*, *Z. Phys.* **193** (1966) 185
- [Bro91] Brown G., Lavender W., *Synchrotron Radiation Spectra*, In Koch E.E., Sasaki T., Winick H., Hsg. *Handbook of Synchrotron Radiation*, Bd. 3, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1991)
- [Bru05] Ravel B., *WebATOMS, Version 1.8*, <http://cars9.uchicago.edu/cgi-bin/atoms/atoms.cgi>
- [Buc54a] Buckel W., *Einfluss der Kondensation bei tiefen Temperaturen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung für verschiedene Metalle*, *Z. Phys.* **138** (1954) 109

-
- [Buc54b] Buckel W., *Elektronenbeugungs-Aufnahmen von dünnen Metallschichten bei tiefen Temperaturen*, Z. Phys. **138** (1954) 136
- [Bül56] Bülow H., Buckel W., *Elektronenbeugungsaufnahmen von dünnen Metallschichten bei tiefen Temperaturen*, Z. Phys. **145** (1956) 141
- [Cha73] Chauvineau J.P., Pariset C., *Étude expérimentale de la diffusion des électrons de conduction par les défauts superficiels de couches minces d'or*, Surface Science **36** (1973) 155
- [Cho69] Chopra K.L., *Thin film phenomena*, McGraw-Hill, New York (1969)
- [Cor06] Cornelius T.W., Toimil-Molares M.E., Neumann R., *Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 114307
- [Cra99] Cras J.J., Rowe-Taitt C.A., Nivens D.A., Ligler F.S., *Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization*, Biosens, Bioelectron **14** (1999) 683
- [Cro02] Cronin S.B., Lin Y.M., Rabin O., Black M.R., Ying J.Y., Dresselhaus M.S., Gai P.L., Minet J.P., Jean-Paul Issi J.P., *Making electrical contacts to nanowires with a thick oxide coating*, Nanotechnology **13** (2002) 653
- [Dal90] Dalba G., Fornasini P., Rocca F., Mobilio S., *Correlation effects in the extended x-ray-absorption fine-structure Debye-Waller factors of AgI*, Phys. Rev. B **41** (1990) 9668
- [Dan95] Danilov A.V., Kubatkin S.E., Landau I.L., Parshin I.A., Rinderer L., *Insulating phase of mercury in thin quench-condensed films*, Phys. Rev. **51** (1995) 5514
- [Dan96] Danilov A.V., Kubatkin S.E., Landau I.L., Rinderer L., *Dual electrical properties of quench-condensed mercury films. Dependence on the substrate material*, J. Low. Temp. Phys. **103** (1996) 35
- [Deg04] Degtyareva O., Mc Mahon M.I., Nelmes R.J., *High-pressure structural studies of group-15 elements*, High Pressure Research **24** (2004) 319
- [Dux03] Du X., Hebard A.F., *Large magnetoresistance of bismuth/gold films thermally deposited onto glass substrates*, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2203
- [Dyn78] Dynes R.C., Garno J.P., Rowell J.M., *Two-dimensional electrical conductivity in quench-condensed metal films*, Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 479

