

Laterale Strukturierung und röntgenographische Untersuchung epitaktischer Metallfilme

Diplomarbeit
von
Tobias Schüllli

Hauptberichter : Prof. Dr. H. Dosch
Mitberichter : Prof. Dr. N. Karl

Max-Planck-Institut
für Metallforschung
in Stuttgart



Institut für Theoretische
und Angewandte Physik
der Universität Stuttgart



Stuttgart, den 31. Oktober 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Grundlagen der kinematischen Streutheorie	7
2.1.1	Röntgenstreuung an Volumen-Kristallen	7
2.1.2	Röntgenstreuung an kleinen imperfekten Kristallen	10
2.1.3	Röntgenstreuung an dünnen Filmen	12
2.1.4	Röntgenstreuung an einem nanostrukturierten Film	15
2.1.5	Messung der Röntgenreflektivität	17
2.2	Kohärenz	21
2.2.1	Die longitudinale Kohärenzlänge	22
2.2.2	Die transversale Kohärenzlänge	23
2.2.3	Effektive Kohärenz an der Probenoberfläche	25
2.3	Beschreibung von Phasen durch einen Ordnungsparameter	26
2.4	Das System Cu_3Au	27
2.4.1	Das Legierungssystem Cu-Au	27
2.4.2	Kristallstruktur von Cu_3Au in der geordneten und ungeordneten Phase	27
2.4.3	Strukturfaktor und Intensitätsverteilung im reziproken Raum	29
2.4.4	Der Cu_3Au -(111)-Film	32
2.4.5	Der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang im Volumen und im dünnen Film	33
2.4.6	Auswahlkriterien für das Studium von Cu_3Au -Nanostrukturen	34
3	Experimentelle Techniken	35
3.1	Filmwachstum durch Molekularstrahlepitaxie	35
3.1.1	Prinzip der Molekularstrahlepitaxie	35
3.2	Elektronenstrahllithographie	38
3.2.1	Prinzip und Funktionsweise eines Elektronenstrahllithographiesystems .	38
3.2.2	Belichtungsprozess des Fotolackes	39
3.3	Verwendete Diffraktometer	40
3.3.1	Vierkreisdiffraktometer	40
3.3.2	Sechskreisdiffraktometer	41
3.4	Scans im Winkelraum und reziproken Raum bei Röntgendiffraktion	42

3.4.1	Spekuläre Scans	42
3.4.2	Radiale Scans	44
3.4.3	In-Plane-Scans	44
3.4.4	Rocking-Scans	45
3.5	Messplätze der durchgeführten Röntgen-Streuexperimente	47
3.5.1	Die flussoptimierte Kobalt-Stehanode	47
3.5.2	Die HASYLAB Beamline C1	49
3.5.3	Die HASYLAB Beamline W1	49
3.5.4	Die ESRF Beamline ID01	50
3.6	Verwendete UHV-Kammern und Probenumgebung	51
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Herstellung von binären metallischen Nanostrukturen auf der Basis eines Selbstorganisationsprozesses	53
4.1.1	Abscheidung von Gold-Nanopartikeln auf der Probe MBE159	53
4.1.2	Charakterisierung der Goldpartikel	55
4.1.3	Herstellung einer binären Legierung in den kristallinen Gold-Nanopartikeln	58
4.1.4	Charakterisierung der hergestellten binären Legierung in den Nanopartikeln	59
4.1.5	Strukturelle Interpretation der vermessenen Legierungsreflexe	61
4.1.6	Abschließende Bewertung der Herstellung der binären Nanostrukturen auf der Basis der Selbstorganisationsmethode	62
4.2	Herstellung von dünnen Cu ₃ Au-Filmen	63
4.2.1	Epitaktisches Wachstum von Nb-(110)-Filmen auf Saphir (11 $\bar{2}$ 0)-Substraten	63
4.2.2	Wachstum von dünnen Cu ₃ Au-(111)-Filmen auf einen Nb-(110)-Buffer	66
4.2.3	Wachstumsparameter für die Cu ₃ Au-Filme	70
4.2.4	Charakterisierung der Cu ₃ Au-Filme	71
4.3	Herstellung von binären metallischen Nanostrukturen durch elektronenstrahlithographische Strukturierungs-Methoden	74
4.3.1	Auflösungsbetrachtung und Proximity-Effekt bei elektronenstrahlithographischen Methoden	74
4.3.2	Minimierung des Proximity-Effekts und Wahl des Lackes bei Cu ₃ Au . .	75
4.3.3	Schreibfeldgröße und Belichtungszeit	77
4.3.4	Der Ionenstrahl-Ätzprozess	78
4.3.5	Mikroskopische Qualität der Nanostrukturen	79

4.3.6	Cu ₃ Au-Verteilung auf der Nanostrukturierten Probe MBE161	80
4.4	Durchführung von Röntgen-Streuexperimenten an der nanostrukturierten Probe	80
4.4.1	Besonderheiten bei der Probenjustage und der Wahl der Röntgenenergie	80
4.4.2	Einfluss der periodischen Anordnung der Nanostrukturen auf die gestreute Intensitätsverteilung	82
4.4.3	Modell der partiellen Kohärenz	85
4.4.4	Messung der In-Plane Probenqualität mit variabler Kohärenzlänge . . .	91
4.4.5	Untersuchung der Phasenumwandlungstemperatur, In-Situ-Vergleich von Nanoquadern und geschlossenem Film	96
A	Grundlagen der Röntgenstreuung in Materie	101
A.1	Röntgenstreuung an Elektronen	101
A.2	Röntgenstreuung an Atomen	104

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Untersuchung metallischer binärer Nanostrukturen. Ziel war das Studium der Beeinflussung des Ordnungsverhaltens in binären Legierungen unter limitierten Dimensionen.

Zur Probenherstellung wurden zwei mögliche Wege beschritten. Im ersten wurden Gold-Nanopartikel auf der Basis einer Mizellenmethode auf einer Nb-(110)-Oberfläche abgeschieden und durch Streuung von Synchrotronstrahlung untersucht. Dabei konnte die Kristallinität der aus dem chemischen Abscheidungsprozess hervorgegangenen Gold-Nanopartikel gezeigt werden. Die kristallinen Orientierungen wiesen jedoch keine Vorzugsrichtung auf. Anschließend wurden diese Gold-Nanokristalle molekularstrahlepitaktisch mit Kupfer bedampft. Die durch Diffusion in einem Temperprozess entstandenen binären Legierungen unterschiedlicher Stöchiometrie wurden wieder röntgenographisch untersucht. Dabei konnten Braggreflexe in Pulvergeometrie vermessen werden, die den Gitterkonstanten verschiedener Cu-Au-Legierungen zugeordnet werden können. Da keine Vorzugsorientierung der binären Nanopartikel vorlag, war die Intensität der Streusignale zu gering, um Intensitäten von Überstrukturreflexen temperaturabhängig zu vermessen.

Als zweite Möglichkeit wurden dünne Cu_3Au -(111)-Filme durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt und auf ihre Kristallinität und ihren Ordnungsgrad hin untersucht. Ein geeigneter Film wurde zur elektronenstrahlolithographischen Weiterbehandlung ausgewählt. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffwissenschaften in Dresden wurde die Anwendbarkeit üblicher Photolacke bezüglich des zu strukturierenden Materials Cu_3Au optimiert und schließlich die Nanostrukturierung eines Films durchgeführt. Dabei erwies sich der in der Fertigung von Halbleiter-Nanostrukturen verbreitete Positivlack PMMA als ungeeignet, denn das hohe Rückstreuvermögen des relativ schweratomigen Materials Cu_3Au führte in Verbindung mit der in lateraler Richtung hohen Dichte der zu schreibenden Strukturen zu einem starken Proximity-Effekt. Diese Nachteile konnten bei Verwendung des Negativlackes ARN teilweise vermieden werden. Eine Optimierung der Lithographieparameter Dwell-time zu $4,5 \mu\text{s}$ und Settling-time zu 10 ms erlaubte die Strukturierung einer Fläche von $1 \times 1 \text{ mm}^2$ bei einer Strukturierungszeit von ca. 160 h. Es wurden Quader mit einer quadratischen Grundfläche von $200 \times 200 \text{ nm}^2$ geschrieben. Der Abstand der Quader betrug jeweils 400 nm . Ihre Dicke entsprach der ursprünglichen Filmdicke von 13 nm . Auf der beschriebenen Fläche entstand somit ein zweidimensionales kubisch primitives Übergitter der Gitterkonstante 400 nm bestehend aus insgesamt etwa 5,6 Millionen Quadern. In den sich anschließenden Streuexperimenten mit Synchrotronstrahlung konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität und der Ordnungsgrad erhalten geblieben waren. Die Modulation der Braggreflexe des Cu_3Au -Kristallgitters durch das Quader-Übergitter wurde untersucht, um Aufschluss über seine Periodizität auf mesoskopischer Skala zu erhalten. Zusätzlich wurde der Einfluss der Kohärenz der Messanordnung auf die Sichtbarkeit der Satellitenreflexe gezeigt. Dazu wurde eine Variation der effektiven Kohärenzlänge durch eine Änderung der Blendeneinstellungen durchgeführt. Dies war insbe-