- [Eck77] Eckertova L., *Physics of thin films*, Plenum Press, New York (1977)
- [Esp57] Espe W., *Über Aufdampfung von dünnen Schichten im Hochvakuum*, in Auwärter M., *Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1957)
- [Eki98a] Ekinici K.L., Valles J.M. Jr., *Formation of polycrystalline structure in metallic films in the early stage of zone I growth*, Acta mater. **13** (1998) 4549
- [Eki98b] Ekinici K.L., Valles J.M. Jr., *Thickness dependence of the morphology of ultrathin quench-condensed gold films*, Phys. Rev. B **58** (1998) 7347
- [Eki99] Ekinici K.L., Valles J.M. Jr., *Morphology of quench-condensed Pb films near the insulator to metal transition*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1518
- [Fin86] Finzel H.U., Wissmann P., *The d-3 Law Describing the Thickness Dependence of the Electrical Resistivity of Rough Metal Films*, Ann. Phys. **43** (1986) 5
- [Fra49] Frank F.C., Van der Merwe J.H., *One-dimensional dislocations. I. Static Theory*, Proc. Roy. Soc. A **198** (1949) 205
- [Fra83] Frahm R., *Röntgenabsorptionsfeinstruktur und Nahordnung in amorphen und kristallisierten metallischen Gläsern*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel (1983)
- [Fra84] Frahm R., Haensel R., Rabe P., *EXAFS studies of the local order in amorphous and crystalline nickel-zirconium alloys. I. Principles and evaluation of the crystalline alloys*, J. Phys. F **14** (1984) 1029
- [Fra90] Frahm R., Drube W., Arčon I., Glavič-Cindro D., Hribar M., Kodre A., *Limits of x-ray absorption cross sections for simultaneous K+L excitations in solid transition metals*, in: 2nd European Conference on Progress in X-Ray Synchrotron Radiation Research, Hsg: Balerna A., Bernieri E., Mobilio S., Conference Proceedings Vol. **25**, SIF, Bologna (1990)
- [Fra95] Frahm, R., Weigelt J., Meyer G., Materlik G., *X-ray undulator beamline BW1 at Doris III*, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1677
- [Fra09] Frahm R., Wagner R., Herdt A., Lützenkirchen-Hecht D., *XAS at the materials science X-ray beamline BL8 at the DELTA storage ring*, Journal of Physics: Conference Series **190** (2009) 12040
- [Fry03] Frydman A., *The superconductor insulator transition in systems of ultrasmall grains*, Physica C **391** (2003) 189

-
- [Fre87] Frey H., Kienel G., *Dünnschichttechnologie*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1987)
- [Fri20] Fricke H., *The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium*, Phys. Rev. **16** (1920) 202
- [Fuc38] Fuchs K., *Conduction electrons in thin metallic films*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **34** (1938) 100
- [Gar72] Garcia N., Kao Y. H., Strongin M., *Galvanometric studies of bismuth films in the Quantum-Size-Effect region*, Phys. Rev. B **5** (1972) 2029
- [Ger05] Gertz S., *Präparation und in-situ Charakterisierung dünner kalt kondensierter Metallschichten*, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal (2005)
- [Gri96] Grimal J.M., Chartier P., Lehuede P., *X-ray reflectivity: a new tool for the study of glass surfaces*, J. Non-Cryst. Solids **196** (1996) 128
- [Gro84] Grovenor C.R.M., Hentzell H.T.G., Smith D.A., *The development of grain structure during growth of metallic films*, Acta Metall. **132** (1984) 773
- [Hae87] Haefler R.A., *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtung von Oberflächen*, Springer-Verlag, Berlin (1987)
- [Ham81] Hamada T., Yamakawa K., Fujita F.E., *Superconductivity of vacuum-deposited bismuth films*, J. Phys. F: Metal Phys. **11** (1981) 657
- [Has11] Homepage des Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY: <http://hasylab.desy.de/>
- [Hav89] Haviland D.B., Liu Y., Goldman A.M., *Onset of superconductivity in the two dimensional limit*, Phys. Rev. Lett **62** (1989) 2180
- [Hea88] Heald S.M., Chen H., Tranquada J.M., *Glancing-angle extended x-ray-absorption fine structure and reflectivity studies of interfacial regions*, Phys. Rev. B **38** (1988) 1016
- [Hec91] Hecht D., *Untersuchungen zum Quanten-Size-Effekt in dünnen Metallschichten*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1991)
- [Hec94] Hecht D., Stark D., *Electrical and structural properties of thin gold films on glass substrates*, Thin Solid Films **238** (1994) 258
- [Hen95] Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C., *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **54** (1993) 181

- [Hec96] Hecht D., Borthen P., Strehblow H.H., *An X-ray absorption fine structure study of the initial stages of the anodic oxidation of silver*, Surf. Sci. **365** (1996) 263
- [Hec97] Hecht D., *Oberflächenanalytische und röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchung zur Adsorption und Deckschichtbildung auf Ag-Elektroden*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997)
- [Her82] Hertz H., *Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume*, Ann. Phys. **253** (1882) 177
- [Hof06] Hofmann Ph., *The Surface of bismuth: Structural and electronic properties*, Prog. Surf. Sci. **81** (2006) 191
- [Hon95] Hong L.B., Ahn C.C., Fultz B., *The Debye temperature of nanocrystalline β -Sn measured by x-ray diffraction*, J. Mater. Res. **10** (1995) 2404
- [Hsu93] Hsu S.Y., Valles Jr. J.M., *Electron tunnelling into strongly disordered films: The influence of structure on electron-electron interactions*, Phys. Rev. B **49** (1994) 16600
- [Hub74] Hubin M., Gouault J., *Resistivity and thermoelectric power between -100 °C and +100 °C of gold and silver thin films formed and studied in ultrahigh vacuum*, Thin Solid Films **24** (1974)
- [Jam67] James R.W., *The Optical Principles of X-ray Diffraction*, Cornell University Press, New York (1967)
- [Jen11] Jentschel M., Urban W., Mutti P., Courtois P., Simpson G.S., Frahm R., *Measurements of the pair production cross section close to the threshold energy*, Phys. Rev. C **84** (2011) 052501-1
- [Jia97] Jiang D.T., Crozier E.D., *Anomalous dispersion effects in glancing angle XANS of ultrathin films*, J. Phys. IV (France) **7** (1997) C2-249
- [Jon67] Jona F., *Low-energy electron diffraction study of surfaces of antimony and bismuth*, Surf. Sci. **8** (1967) 57
- [Käs04] Kästle G., Boyen H.G., Schröder A., Plettl A., Ziemann P., *Size effect of the resistivity of thin epitaxial gold films*, Phys. Rev. B **70** (2004) 165414
- [Kei00] Keil P., *Charakterisierung von Synchrotronstrahlungsoptiken im harten Röntgenbereich*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2000)
- [Kei05a] Keil P., *Neue Methoden oberflächenempfindlicher Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal (2005)

-
- [Kei05b] Keil P., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *Calculation of grazing incidence EXAFS: Fresnel theory versus DWBA*, Phys. Scripta **T115**, (2005) 246
- [Kei10] Keil P., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *Native oxidation of sputter deposited polycrystalline copper thin films during short and long exposure times: Comparative investigation by specular and non-specular grazing incidence X-ray absorption spectroscopy*, Corrosion Science **52** (2010) 1305
- [Kes67] Keßler F.R., *Beersches Gesetz und die Absorption freier Ladungsträger in Halbleitern*, Optik **26** (1967) 22
- [Kie31] Kiessig H., *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Ann. D. Phys. **7** (1931) 769
- [Kit02] Kittel C., *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2002)
- [Knu15] Knudsen M., *Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers*, Ann. Phys. **352** (1915) 697
- [Kri83] Krinsky S., Perlman M.L., Watson R.E., *Characteristics of synchrotron radiation and of its sources*, In Koch E.E., Hsg., Handbook of synchrotron radiation, Bd. 1A, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1983)
- [Krü91] Krüger K.D., Stark D., *Diffusion processes on thin metal films: Migration of single silver adatoms on silver (111) - terraces*, Le Vide, les Couches Minces - Supplément au n° **259** (1991) 76
- [Kuk77] Kukkonen C.A., Sohn K.F., *The low-temperature electrical resistivity of bismuth*, J. Phys. F: Metal Phys. **7** (1977) 193
- [Kum02] Kumomi H., Shi F.G., *Fundamentals for the formation and structure control of thin films: Nucleation, Growth, Solid-State Transformations*, in Nalwa H.S., *Handbook of thin film materials*, Academic Press, London (2002)
- [Kon88] Koningsberger D.C., Prins R., *X-ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Chemical Analysis **92**, John Wiley & Sons, New York (1988)
- [Kop07] Kopitzki K., Herzog P., *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Verlag, Wiesbaden (2007)
- [Lam97] Lamouroux F., Can N., Townsend P.D., Farmery B.W., Hole D.E., *Ion beam analysis of float glass surface composition*, J. Non-Crystal. Solids **212** (1997) 232