sondere notwendig, um eine Separierung der Einflüsse von Proben- und Strahlqualität in den Messdaten zu ermöglichen. In einem hier entworfenen Modell der partiellen Kohärenz, welches an die Messdaten für verschiedene Kohärenzlängen angepasst wurde, wird zwischen diesen Effekten unterschieden. Die Messungen an den Übergitterreflexen, an die dieses Modell angepasst wurde, wurden entlang der [10]-Richtung des Quadergitters durchgeführt. Die eigentliche zweidimensionale Struktur des Übergitters zeigt sich allerdings erst für Richtungen, die von dieser oder ihrer dazu senkrechten Richtung abweichen. Bei einer Messung in der [32]-Richtung des Übergitters stellte sich zusätzlich der Einfluss der Anisotropie des Kohärenzvolumens der Synchrotronstrahlung als entscheidend bei der Interpretation der Messdaten heraus. Diese kohärenten Messungen zeigten, dass sich die Streusignale eines großen Anteils der Mosaikblöcke in den Nanoquadern inkohärent überlagerten. Dies ist ein Hinweis auf die Veränderung der Kristallstruktur an den Rändern der Nanoquader, hervorgerufen durch den physikalischen Ionen-Ätzprozess, also dem Beschuss mit Argon-Ionen.

Das Hauptziel bei der Untersuchung der nanostrukturierten Probe war jedoch die Untersuchung des Ordnungs-Unordnungs-Phasenüberganges in den Nanoquadern. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades in den Nanoquadern konnte dabei *In-Situ* mit der des dünnen Films verglichen werden. Dies war möglich, da auch nach dem lithographisch bedingten Ätzprozess ein Filmstreifen am Rand der Probe verblieb, welcher vom Probenhalter während des Ätzens abgedeckt worden war. Trotz instrumenteller Probleme bei der Messung der absoluten Temperatur konnte somit der Einfluss der Nanostrukturierung auf die Phasenübergangstemperatur im Vergleich zum dünnen Film nachgewiesen werden. Beim dünnen Film wurde das erwartete Phasenübergangsverhalten qualitativ bestätigt; die intergrierte Intensität im Überstrukturefflex, d. h. die Ordnung, begann etwa 100°C unterhalb der Phasenübergangstemperatur kontinuierlich abzunehmen. Dahingegen ergab sich eine dramatische Verringerung der Phasenübergangstemperatur in den Nanoquadern. Hier war die Intensität im Überstrukturefflex bereits mehr als 200°C unterhalb der Phasenübergangstemperatur des dünnen Films zerfallen.

1 Einleitung

Die Herstellung von Nanostrukturen aus verschiedenen Materialien, d. h. das Schneiden von individuellen Strukturen im Submikrometerbereich, ist seit mehr als einem Jahrzehnt von großem technologischen Interesse [1]. Insbesondere in der Herstellung von Massenspeichern in der Halbleiter- und Computertechnologie bedeutet jede Verkleinerung der Strukturen einen Gewinn an Speicherkapazität und Geschwindigkeit, denn eine höhere Dichte von Speicherelementen und Transistoren ist entscheidend für eine schnellere Adressierung aufgrund kürzerer Signallaufzeiten. Metallische Nanostrukturen kommen mehr und mehr im Bereich der digitalen Optiken zum Einsatz. Die Verdrahtung der einzelnen Pixel in Flüssigkristalldisplays sowie die Herstellung immer kleinerer, durchsichtiger Kondensatorplatten sind Anwendungen für nanostrukturierte dünne Metallfilme. Die thermodynamischen Eigenschaften und die Kristallinität solch kleiner Strukturen erfahren mit abnehmender Strukturgröße jedoch eine zunehmende Beeinflussung durch Oberflächen- und Grenzflächeneffekte. Die relative Anzahl der Atome in einem Nanokristall, die eine Symmetriebrechung des periodischen Coulombpotentials durch die endliche Ausdehnung des Kristalls erfahren, d. h. die Anzahl der Atome, welche sich in der Oberfläche befinden, ist dann ein signifikanter Teil der Gesamtzahl der Atome. Diese Veränderungen der Eigenschaften kondensierter Materie unter limitierten Dimensionen kann sowohl eine Beeinträchtigung in ihrer Anwendbarkeit, als auch völlig neue Möglichkeiten in der Anwendung bedeuten. Oberhalb einer kritischen Temperatur verschwinden die optischen Eigenschaften dieses Phasenübergangs und somit auch die Anwendbarkeit des Flüssigkristalls in Displays. Ein Studium der Veränderung von Eigenschaften aufgrund von Veränderungen der Systemgröße wird also weiterhin eine wichtige Rolle in der technologischen Entwicklung, aber insbesondere auch in der Grundlagenforschung, spielen.

Zum Studium von Phasenübergängen werden häufig geeignete Modellsysteme herangezogen. In dieser Arbeit soll der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang von Cu_3Au -Nanostrukturen untersucht und mit vorangegangenen Arbeiten über Voumenkristalle, Oberflächen und dünne Filme verglichen werden. Grundsätzlich gestaltet sich die Untersuchung von Effekten in Oberflächen und Nanostrukturen (häufig als sogenannte Quantendots bezeichnet) mit Röntgenstreuungsmethoden als schwierig, da die Zahl der streuenden Atome gering ist. Durch die heute verfügbaren hochbrillianten Synchrotronstrahlungsquellen lassen sich jedoch auch Streueperimente an Nanostrukturen durchführen, die eine präzise Analyse deren atomarer Eigenschaften ermöglichen. Durch die hohe Kohärenz dieser Strahlungsquellen können (periodische) Anordnungen von Nanostrukturen auf einer mesoskopischen Skala untersucht werden; dies führt zu einer charakteristischen Intensitätsverteilung im reziproken Raum. Die gemessenen Streuintensitäten erfahren ausserdem eine Beeinflussung durch das Kohärenzvolumen des Strahls. Daher können lateral geordnete Nanostrukturen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, auch andererseits zur Charakterisierung des Kohärenzvolumens der Synchrotronstrahlung herangezogen werden.

„On peut ranger les hommes en hommes de droite et en hommes de gauche, en bossus et non bossus, en fascistes et en démocrates, et ces distinctions sont inattaquables. Mais la vérité, vous le savez, c'est ce qui simplifie le monde et non ce qui crée le chaos. La vérité, c'est le langage qui dégage l'universel.“

Antoine de Saint-Exupéry, „Terre des hommes“, (1939).

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der kinematischen Streutheorie

Im folgenden Kapitel soll eine Übersicht über die mathematische Beschreibung der Röntgenstreuung, wie sie in dieser Arbeit benötigt wird, gegeben werden. Der Streuung an kristallinen Materialien liegt selbstverständlich diejenige an Elektronen und Atomen zugrunde. Für eine Betrachtung der Streuung an Elektronen und Atomen sei auf den Anhang verwiesen.

2.1.1 Röntgenstreuung an Volumen-Kristallen

Volumen-Kristalle sind in jeder Raumrichtung unendlich ausgedehnte periodische Strukturen, in denen die Atomabstände typischerweise in der Größenordnung der Röntgenwellenlänge liegen. Aus praktischen Gründen wird bei der Beschreibung der Streusignale ein sogenanntes reziprokes Gitter verwendet, dessen Definition und Nützlichkeit hier noch einmal kurz gezeigt werden soll. Zunächst zum Begriff des Kristallgitters:

Ein Kristallgitter besitzt eine den gesamten Raum ausfüllende, in allen drei Dimensionen translationssymmetrische Struktur. Man kann sich diese aus Parallelepipeden aufgebaut denken, welche durch drei primitive Translationen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 ineinander überführt werden können. Das bedeutet, dass jeder Punkt dieses Gitters durch eine Translation der Form

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

erreicht werden kann. Für viele Darstellungen physikalischer Sachverhalte verwendet man jedoch das reziproke Gitter. Seine primitiven Translationen \vec{b}_i sind über das direkte Gitter wie folgt definiert:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (2.2)$$

Dies ist unter Verwendung des Kroneckersymbols δ_{ik} gleichbedeutend mit

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = 2\pi \delta_{ik}.$$

Dementsprechend lässt sich auch jeder Verbindungsvektor \vec{G} innerhalb des reziproken Gitters durch Kombinationen der Form

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.3)$$

darstellen, wobei h , k und l die Millerschen Indices sind.