- [Len90] Lengeler B., *X-ray absorption and reflection in the hard X-ray range*, in: Photoemission and absorption of solids and interfaces with synchrotron radiation, eds. Campagna M., Rosei R., Amsterdam: North Holland (1990)
- [Len94] Lengeler B., *Experimental Determination of the Dispersion Correction $f'(E)$ to the Atomic Scattering Factor*, in Resonant Anomalous X-ray Scattering: Theory and Application, Materilk G., Sparks C.J., Fischer K., Elsevier Science B.V. (1994)
- [Lin00] Lin Y.M., Sun X., Dresselhaus M.S., *Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires*, Phys. Rev. B **62** (2000) 4610
- [Liu93] Liu Y., Haviland D.B., Nease B., Goldmann A.M., *Insulator-to-superconductor transition in ultrathin films*, Phys. Rev. B **47** (1993) 5931
- [Lon04] Long Z., Stewart M.D., Kouh Jr. T., Valles Jr. J.M., *Subgap density of states in superconductor-normal metal bilayers in the Cooper limit*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 257001
- [Lon05] Long Z., Valles J.M. Jr., *Early stage morphology of quench-condensed Ag, Pb and Pb/Ag hybrid films*, J. Low. Temp. Phys. **139** (2005) 429
- [Lum86] Lu M., Zieve R.J., van Hulst A., Jaeger H.M., Rosenbaum T.F., Radelhaar S., *Low-temperature electrical-transport properties of single-crystal bismuth films under pressure*, Phys. Rev. B **53** (1996) 1609
- [Lüt00] Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *Structural investigations of sputter deposited thin films: Reflection mode EXAFS, specular and non-specular X-ray scattering*, Physica B **283** (2000) 108
- [Lüt03] Lützenkirchen-Hecht D., Wagemaker M., Keil P., van Well A.A., Frahm R., *Ex situ reflection mode EXAFS at the Ti K-edge of lithium intercalated TiO₂ rutile*, Surf. Sci. **538** (2003) 10
- [Lüt05] Lützenkirchen-Hecht D., Strehblow H.H., *Synchrotron methods for corrosion research*, in: Analytical methods for corrosion science and engineering, Hsg.: P. Marcus und F. Mansfeld, Marcel Dekker, New York (2005)
- [Lüt09a] Lützenkirchen-Hecht D., Gertz S., Markert C., Frahm R., *In-situ X-ray investigations of quench-condensed thin gold films*, Thin Solid Films **517** (2009) 3389
- [Lüt09b] Lützenkirchen-Hecht D., Wagner R., Haake U., Watenphul A., Frahm R., *The materials science X-ray beamline BL8 at the DELTA storage ring*, J. Synchrotron Rad. **16** (2009) 264

-
- [Lüt09c] Lützenkirchen-Hecht D., Markert C. Wagner R., Frahm R., *In-situ investigation of Bi thin film condensation by surface sensitive X-ray absorption spectroscopy at cryogenic temperatures*, Journal of Physics: Conference Series **190** (2009) 12114
- [Lüt11] Lützenkirchen-Hecht D., Habilitation, Bergische Universität Wuppertal (2011), in Arbeit
- [Mai70] Maissel L.I, Glang R., *Handbook of thin film technology*, McGraw-Hill, New York (1970)
- [Mar81] Martens G., Rabe P., *The extended X-ray absorption fine structure in the reflectivity at the K edge of Cu*, J. Phys. C: Solid State Phys. **14** (1981) 1523
- [Mar03] Markert C., *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen dünner Goldschichten*, Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal (2003)
- [Mar06] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *Structural and electrical properties of thin d.c. magnetron-sputtered gold films deposited on float glass*, Surf. Interface Anal. **38** (2006) 715
- [Mar09] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Wagner R. Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of thin quench condensed bismuth films*, EPL **86** (2009) 46007
- [Mat80] Materlik G., Kostroun V., *Monolithic crystal monochromators for synchrotron radiation with sorting and polarizing properties*, Rev. Sci. Instrum. **51** (1980) 86
- [Mat05] Matsuura M., Asada K., Konno K., Sakurai M., *EXAFS Debye-Waller factors of La and Ni in LaNi₅*, J. Alloys Compounds **390** (2005) 31
- [May70] Mayadas A.F., Shatzkes M., *Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces*, Phys. Rev. B **1** (1970) 1382
- [Mes78] Messiah A., *Quantum Mechanics, Volume II*, Dunod, Paris (1978)
- [Moj99] Mojet B.L., Miller J.T., Ramaker D.E., Koningsberger D.C., *A New Model Describing the Metal-Support Interaction in Noble Metal Catalysts*, J. Catal. **186** (1999) 373
- [Mos91] Moskovits M., *Metal clusters*, Annual Rev. Phys. Chem. **42** (1991) 465
- [Mot65] Mott N.F., Massey H.S., *The Theory of Atomic Collisions, 3rd. ed.*, Clarendon, Oxford (1965)
- [Mov69] Movchan B.A., Demchishin A.V., *Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide*, Phys. Met. Metallogr. **28** (1969) 83