Insbesondere bei der Beschreibung periodischer Raumstrukturen erweist sich diese Definition

des reziproken Gitters als sehr hilfreich. Dies soll anhand einer kurzen Betrachtung der Laue'schen Gleichungen, welche man häufig als eine Grundlage der Röntgenbeugung bezeichnet, gezeigt werden. Man betrachte zunächst die Streuung an einer eindimensionalen Kette von Atomen mit dem Gittervektor \vec{a}_1 :

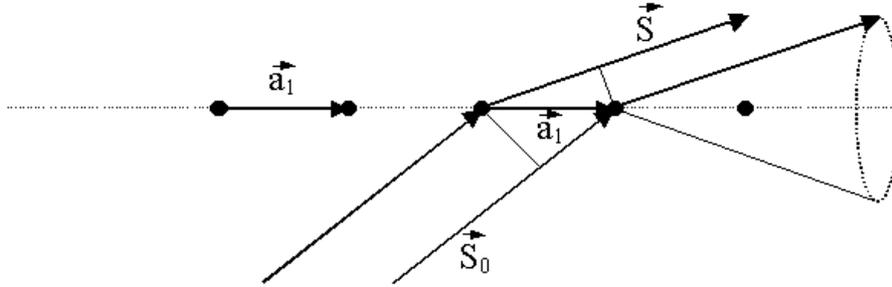


Abbildung 2.1: Schematische Streuanordnung an einem eindimensionalen atomaren Gitter mit dem Gittervektor \vec{a}_1 als primitiver Translation.

Konstruktive Interferenz tritt in dieser Streuanordnung auf, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist, also wenn die folgende Lauegleichung erfüllt ist:

$$\vec{a}_1 (\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda. \quad (2.4)$$

Dabei sind \vec{S} und \vec{S}_0 Richtungseinheitsvektoren von einfallender und gebeugter Welle. Man beobachtet folglich konstruktive Interferenz auf einem Kegelmantel um die Achse in Richtung von \vec{a}_1 , wie bereits in Abbildung 2.1 angedeutet. Betrachtet man nun zusätzlich eine zweite Raumrichtung, so erhält man eine zweite Lauegleichung:

$$\vec{a}_2 (\vec{S} - \vec{S}_0) = k\lambda \quad (2.5)$$

Beide führen ihrerseits zu konstruktiver Interferenz auf Kegelmänteln. Ihr gemeinsamer Schnitt ist in Abbildung 2.2 gezeigt und liefert zwei diskrete Richtungen, für die die Beugungsbedingung erfüllt ist.

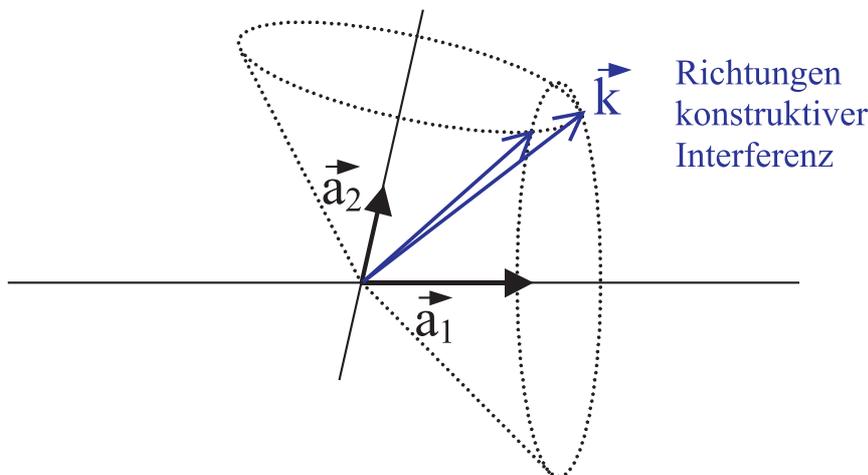


Abbildung 2.2: Richtungen der gestreuten Intensität im Falle eines zweidimensionalen atomaren Gitters

Bei Berücksichtigung der dritten Raumrichtung durch die dritte Lauegleichung

$$\vec{a}_3 (\vec{S} - \vec{S}_0) = l\lambda \quad (2.6)$$

wird klar, dass dieser Kegelmantel nicht notwendigerweise eine der obigen Schnittgeraden enthalten muss. Bei vorgegebener Wellenlänge λ tritt Interferenz also nicht für beliebige Einfallrichtungen auf. Mit Hilfe der obigen Definition des reziproken Gitters lassen sich jedoch die drei Lauegleichungen zusammenfassen: Die Gleichungen (2.4)-(2.6) werden jeweils mit \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 multipliziert und es ergibt sich

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{G}.$$

Mit der Definition des Wellenzahlvektors

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S} \quad (2.7)$$

erhält man die Bragg-Bedingung

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}. \quad (2.8)$$

Dabei wird \vec{q} als Impulsübertrags- oder Streuvektor bezeichnet. Im Teilchenbild ist \vec{k} der Impuls des Photons. Gleichung (2.8) kann also als Auswahlregel für die Änderung des Wellenvektors bei elastischer Streuung gelten. Graphisch ist diese Gleichung in der Ewaldkonstruktion dargestellt: Der Wellenvektor der einfallenden Welle \vec{k}_0 zeige auf einen Punkt des reziproken Gitters. Da bei elastischer Streuung $k = k_0$ ist, muss der Wellenvektor der gestreuten Welle auf einer Kugel mit Radius k_0 liegen (Symbole ohne Vektorpfeil bezeichnen den Betrag des Vektors). Schneidet diese sogenannte Ewaldkugel weitere reziproke Gitterpunkte, so ist die Gleichung (2.8) erfüllt und man beobachtet in dieser Richtung eine δ -Funktionsartige Intensitätsverteilung (Reflex). Graphisch ist dies in Abbildung 2.3 gezeigt.

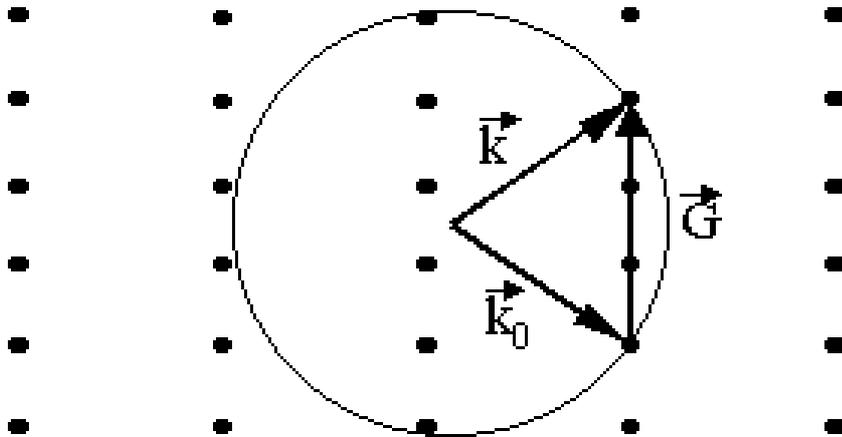


Abbildung 2.3: Richtung der gestreuten Intensität in der Ewaldkonstruktion

2.1.2 Röntgenstreuung an kleinen imperfekten Kristallen

Die kinematische Betrachtungsweise der Röntgen-Streuung an Kristallen ist nur dann exakt gültig, falls keine Mehrfachstreuung von Photonen auftritt. Im Wellenbild bedeutet dies, dass nur die einfallende ebene Welle gestreut wird und die bereits gestreuten Anteile nicht mehr mit Ladungen wechselwirken. Grundlegend für die Anwendbarkeit der kinematischen Streutheorie ist deshalb die Streuung an imperfekten Kristallen. Die perfekt einkristallinen Bereiche (Mosaikblöcke) innerhalb solcher Kristalle sind dann so klein, dass eine Mehrfachstreuung von Photonen vernachlässigt werden kann. Insbesondere bleibt dann bei der kinematischen Betrachtung eine Schwächung des Primärstrahls durch die elastische Streuung unberücksichtigt. Da in der vorliegenden Arbeit strukturierte dünne Filme behandelt werden, sind außerdem Absorptionseffekte vernachlässigbar klein.

Zunächst soll die Streuung an einem kleinen Einkristall betrachtet werden: Die Ausdehnung des Einkristalls sei klein gegenüber den Entfernungen Quelle-Probe und Probe-Detektor, so dass in guter Näherung mit einer ebenen Welle gerechnet werden kann. In Anlehnung an das Streuproblem für Elektronen und Atome, welches zu den Gleichungen (A.18) und (A.21) führt (siehe Anhang), kann das im Anhang vorgestellte Streuverhalten durch Aufsummieren über alle Atome eines Kristalls erweitert werden. Für die Streuamplitude folgt dann aus (A.18) und (A.21) sowie der Definition für \vec{q} aus (2.7) und (2.8) im Falle eines tetragonalen (oder im Spezialfall kubischen) Kristallblocks mit Kantenlängen $N_x a_x$, $N_y a_y$ und $N_z a_z$:

$$E_{Krist.}(\vec{q}) = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} \sum_{j_x=0}^{N_x-1} \sum_{j_y=0}^{N_y-1} \sum_{j_z=0}^{N_z-1} \sum_{m=1}^M f_m(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_m} e^{i(j_x a_x q_x + j_y a_y q_y + j_z a_z q_z)} \quad (2.9)$$

Wobei die a_i die Basislängen und die $N_i a_i$ die Kantenlängen des Blocks durch Multiplikation mit der Anzahl der Elementarzellen repräsentieren. $f_m(\vec{q})$ steht dabei für den Atomformfaktor aus Gleichung (A.21). Im zweiten Exponentialterm wird der Streuvektor \vec{q} (mit den Komponenten q_i) mit dem Ortsvektor einer Elementarzelle \vec{a} (mit den Komponenten a_i) multipliziert. \vec{r}_m beschreibt die Lage des Atoms m in der Elementarzelle. Aufgrund der näherungsweisen Kugelsymmetrie der Atomformfaktoren (diese Näherung ist insbesondere bei den in dieser Arbeit untersuchten Metallen sehr gut erfüllt), lässt sich die innere Summe zum sogenannten *Strukturfaktor* für die Elementarzelle zusammenfassen:

$$F(\vec{q}) = \sum_{m=1}^M f_m(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_m}. \quad (2.10)$$

Hierbei hängen die Atomformfaktoren immer noch vom Betrag des Streuvektors \vec{q} ab. Die Wahl des Summierungsbeginns bei $j_i=0$ bis $N_i - 1$ erlaubt eine analytische Zusammenfassung der Summen zu geometrischen Reihen in der Form

$$\sum_{j_x=0}^{N_x-1} e^{i a_x q_x j_x} = \frac{e^{i a_x q_x N_x} - 1}{e^{i a_x q_x} - 1}. \quad (2.11)$$

Als physikalische Messgröße ist nur die Intensität $I \propto EE^*$ zugänglich, d. h. das Absolutquadrat von Gleichung (2.11) ist wesentlich; man erhält:

$$I = I_0 F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} a_x N_x\right)}{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} a_x\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{q_y}{2} a_y N_y\right)}{\sin^2\left(\frac{q_y}{2} a_y\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{q_z}{2} a_z N_z\right)}{\sin^2\left(\frac{q_z}{2} a_z\right)}. \quad (2.12)$$

Hierbei wurden die Vorfaktoren zu I_0 zusammengefasst. Für jede Raumrichtung enthält Gleichung (2.12) einen Term der Form

$$I \propto \frac{\sin^2\left(\frac{q}{2} a N\right)}{\sin^2\left(\frac{q}{2} a\right)}. \quad (2.13)$$

Dies ist die aus der Optik bekannte Interferenzfunktion eines Gitters mit N Spalten im Abstand a [2]. Wie sich durch Betrachtung des Nenners erkennen lässt, weißt sie an den Stellen $\frac{q}{2}a = 0, \pi, 2\pi \dots$ scharfe Maxima auf, analog den Hauptmaxima des optischen Gitters. Für $N = 10$ und $a = 1$ ist die normierte Intensität aus Gleichung (2.13) in Abbildung 2.4 in beliebigen Längeneinheiten aufgetragen. Für ein Kristallgitter der Gitterkonstante $a_x = 1 \text{ \AA}$ wäre q der Betrag des Streuvektors in x-Richtung, also q_x , und die Hauptmaxima an den Stellen $2\pi, 4\pi, 6\pi \dots \text{\AA}^{-1}$ wären die Braggreflexe (100), (200), (300), \dots

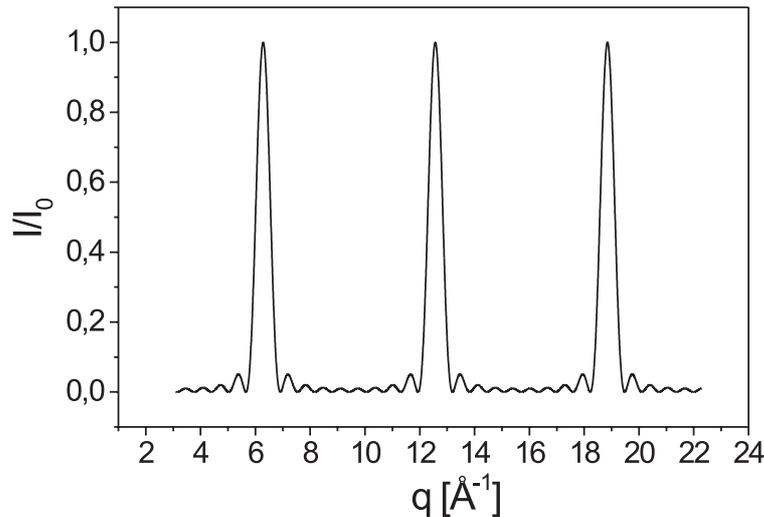


Abbildung 2.4: Die normierte Interferenzfunktion $\frac{\sin^2\left(\frac{q}{2} a N\right)}{\sin^2\left(\frac{q}{2} a\right)}$ für $N=10$ und $a=1 \text{ \AA}$. Erkennbar sind die Hauptmaxima an den Stellen $q = 2\pi, 4\pi, 6\pi \text{ \AA}^{-1}$.

Die Nebenmaxima werden im Verhältnis zu den Hauptmaxima mit steigendem N kleiner und rücken näher zusammen. Im Falle der Streuung von einem imperfekten Volumenkristall werden deshalb diese Nebenmaxima jedoch nicht beobachtet: In einem sogenannten ideal imperfekten Volumenkristall sind die einzelnen einkristallinen Blöcke gegeneinander verkippt [3]. Dies ist schematisch in Abbildung 2.5 angedeutet. Diese Eigenschaft bezeichnet man als

Mosaizität. Nun werden in der Realität die Nebenmaxima ihre Lage und Höhe mit N aufgrund einer Größenverteilung der Mosaikblöcke variieren [2]. Dies führt durch Überlagerung zu einem glatten Anstieg des Hauptmaximums, also des Bragg-Peaks. Das bedeutet, dass für jeden Mosaikblock die Streuintensität aus einer kohärenten Summe gemäß Gleichung (2.13) resultiert. Die Blöcke ihrerseits werden dann inkohärent überlagert, d. h. ihre Intensitäten werden addiert. Im allgemeinen werden die einzelnen Mosaikblöcke jedoch keine Quaderform besitzen. Damit entfällt für einen Volumenkristall die Wohldefiniertheit von N in Gleichung (2.13) und die Nebenmaxima wären selbst für einzelne Blöcke schon geglättet. Die Existenz der scharfen Hauptmaxima ist davon jedoch nicht betroffen. Deren **Lage** im q -Raum ist von **N unabhängig** und nur durch die (mittlere) Gitterkonstante a des Kristalls bestimmt, die ja für jeden Mosaikblock gleich ist. Die **Halbwertsbreite** der Hauptmaxima ist jedoch stark von **N abhängig**. Dies verdeutlicht noch einmal den schon in Gleichung (A.18) erkennbaren Zusammenhang zwischen der Elektronendichte im Realraum und dem reziproken Gitter im q - oder reziproken Raum durch Fouriertransformation: Scharfe Signale im q -Raum bedingen lange Periodizitäten im Realraum. Die Breite eines Bragg-Peaks birgt also Information über die Partikel- oder Mosaikblockgröße oder über Kristallqualitäten, wie z. B. die räumliche Konstanz der Gitterabstände, die durch Verzerrungen gestört sein kann. Im letzteren Fall spricht man von *Verzerrungsverbreiterung*.

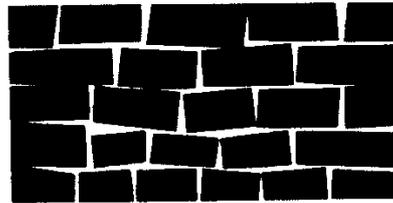


Abbildung 2.5: Darstellung eines ideal imperfekten Kristalls (aus [3]).

2.1.3 Röntgenstreuung an dünnen Filmen

Als Sonderfall eines ideal imperfekten Kristalls kann ein dünner kristalliner Film angesehen werden, welcher in Richtung seiner Oberflächennormalen jeweils nur aus einem Mosaikblock besteht. (Es soll dabei nicht ausgeschlossen werden, dass es auch perfekte Kristallfilme geben kann.) Auch er kann eine Mosaizität aufweisen, besitzt jedoch eine Dicke, die geringer ist als die durchschnittliche Mosaikblockgröße. Die Richtung der Filmnormalen zeichnet sich deshalb als Streurichtung besonders aus. Meist wird sie als z -Richtung indiziert. Gewöhnliche Bezeichnungen für Messungen der Streuintensität sind “Out-of-Plane-Richtung“ oder “ q_{\perp} “. Da x - und y -Richtungen sogenannte “In-Plane-Richtungen“ sind, werden Messungen entlang dieser Richtungen häufig als “ q_{\parallel} “-Scans bezeichnet (siehe Kapitel 3.4). Die Form der Bragg-Peaks im reziproken Raum unterscheidet sich beim dünnen Film in der q_{\perp} Richtung essentiell vom imperfekten Volumenkristall (siehe voriges Kapitel). Eine schematische Darstellung eines sol-

chen dünnen Films ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Die in dieser Arbeit behandelten Cu_3Au -Filme erfüllen weitgehend diese Vorstellung.