- [Nal02] Nalwa H.S., *Handbook of thin film materials*, Academic Press, London (2002)
- [New01a] Newville M., *EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT*, J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 96
- [New01b] Newville M., *IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting*, J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 322
- [Nis09] <http://www.nist.gov/physlab/data/xcom/index.cfm> (NIST Standard Reference Database 8 (2009))
- [Nöl97] Nölle G., *Technik der Glasherstellung*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart (1997)
- [Ohr02] Ohring, M., *Material science of thin films*, Second Edition, Academic Press, London (2002)
- [Pan04] PANalytical Software, *X'Pert Reflectivity*, PANalytical B.V., Almelo, Version 1.1 (2004)
- [Par54] Parratt L.G., *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev. **95** (1954) 359
- [Par96] Prashin I.A., Landau I.L., Rinderer L., *Conductivity onset and superconducting properties of quench-condensed gallium films deposited onto different substrates*, Phys. Rev. B **54** (1996) 1308
- [Pau02] Pauleau Y., *Residual stress in physically vapor deposited thin films*, in Nalwa H.S., *Handbook of thin film materials*, Academic Press, London (2002)
- [Pei32] Peierls R.E., *Zur Frage des elektrischen Widerstandsgesetzes für tiefe Temperaturen*, Ann. Physik **12** (1932) 154
- [Pet99] Pettifer R.F., Borowski M., Loeffen P.W., *The physics of ionisation chambers – or how to improve your signal-to-noise ratio for transmission EXAFS measurements*, J. Synchrotron Rad **6** (1999) 217
- [Pfe59] Pfennig H., *Der Einfluss der Umklapp-Prozesse auf den elektrischen Widerstand der Metalle bei tiefen Temperaturen*, Z. Phys. **155** (1959) 332
- [Poi99] Poiarkova A.V., Rehr J.J., *Multiple-scattering x-ray-absorption fine-structure Debye-Waller factor calculations*, Phys. Rev. B **59** (1999) 948
- [Pou89] Poumellec B., Cortes R., Lagnel F., Tourillon G., *A new method to extract the X-ray absorption fine structure from the reflectivity spectra: Application to the study of (Ti,Nb)O₂ amorphous solid solutions*, Physica B **158** (1989) 282

-
- [Pri93] Principi G., Maddalena A., Gupta A., Geotti-Bianchini F., Hreglich S., Verita, *Oxidation state of surface tin in an industrially produced float-glass*, Nucl. Instr. and Meth. B **76** (1993) 215
- [Ram98] Ramaker D.E., Mojet B.L., Koningsberger D.C., O'Grady W.E., *Understanding atomic x-ray absorption fine structure in x-ray absorption spectra*, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 8753
- [Rav01] Ravel B., *EXAFS analysis with FEFF and FEFFIT part 2: Commentary*, homepage von B. Ravel (feff.phys.washington.edu/ravel/) (2001)
- [Reh92] Rehr J.J., Albers R.C., Zabinski S.I., *High-order multiple-scattering calculations of x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3397
- [Reh00] Rehr J.J., Albers R.C., *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*, Rev. Mod. Phys. **72** (2000) 621
- [Rei86] Reichelt K., *Keimbildung und Wachstum von Schichten*, in Schilling W., Zinn W., *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Jülich (1986)
- [Ret90] Retoux R., Studer F., Michel C., Raveau B., Fontaine A., Dartyge E., *Valence state for bismuth in the superconducting bismuth cuprates*, Phys. Rev. B, **41** (1990) 193
- [Ros02] Rosario M.M., Liu Y., *Electrical transport studies of quenched Bi films at the initial stage of film growth: A structural transition and the possible formation of electron droplets*, Phys. Rev. B **65** (2002) 94506
- [Ros03] Rost M.J., Quist D.A., Frenken J.W.M., *Grains, Growth, and Grooving*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 26101
- [Rüh54] Rühl W., *Röntgenographische Untersuchungen an kondensierten Zinnfilmen bei tiefen Temperaturen*, Z. Phys. **38** (1954) 121
- [Sam01] Sambandamurthy G., Das Gupta K., Chandrasekhar N., *Effect of granularity on the insulator-superconductor transition in ultrathin Bi films*, Phys. Rev. B **64** (2001) 14506
- [Sam83] Sambles J.R., *The resistivity of thin metal films - some critical remarks*, Thin Solid Films **106** (1983) 321
- [Say71] Sayers D.E., Stern E.A. und Lytle F., *New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 1204
- [Sch68a] Schiff L.I., *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1968)