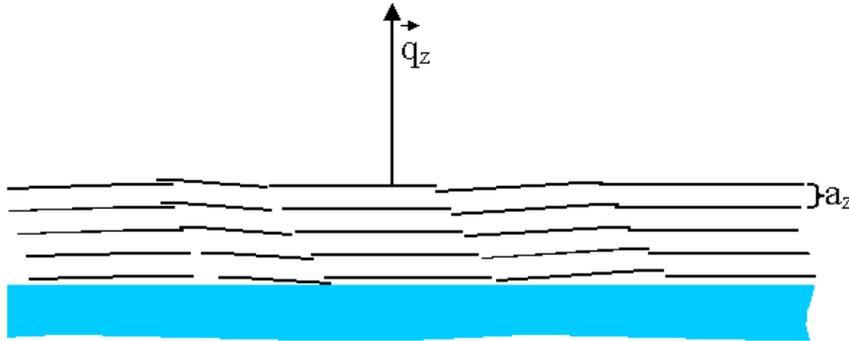


Abbildung 2.6: Ein dünner Film, hier dargestellt als Sonderfall eines ideal imperfekten Kristalls. In dieser Ansicht ist eine Verkipfung der Netzebenennormalen um die Oberflächennormale dargestellt (Out-of-Plane Mosaizität). Die einzelnen Mosaikblöcke können auch in der Filmebene leicht gegeneinander verkippt sein (In-Plane-Mosaizität).

Beim dünnen Film liegt nun der Sonderfall vor, dass in z -Richtung der Kristall und somit auch seine Mosaikblöcke relativ ebene, parallele Begrenzungsflächen (Oberfläche und Grenzfläche zum Substrat, bzw. Buffer) besitzen, d.h. die Nebenmaxima aus Gleichung (2.13) sind für einen solchen Mosaikblock beobachtbar, wenn die Dicke des Films der Größe der Mosaikblöcke entspricht. Des Weiteren besitzen die Mosaikblöcke in z -Richtung nur eine geringe Größenverteilung, d.h. die Anzahl der Netzebenen N , die in Gleichung (2.13) die Anzahl der Spalte repräsentiert, ist für einen dünnen Film relativ scharf definiert. N_z in Gleichung (2.12) ist also für annähernd **jeden** Mosaikblock gleich. Selbst bei inkohärenter Überlagerung der Streusignale der einzelnen Mosaikblöcke bleiben diese Nebenmaxima sichtbar und werden als *Laueoszillationen* bezeichnet. Abbildung 2.7 zeigt diese Laueoszillationen aus Gleichung (2.13) als Ausschnittvergrößerung von Abbildung 2.4 in logarithmischer Auftragung.

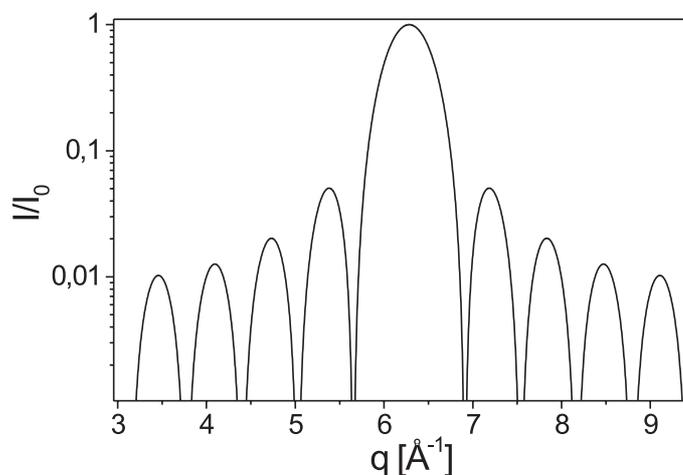


Abbildung 2.7: Laueoszillationen eines dünnen Films nach Gleichung (2.13) in logarithmischer Auftragung der Ordinate.

Ihr Abstand im reziproken Raum entspricht der Schichtdicke, wie sich wiederum mit Hilfe der klassischen Optik zeigen lässt: Der Abstand der Nebenmaxima ist abhängig von der Anzahl der Spalte sowie dem Spaltabstand. Ist also aus der Lage des Hauptmaximums der Netzebenenabstand, also der Abstand der Streuquellen, bestimmt, so lässt sich aus dem Abstand der Nebenmaxima die Anzahl der streuenden Netzebenen in z -Richtung ermitteln, woraus sich wiederum die Schichtdicke ergibt.

In q_{\parallel} -Richtung besitzt ein solcher Film keine besondere Auszeichnung gegenüber einem ideal imperfekten Volumenkristall. Sind die Laueoszillationen aufgrund schlechter Oberflächen- oder Grenzflächenqualität nicht mehr existent, so lässt sich die Filmdicke, oder gegebenenfalls die Größe der Mosaikblöcke in z -Richtung aus der Halbwertsbreite des zentralen Maximums abschätzen. Hierbei hilft die Betrachtung des fourieranalytischen Zusammenhangs zwischen der Periodizität der Elektronendichte und der Breite des Streusignals (vergleiche: Länge eines Wellenzuges bezogen auf die Linienbreite in Kapitel 2.2):

$$\Delta q \cdot \Delta z \cong 2\pi \quad (2.14)$$

wobei Δz die Größe des einkristallinen Bereichs bedeutet und Δq die Halbwertsbreite des Streusignals im reziproken Raum. Mit der Definition des Streuvektors in Gleichung (A.19) kann man dies im Winkelraum ausdrücken. Dabei ist θ der Anstellwinkel der Probe gegen den Primärstrahl und 2θ der Streuwinkel zwischen Primärstrahl und Detektionsrichtung. Für einen gekoppelten θ - 2θ -Scan im Verhältnis 1:2 (siehe Kapitel 3.4) bei einer verwendeten Wellenlänge λ folgt dann für Δq :

$$\Delta q = \frac{4\pi \cos \theta}{\lambda} \Delta \theta. \quad (2.15)$$

Damit ergibt sich für Δz

$$\Delta z = \frac{2\pi}{\Delta q} = \frac{\lambda}{2\Delta \theta \cos \theta} \quad (2.16)$$

wobei $\Delta \theta$ und θ über $\frac{\Delta(2\theta)}{2}$ bzw. $\frac{2\theta}{2}$ festgelegt sind (Winkelangaben im Bogenmaß). Eine geometrische Herleitung von Gleichung (2.16) findet sich in [3]. Aus diesen Betrachtungen lässt sich nun qualitativ die Intensitätsverteilung im reziproken Raum für einen dünnen Film wie in Abbildung 2.6 darstellen:

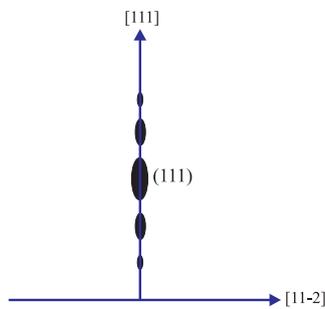


Abbildung 2.8: Schematische Intensitätsverteilung im reziproken Raum eines dünnen Cu_3Au - (111) -Films in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene. In q_z -Richtung sind schematisch Laueoszillationen eingezeichnet.

Man erwartet Laueoszillationen in der q_z -Richtung sowie eine der Mosaikblockgröße entsprechende Breite der Reflexe in den q_{\parallel} -Richtungen. Bei den hier zu behandelnden Cu_3Au -Filmen war diese In-Plane Mosaikblockgröße jeweils um einen Faktor 2-3 größer als die Filmdicke [4]. In Abbildung 2.8 ist die Intensitätsverteilung am Cu_3Au -(111)-Reflex für einen Cu_3Au -(111)-Film in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene des reziproken Raumes dargestellt.

2.1.4 Röntgenstreuung an einem nanostrukturierten Film

Die Besonderheiten der Intensitätsverteilung im reziproken Raum für den oben beschriebenen Fall eines *dünnen Films* ergaben sich in q_z -Richtung. Im Falle eines *lateral nanostrukturierten dünnen Films* sind jedoch die beiden unabhängigen In-Plane-Richtungen im allgemeinen nicht mehr gleichberechtigt. Im Folgenden soll der Einfluss eines Gitters von Quadern auf die Intensitätsverteilung betrachtet werden, die aus einem dünnen Film herausgeschnitten wurden. Es treten dabei zunächst zwei für das Streuverhalten wesentliche neue Größen auf:

- Die **Kantenlänge L** der Quader.
- Der **Abstand D** zwischen zwei benachbarten Quadern, der in x - und y -Richtung gleich sein soll.

Diese Struktur ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

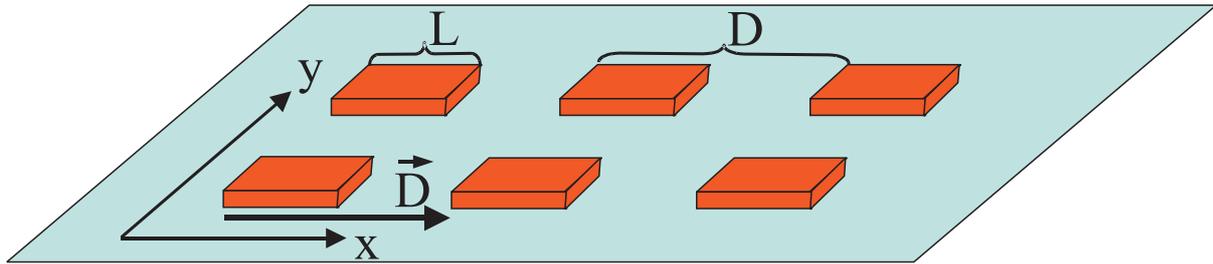


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines nanostrukturierten Cu_3Au -Films. L ist die Kantenlänge der quadratischen Quader, ihr Abstand beträgt D .

Unterschreitet die Größe L nun deutlich die Mosaikblockgröße des epitaktischen Films, so wird eine große Anzahl der Quader die Eigenschaft eines perfekt einkristallinen Quaders aufweisen, obgleich die Kristallgitter der verschiedenen Quader etwas gegeneinander verkippt sein können. Die Streuamplitude eines solchen Quaders wäre dann wie in Gleichung (2.9) hergeleitet. Zusätzlich muss über alle Quader in x - und y -Richtung aufsummiert werden. Für eine einfallende ebene Welle, die an zwei benachbarten Quadern gestreut wird, bedeutet dies einen Phasenunterschied, der durch den Faktor $e^{i\vec{q}\vec{D}}$ ausgedrückt wird. \vec{D} zeigt dabei von einem Quader zum benachbarten, wobei sich der erste im Ursprung befindet. Führt man für die Quader einen Laufindex s_x in x - und s_y in y -Richtung ein, so erhält man für ein Feld aus Quadern unter Verwendung von Gleichung (2.9) eine Streuamplitude der Form

$$E(\vec{q}) = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} \sum_{s_x=0}^{S_x-1} \sum_{s_y=0}^{S_y-1} e^{i(s_x D q_x + s_y D q_y)} \sum_{j_x=0}^{N_x-1} \sum_{j_y=0}^{N_y-1} \sum_{j_z=0}^{N_z-1} F(\vec{q}) e^{i(j_x a_x q_x + j_y a_y q_y + j_z a_z q_z)}. \quad (2.17)$$

Auch hier können alle Summen als geometrische Reihen geschrieben werden und es ergibt sich für die Intensitätsverteilung analog zu Gleichung (2.12):

$$I = I_0 F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} D S_x\right)}{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} D\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{q_y}{2} D S_y\right)}{\sin^2\left(\frac{q_y}{2} D\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} a_x N_x\right)}{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} a_x\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{q_y}{2} a_y N_y\right)}{\sin^2\left(\frac{q_y}{2} a_y\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{q_z}{2} a_z N_z\right)}{\sin^2\left(\frac{q_z}{2} a_z\right)}. \quad (2.18)$$

Man erhält also fünf verschiedene oszillierende Terme, wovon der letzte die Schichtdickenoszillationen eines dünnen Films beschreibt, wie bereits in Abbildung 2.7 veranschaulicht. Die ersten zwei oszillierenden Terme beschreiben die Interferenzfunktion für ein zweidimensionales optisches Gitter der Gitterkonstante D , hier also des zweidimensionalen Quaderübergitters. Der dritte Term beschreibt Laueoszillationen in x-Richtung der Form

$$I \propto \frac{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} a_x N_x\right)}{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} a_x\right)}. \quad (2.19)$$

Das Gleiche gilt für den vierten Term in y-Richtung. Dies sind Oszillationen, wie sie bereits am dünnen Film in z-Richtung diskutiert worden sind. Um im Bild der klassischen Optik zu bleiben, kann ihnen jedoch auch die Rolle der Fraunhoferschen Beugung am Einzelspalt der Spaltbreite L zugeordnet werden, die als Einhüllende die Interferenzfunktion des optischen Gitters moduliert. Für ihre Intensitätsverteilung gilt in x-Richtung [2]:

$$I \propto \frac{\sin^2\left(\frac{q_x}{2} L\right)}{\left(\frac{q_x}{2} L\right)^2} \quad (2.20)$$

Die Analogie des Beugungsmusters zu dem von Gleichung (2.19) ergibt sich durch folgende Betrachtung: Die Lage der Hauptmaxima von Gleichung (2.19), also der Position der Bragg-Peaks, wird durch die Nullstellen des Nenners bestimmt. Der schneller oszillierende Zähler bestimmt die Nebenmaxima, also die Laueoszillationen. Da die Länge eines Quaders, z. B. in x-Richtung, L beträgt und somit $L = a_x N_x$ gilt, sind die durch die Gleichungen (2.19) und (2.20) beschriebenen Oszillationen in der Nähe der Bragg-Peaks gleich. Für große q_x -Werte, also in diesem Fall für Bragg-Peaks mit nicht verschwindendem In-Plane-Impulsübertrag, muß jedoch eine genauere Betrachtung von Gleichung (2.20) erfolgen: In der klassischen Optik tritt das Fraunhofersche Beugungsbild um das zentrale Maximum der Quelle auf. Diese Quelle ist in unserem Fall die Braggreflexion und nicht etwa der Primärstrahl. q_x in Gleichung (2.20) ist also nicht als absoluter Wert von q_x zu betrachten, sondern als q_x -Wert relativ zum Wert $q_{x_{Bragg}}$ des Bragg-Peaks einzusetzen:

$$I_F \propto \frac{\sin^2\left(\frac{q_x - q_{x_{Bragg}}}{2} L\right)}{\left(\frac{q_x - q_{x_{Bragg}}}{2} L\right)^2} \quad (2.21)$$

Um wieder auf Gleichung (2.18) zurückzukommen, kann die gestreute Intensitätsverteilung I solcher quaderförmigen Nanostrukturen geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
I &= \text{Gitterbeugungsfunktion}(L, D) * F(\vec{q}) * \text{Filmlaueoszillationen} \\
&= \text{Interferenzfunktion}(D) * \text{Fraunhoferfunktion}(L) * F(\vec{q}) * \text{Filmlaueoszillationen}.
\end{aligned}
\tag{2.22}$$

Für ein Gitter mit $L = 1000 \text{ \AA}$ und $D = 4000 \text{ \AA}$ und einer Mosaikblockgröße wesentlich größer als 1000 \AA ist diese Intensitätsverteilung um einen Bragg-Peak in x-Richtung in Abbildung 2.10 gezeigt.

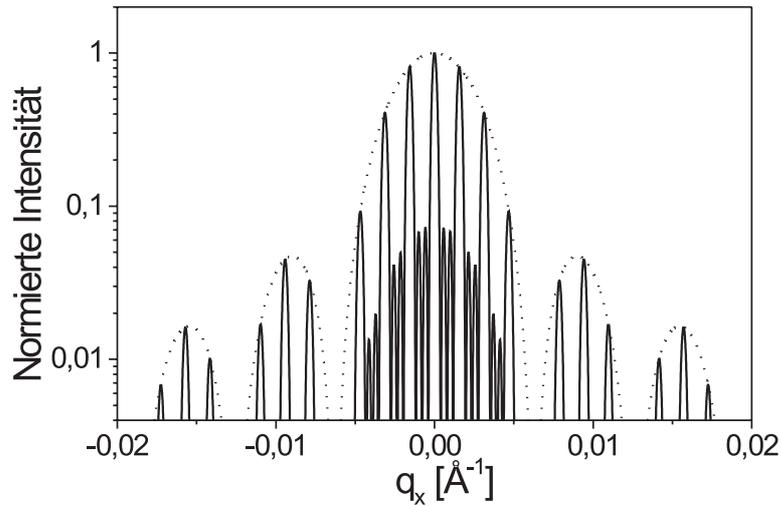


Abbildung 2.10: Berechnete Intensitätsverteilung eines q_x -Scans an einen Bragg-Peak von perfekt kristallinen quaderförmigen Nanostrukturen der Größe $L=1000 \text{ \AA}$ und des Abstandes $D=4000 \text{ \AA}$ gemäß Gleichung (2.22). Die gestrichelte Einhüllende deutet die In-Plane-Laueoszillationen bzw. die Fraunhofersche Spaltbeugungsfunktion eines individuellen Quaders an.

Für perfekte Halbleiterkristalle, in deren Oberfläche lithographisch sogenannte Quantendrähte geschrieben wurden, ist die Bedingung für die Mosaikblockgröße gut erfüllt. Es kann deshalb eine Intensitätsverteilung im reziproken Raum, wie sie in Abbildung 2.10 gezeigt ist, beobachtet werden [5].

Die Intensitätsverteilung der Cu_3Au -Nanoquader wird ausführlich in Kapitel 4.4 diskutiert werden.