- [Sch68b] Schiferl D., Barrett C.S., *The Crystal Structure of arsenic at 4,2, 78 and 299°K*, J. App. Cryst. **2** (1969) 30
- [Sch86] Schilling W., Zinn W., *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Jülich (1986)
- [Sch87] Schlemminger W., Stark D., *The influence of deposition temperature on the electrical resistance of thin Cu films*, Surf. Sci. **189/190** (1987), 1103
- [Sch89] Schlemminger W., *Der Einfluss der Depositionstemperatur auf elektrische und strukturelle Eigenschaften dünner Ag-, Cu-, und Mg-Schichten*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1989)
- [Sch92] Schumacher D., *Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons*, Springer Tracts Mod. Phys. **128**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1992)
- [Sev79] Sevillano E., Meuth H., *Extended x-ray absorption fine structure Debye-Waller factors. I. Monoatomic crystals*, Phys. Rev. B **20** (1979) 4908
- [Sin88] Sinha S.K., Sirota E.B., Garoff S. und Stanley H.B., *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*, Phys. Rev. B **38** (1988) 2297
- [Son52] Sondheimer E.H., *The mean free path of electrons in metals*, Advan. Phys. **1** (1952) 1
- [Sta92] Stanglmeier F., Lengeler B., Weber W., Göbel H., Schuster M., *Determination of the dispersive correction $f'(E)$ to the atomic form factor from X-ray reflection*, Acta. Crystallogr. Sect. A **48** (1992) 626
- [Ste73] Stern E.A., Sayers D.E., *Shielding of Impurities as Measured by Extended X-Ray-Absorption Fine Structure*, Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 174
- [Ste75] Stern E.A., Sayers D.E., Lytle F., *Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters*, Phys. Rev. B **11** (1975) 4836
- [Ste83] Stern E.A., Heald S.M., *Basic principles and applications of EXAFS*, In Koch E.E., Hsg., Handbook of synchrotron radiation, Bd. 1B, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1983)
- [Stö92] Stöhr J., *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science Vol. 25, Springer Verlag, Heidelberg (1992)
- [Stö98] Stöcker H., *Taschenbuch der Physik*, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt am Main (1998)

-
- [Str38] Stranski I.N., Krastanov L., *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, Sitzungsbericht. Akad. Wiss. Wien **146** (1938) 797
- [Str70] Strongin M., Tompson R.S., Kammerer O.F., Crow J.E., *Destruction of superconductivity in disordered near-monolayer films*, Phys. Rev. B **1** (1970) 1078
- [Str73] Strongin M., Kammerer O.F., Farrell H.H., *Superconducting Properties of Crystalline Ultrathin Films*, Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 129
- [Suh42] R. Suhrmann, H. Schnackenberg, *Über den Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand*, Z. Physik **119** (1942) 287
- [Tan96] Tanner B.K., *Introduction to the physics of electrons in solids*, Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- [Teo81] Teo B.K., Joy D.C., *EXAFS Spectroscopy. Techniques and Applications*, Plenum Press, New York (1981)
- [Teo86] Teo B.K., *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1986)
- [Tho74] Thornton J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, J. Vac. Sci. Technol. **11** (1974) 666
- [Tho77] Thornton J.A., *High rate thick film growth*, Ann. Rev. Mater. Sci. **7** (1977) 236
- [Tho01] Thompson A., et al., *X-ray Data Booklet, Second edition*, Center for X-ray Optics and advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California (2001)
- [Tim83] Timothy A.C., Madden R.P., *Photon Detectors for the Ultraviolet and X-Ray Region*, in: Handbook of Synchrotron Radiation, Bd. 1A, Hsg.: Koch E.E., North Holland Publishing, Amsterdam (1983)
- [Tiw05] Tiwaria M.K., Modi M.H., Lodha G.S., Sinha A.K., Sawhney K.J.S., Nandedkar R.V., *Non-destructive surface characterization of float glass: X-ray reflectivity and grazing incidence X-ray fluorescence analysis*, J. Non-Crystal. Solids **351** (2005) 2341
- [Tol03] Tolan M., Weis T., Wille K., Westphal C., *DELTA: Synchrotron Light in Nordrhein-Westfalen*, Synchrotron Radiation News **16** (2) (2003) 9
- [Vas82] Vasek P., Svoboda P., Streda P., *Experimental determination of the transport coefficients of bismuth in the range 1.5-50 K*, Czech. J. Phys. B **32** (1982) 79

- [Vic48] Victoreen J.A., *The Absorption of Incident Quanta by Atoms as Defined by the Mass Photoelectric Absorption Coefficient and the Mass Scattering Coefficient*, J. Appl. Phys. **19** (1948) 855
- [Vin82] Vineyard G.H., *Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces*, Phys. Rev. B **26** (1982) 4146
- [Vog98] Vogel W., Botti S., Martelli S., *Nanocrystalline silicon with twins faults and reduced Debye temperature*, J. Mat. Sci. Lett. **7** (1998) 527
- [Vol26] Volmer M., Weber A., *Nucleus formation in supersaturated systems*, Z. Phys. Chem. **119** (1926) 277
- [Voo82] Vook R.W., *Structure and growth of thin films*, Int. Metals Rev. **27** (1982) 209
- [Vri87] De Vries J.W.C., *Temperature-dependent resistivity measurements on polycrystalline SiO₂-covered thin gold films*, Thin Solid Films **150** (1987) 201
- [Wag04] Wagemaker M., Lützenkirchen-Hecht D., van Well A.A., Frahm R., *Atomic and electronic bulk versus surface structure - Lithium intercalation in anatase TiO₂*, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 12456
- [Whi02] White G.K., Meeson P.J., *Experimental techniques in low-temperature physics*, Oxford University Press, New York (2002)
- [Wil96] Wille K., *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, 2. Auflage, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart (1996)
- [Wis07] Wissmann P., Fischer P., *Electrical resistivity of thin metal films*, Springer Tracts Mod. Phys. **233**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007)
- [Woe83] Woerlee P.H., Verkade G.C., Jansen A.G.M., *An experimental investigation on the weak localisation, spin-orbit and interaction effects in thin bismuth films*, L. Phys. C: Solid State Phys. **16** (1983) 3011
- [Wut04] Wuttig M., Liu X., *Ultrathin metal films, magnetic and structural properties*, Springer Tracts Mod. Phys. **206**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2004)
- [Wut06] Wutz M., Jousten K., *Handbuch Vakuumtechnik, Theorie und Praxis*, Vieweg Verlag, Wiesbaden (2006)
- [Wyc63] Wyckoff R.W., *Crystal Structures I*, Second edition, Interscience Publishers, New York, New York (1963)
- [Yan06] Yang C.C., Xiao M.X., Li W., Jiang Q., *Size effects on Debye temperature, Einstein temperature, and volume thermal expansion coefficient of nanocrystals*, Sol. State Commun. **139** (2006) 148

- [Zab95] Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A, Albers R.C., Eller M.J., *Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra*, Phys. Rev. B **52** (1995) 2995
- [Zae02] Zaeper, R., Richwin, M., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *A Novel Crystal Bender for X-Ray Synchrotron Radiation Monochromators*, Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 1564

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht, bzw. auf Tagungen als Vortrag oder Poster präsentiert.

Veröffentlichungen

- [Mar05a] Markert C., Gertz S., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *Preparation and in-situ surface sensitive X-ray investigations of quench condensed thin metal films*, HASYLAB Annual Report (2005) 1139
- [Lüt06] Lützenkirchen-Hecht D., Markert, C., Gertz, S., Frahm, R., *A differentially pumped X-ray window for UHV-applications*, HASYLAB Annual Report (2006) 1375
- [Mar06a] Markert C., Gertz S., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of quench condensed thin metal films*, HASYLAB Annual Report (2006) 903
- [Mar07a] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of quench condensed thin bismuth-films*, HASYLAB Annual Report (2007) 1173
- [Mar08a] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Wagner R., Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of thin bismuth films quench condensed on float-glass substrates*, DELTA User Report (2008) 11
- [Lüt09a] Lützenkirchen-Hecht D., Gertz S., Markert C. Frahm R., *In-situ X-ray investigations of cryocondensed thin gold films*, Thin Solid Films **517** (2009) 3389
- [Mar09] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Wagner R., Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of thin quench condensed bismuth films*, Europhys. Lett. **86** (2009) 46007
- [Lüt09b] Lützenkirchen-Hecht D., Markert C., Wagner R., Frahm R., *In-situ investigation of Bi thin film condensation by surface sensitive X-ray absorption spectroscopy at cryogenic temperatures*, J. Phys: Conf. Ser. **190** (2009) 012114