2.1.5 Messung der Röntgenreflektivität

Ein weiteres wichtiges Werkzeug in der Charakterisierung von Filmen und Oberflächen ist die Röntgen-Reflektivität. Der fundamentale Unterschied zu den bisher besprochenen Methoden liegt darin, daß die Kristallinität der Struktur nicht notwendigerweise in die Theorie eingeht. Wesentlich für die Beschreibung des Reflexionsverhaltens ist vielmehr die *Elektronendichte*. Die mathematische Behandlung dieser Vorgänge erfolgt somit nach der klassischen Optik in

einem kontinuierlichen Bild der Materie. Man setzt dabei die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes \vec{E} und des magnetischen Feldes \vec{H} in Form einer linear polarisierten, ebenen, monochromatischen Welle an, gemäß

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{x}} e^{i\omega t}. \quad (2.23)$$

\vec{E}_0 gibt dabei die Polarisationsrichtung an. Mit der Frequenz ω ändert sich das in den Ladungswolken der Atome induzierte elektrische Dipolmoment. Die Ladungen, also im Fall der hochfrequenten Röntgenstrahlen die Elektronen, werden periodisch aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt und führen erzwungene Schwingungen durch. Die antreibende Kraft oszilliert mit ω und man erhält die Bewegungsgleichung für einen getriebenen, gedämpften Oszillator $m\omega_0$:

$$m \ddot{\vec{r}} + m\rho \dot{\vec{r}} + m\omega_0^2 \vec{r} = \vec{F} = e\vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.24)$$

Dabei ist ρ der Dämpfungskoeffizient, m die Elektronenmasse und e die Elementarladung. \vec{r} beschreibt die Auslenkung aus der Ruhelage. Für die stationäre Lösung, nach Abklingen der Eigenschwingung, setzt man eine oszillierende Bewegung mit der Frequenz ω an und erhält nach kurzer Rechnung die Drudesche Formel für den komplexen Brechungsindex n^i [6]:

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} = \frac{e^2}{3\varepsilon_0 m} \sum_i \frac{N_i}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\rho\omega} \quad (2.25)$$

N_i ist die Elektronendichte für die jeweilige Eigenfrequenz ω_i . ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante. Für die Behandlung von Röntgenstrahlen in Metallen ist n^i (um den Betrag $10^{-7} - 10^{-5}$) kleiner als eins [7]; es lässt sich deshalb in Gleichung (2.25) auf beiden Seiten näherungsweise eine 3 im Nenner streichen. Der komplexe Brechungsindex lässt sich dann schreiben als

$$n^i = 1 - \delta + i\beta. \quad (2.26)$$

Dabei beschreibt δ die Dispersion, während der Imaginärteil β den Absorptionskoeffizienten darstellt [6][8][9]:

$$\delta = \frac{\lambda^2 N_a r_e}{2\pi} \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j + f_j^i) \quad (2.27)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 N_a r_e}{2\pi} \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} f_j^a. \quad (2.28)$$

N_a ist die Avogadrozahl, $r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2}$ der klassische Elektronenradius und λ die Röntgenwellenlänge. Die A_j bezeichnen die Massenzahlen der Atome j , ρ_j ihre makroskopische Massendichte. In Z_j als Ordnungszahl geht die Gesamtzahl der Elektronen eines Atoms der Sorte j ein. Bewegt sich die Energie der Röntgenstrahlen in der Nähe einer Anregungskante, so sind

für Z_j die Dispersions- und Absorptionskorrekturen f' und f'' des Atomformfaktors (siehe Anhang) erforderlich.

Mit der Einführung der komplexen Brechzahl lässt sich nun das Problem der Brechung und Reflexion an einer Grenzfläche behandeln. Über die Maxwell-Gleichungen für Materie lassen sich Stetigkeitsbedingungen für \vec{E} und \vec{B} an Grenzflächen herleiten [2]. Aufgrund der Flächenladungsdichte als Quellen des elektrischen Feldes kann nur die Komponente senkrecht zur Grenzfläche eine Diskontinuität aufweisen, während die parallele Komponente stetig verläuft. Für die reflektierte und transmittierte Intensität ergeben sich die Fresnelschen Koeffizienten für den relativen Betrag des Feldstärkevektors von Licht, das von einem Medium mit Brechungsindex n_1 in ein Medium mit Brechungsindex n_2 übergeht. Es ergibt sich ein Reflexionskoeffizient von [8]:

$$R_F = \frac{\sin \alpha_i - n_2 \sin \alpha_t}{\sin \alpha_i + n_2 \sin \alpha_t} \quad (2.29)$$

und ein Transmissionskoeffizient von:

$$T_F = \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + n_2 \sin \alpha_t}. \quad (2.30)$$

In Abbildung 2.11 ist die geometrische Bedeutung von α_i und α_t gezeigt.

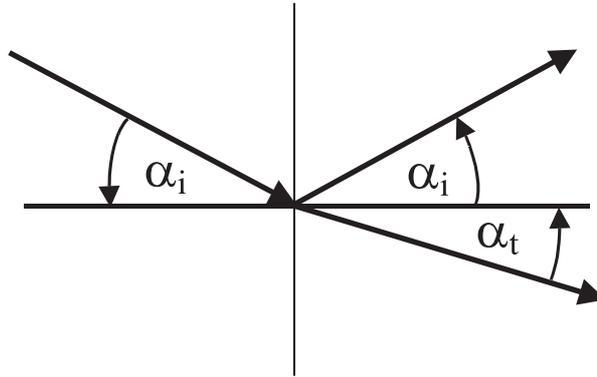


Abbildung 2.11: Zur Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlen. Man beachte das hier $\alpha_i > \alpha_t$ ist. (Beim Übergang in ein optisch dünneres Medium wird der Strahl vom Lot weg gebrochen.)

Dabei bezeichnet α_i (α_t) den Winkel zwischen einfallender (transmittierter) Welle und der Grenzfläche zwischen beiden Medien, wobei sich bei festem Einfallswinkel α_i der Winkel der gebrochenen oder transmittierten Welle α_t aus dem Snellnius'schen Brechungsgesetz ergibt:

$$n_1 \cos \alpha_i = n_2 \cos \alpha_t. \quad (2.31)$$

Ist n im EinfallsmEDIUM gleich 1 für Luft oder Vakuum, so existiert abhängig von n_2 ein α_i , für welches sich für α_t keine reelle Lösung mehr findet. Es tritt daher ab einem bestimmten sogenannten kritischen Einfallswinkel Totalreflexion auf. Dieser kritische Einfallswinkel lässt sich berechnen, indem man $\cos \alpha_t = 1$ fordert und $\cos \alpha_i \cong 1 - \frac{\alpha_i^2}{2}$ setzt. Man erhält

$$\alpha_c \cong \sqrt{2\delta}. \quad (2.32)$$

Folgt nun auf diese erste Grenzfläche eine planparallele zweite, wie es bei einem Film der Fall ist, so wird auch an dieser Grenzfläche teilweise Reflexion und Transmission des Röntgenstrahls auftreten. Zwischen den an beiden Grenzflächen reflektierten Strahlen tritt ein Gangunterschied auf. Abhängig von Einfallswinkel, Schichtdicke und Brechungsindex kann dies zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führen. Die geometrische Situation ohne Berücksichtigung von Mehrfachreflexion zwischen beiden Grenzflächen ist in Abbildung 2.12 dargestellt.

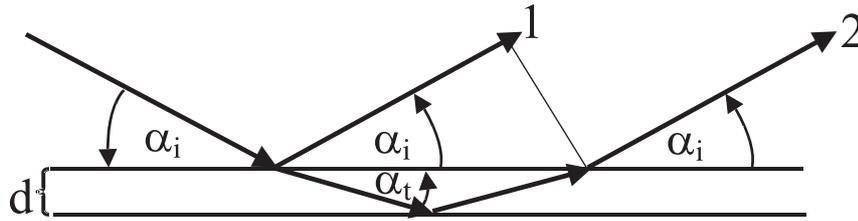


Abbildung 2.12: Interferenz durch Reflexion an zwei planparallelen Grenzflächen. Man beachte wieder, dass $\alpha_i > \alpha_t$.