Vorträge

- [Mar07c] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *Structural and electric properties of ultra thin quench condensed bismuth films on float-glass substrates*, Materialwissenschaftliches Seminar, Universität Wuppertal (Germany), 19.07.2007

-
- [Mar08b] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Wagner R., Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of thin bismuth films quench condensed on float-glass substrates*, Fourth DELTA User Meeting 2008, Dortmund (Germany), 26.11.2008
- [Lüt09c] Lützenkirchen-Hecht D., Markert C., Wagner R., Frahm R., *In-situ investigation of Bi thin film condensation by surface sensitive X-ray absorption spectroscopy at cryogenic temperatures*, 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-XIV), Camerino (Italy) 2009, 26. - 31.7.2009
- [Lüt11] Lützenkirchen-Hecht D., Wagner R., Markert C., Bieder S., *Grazing incidence X-ray absorption spectroscopy under non-ambient conditions: Recent developments at the DELTA storage ring*, 14th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence and Related Methods (TXRF 2011), Dortmund (Germany), 6. - 9.6.2011

Poster

- [Mar05b] Markert C., Gertz S., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *Preparation and in-situ surface sensitive X-ray investigations of quench condensed thin metal films*, HASYLAB Users' Meeting (2005), Hamburg (Germany), 28.01.2005
- [Mar06b] Markert C., Gertz S., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of quench condensed thin metal films*, HASYLAB Users' Meeting (2006), Hamburg (Germany), 27.01.2006
- [Mar07b] Markert C., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., *In-situ surface sensitive X-ray investigations of quench condensed thin bismuth-films*, HASYLAB Users' Meeting (2007), Hamburg (Germany), 26.01.2007

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Ronald Frahm für die Möglichkeit, diese Arbeit als Mitglied seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können. Ebenso möchte ich ihm für die zahlreichen anregenden Diskussionen danken und für die Bereitschaft, mir die erforderlichen experimentellen und zeitlichen Freiheiten für die Anfertigung dieser Arbeit einzuräumen. Ohne seine großzügige Unterstützung bei der Anschaffung der notwendigen Geräte wäre diese Arbeit unmöglich gewesen.

Herrn Prof. Dr. Günter Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht, für seine nie endende Diskussionsbereitschaft, sein kontinuierliches Interesse an meiner Arbeit sowie die unzähligen wertvollen Anregungen und Hilfestellungen bei der Durchführung der Experimente und bei der Datenauswertung.

Allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die stets gute und kollegiale Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft. Dies gilt besonders für Frau Iwona Wüster im Sekretariat sowie für meine Kollegen Benjamin Bornmann, Sascha Gertz, Ulrich Haake, Daniel Krämer, Clemens Ringpfeil, Jan Stötzel und Ralph Wagner für ihre tatkräftige und unverzichtbare Unterstützung bei der Durchführung der Messungen an den Synchrotronstrahlungsquellen.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern der Schlosserei der Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn Raimund Schüngeler, für die zügige Anfertigung benötigter mechanischer Bauteile.

Den Mitarbeitern des HAYSLAB, besonders Herrn Dr. Dimitri Novikov und Herrn Heiko Schulz-Ritter sowie den Mitarbeitern des DELTA danke ich für ihre Hilfsbereitschaft während der Messzeiten.

Die als Basis für die Substrate verwendeten Floatglas-Scheiben wurden freundlicherweise von der PILKINGTON HOLDING GmbH zur Verfügung gestellt.

Ganz besonders lieb möchte ich mich bei meiner Frau Nora bedanken für das unendliche Verständnis, für ihre Geduld und die moralische und tatkräftige Unterstützung während meiner Promotionszeit.