Zur Berechnung des Phasenunterschieds zwischen den Strahlen 1 und 2 in Abbildung 2.12 entwickelt man die Kosinus Funktion wie bei der Herleitung von Gleichung (2.32) und vernachlässigt im Brechungsgesetz (2.31) Terme höherer Ordnung in α_i , α_t , und δ [10]:

$$1 - \frac{\alpha_i^2}{2} = (1 - \delta) \left(1 - \frac{\alpha_t^2}{2} \right) \cong 1 - \delta - \frac{\alpha_t^2}{2}.$$

Das Brechungsgesetz kann dann geschrieben werden als

$$\alpha_t = \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta}. \quad (2.33)$$

Bei der Berechnung des Gangunterschiedes muss nun noch bedacht werden, dass der optische Weg vom Brechungsindex abhängt, d.h. die im Material zurückgelegte Strecke ist mit $\frac{\cos \alpha_i}{\cos \alpha_t}$ (siehe Gleichung (2.31)) zu multiplizieren. Mit einer Linearisierung der trigonometrischen Funktionen lässt sich dann die Phasendifferenz wie folgt umformen:

$$\Delta = \frac{2d}{\sin \alpha_t} \frac{\cos \alpha_i}{\cos \alpha_t} - \frac{2d}{\sin \alpha_t} \cos \alpha_i \cos \alpha_t = 2d \cos \alpha_i \frac{1 - \cos^2 \alpha_t}{\cos \alpha_t \sin \alpha_t} \cong 2d \alpha_t.$$

Unter Verwendung von Gleichung (2.33) erhält man [10]

$$\Delta = 2d \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta} \quad (2.34)$$

Somit lässt sich die vom Kristallgitter unabhängige Schichtdicke in einem α_i - $2\alpha_i$ -Scan im Verhältnis 1:2 (siehe Kapitel 3.4) bestimmen. Es treten bei epitaktischen Metallfilmen auf Saphirsubstraten (o. Ä.) Maxima auf, wenn $\Delta = \frac{2m+1}{2}\lambda$, da zusätzlich ein Phasensprung bei

der Reflexion Metall/Substrat auftritt; Ursache Hierfür ist, dass es sich um eine Reflexion am “festen Ende“ handelt. Aufgrund der geringeren Elektronendichte im Substrat findet in diesem Fall die Reflexion am optisch dichteren Medium statt. m bezeichnet die Ordnung des Maximums. In der bereits eingeführten Schreibweise im q -Raum ergibt sich mit den Gleichungen (A.19) und (2.32) als Bedingung für ein Maximum [10]:

$$q_{max} = \sqrt{\left(\left(m + \frac{1}{2}\right) q_d\right)^2 + q_c^2}, \quad (2.35)$$

wobei $q_c = \frac{4\pi \sin \alpha_c}{\lambda}$ der Impulsübertrag am kritischen Winkel ist und $q_d = \frac{2\pi}{d}$ die Filmdicke im reziproken Raum darstellt.

Somit lassen sich Schichtdicken aus den Oszillationen, die in einer Reflektivitätskurve auftreten, sehr genau bestimmen. Des Weiteren lassen sich Rauigkeiten an Oberflächen und Grenzflächen aus dem genauen Intensitätsverlauf der Reflektivitätskurven ermitteln. Die Angabe eines quantitativen Wertes für die Rauigkeit kann jedoch vom angepassten Rauigkeitsmodell abhängen. Hinzu kommt, dass sich die reflektierte Intensität in einem System mit mehreren Grenzflächen rekursiv aus Mehrfachreflexionen innerhalb einer Schicht zusammensetzt. Zusätzlich hat eine Erhöhung der Rauigkeit an der ersten Grenzfläche eine Verminderung der hier reflektierten Intensität zur Folge, was andererseits die transmittierte und somit die auf die zweite Grenzschicht treffende Intensität erhöht. Ein Modell, welches zur Beschreibung geringer Rauigkeiten im Bereich weniger Atomlagen dient, berücksichtigt nur eine (z. B. Gauss-förmige) Ausschmierung der Grenzflächen und damit der Änderung der Elektronendichte [11]. Eine Diskussion verschiedener Rauigkeitsmodelle und ihrer Gültigkeit findet sich in [12] und [13].

2.2 Kohärenz

Bei dem bisher betrachteten Bild der Röntgenstreuung wurde stets von einer ideal monochromatischen, ebenen Welle ausgegangen. In der Realität liegt allerdings, abhängig von den verwendeten Röntgenquellen und Optiken, eine spektrale Verteilung der Breite $\Delta\lambda$ vor. Dies führt zu einem Außeinanderlaufen der Phasen eines Wellenpakets mit Elementarwellen unterschiedlicher Frequenzen. Außerdem besitzt der Strahl eine Divergenz $\Delta\alpha$. Eine Folge davon ist eine Krümmung der Wellenfronten.

Dadurch kann die Annahme von der Existenz einer monochromatischen, ebenen Welle nicht mehr über beliebig große Abschnitte der Wellenfront als gültig vorausgesetzt werden. Man muss vielmehr durch eine mathematische Betrachtung dieses modifizierten Bildes der Welle quantifizieren, innerhalb welcher Ausdehnungen sowohl in Ausbreitungsrichtung des Strahls als auch in beiden Richtungen senkrecht dazu, alle Teilwellen als nahezu phasengleich angesehen werden können. Innerhalb dieser Ausdehnungen, welche man als die *Kohärenzlängen* bezeichnet, ist eine kohärente Überlagerung der gestreuten Wellenanteile durch kohärente Addition der Amplituden, wie es in der bisherigen Behandlung geschah, möglich.

2.2.1 Die longitudinale Kohärenzlänge

Wie bereits erwähnt, ist die *longitudinale* oder *zeitliche* Beschränkung der Kohärenz durch die spektrale Breite der Röntgenwellen gegeben. Zwei Wellen unterschiedlicher Wellenlänge, die zu einem Zeitpunkt phasengleich sind, laufen als Funktion der Zeit auseinander. Nach einer bestimmten Laufstrecke oder Laufzeit überlagern sie sich nicht mehr konstruktiv. Betrachtet man ein Wellenpaket der Breite $\Delta\lambda$ um die Wellenlänge λ , so lässt sich leicht ausrechnen, dass nach einer Laufstrecke von $l = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$ ein Maximum des linken Randes des Spektrums auf ein Minimum des rechten Randes fällt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.13 durch zwei Sinuswellen mit den Wellenlängen $\lambda - \frac{\Delta\lambda}{2}$ und $\lambda + \frac{\Delta\lambda}{2}$ und deren Summe gezeigt.

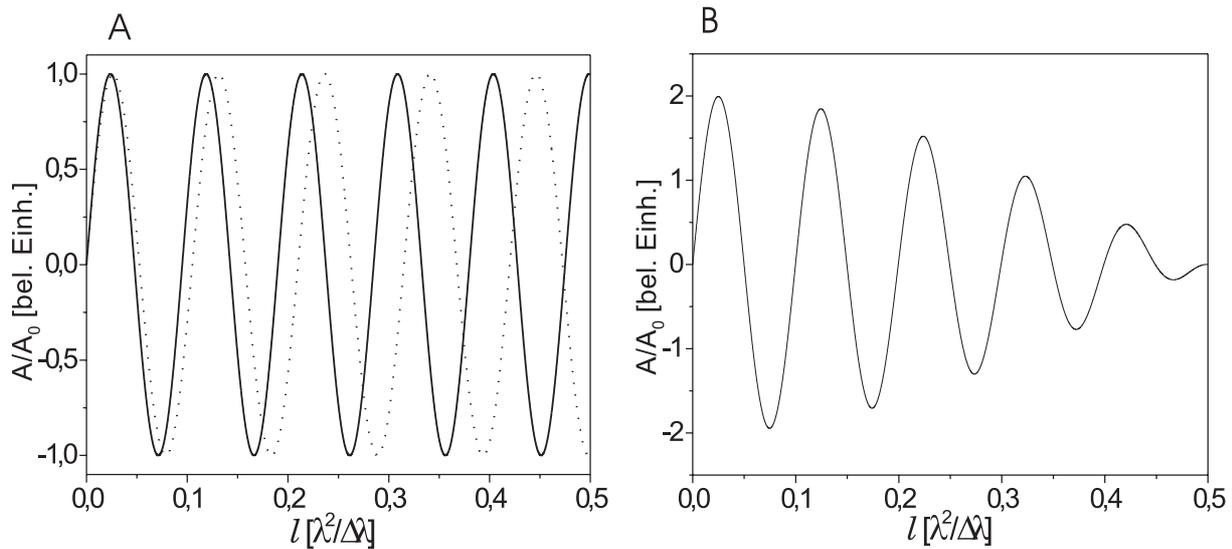


Abbildung 2.13: A: Zwei Sinuswellen mit den Wellenlängen $\lambda - \frac{\Delta\lambda}{2}$ und $\lambda + \frac{\Delta\lambda}{2}$. B: Ihre dargestellte Summe zeigt, dass nach einer zurückgelegten Strecke $l = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$ ihre Überlagerung destruktiv ist.

In einem Spektrum von Wellen mit einer Verteilungsbreite $\Delta\lambda$ wird nun eine gewichtete Verteilung der unterschiedlichen Wellenlängen vorliegen und nicht, wie in Abbildung 2.13, zwei scharf definierte Wellenlängen. Bei einer Überlagerung all dieser Anteile des Spektrums muss nun jede vorkommende Wellenlänge durch die Verteilungsfunktion des Spektrums gewichtet werden. So muss z. B. die entsprechende spektrale Breite (Darwinbreite) des Monochromators mit der entsprechenden Verteilungsfunktion gewichtet werden. Wie man sich leicht überzeugen kann, ist diese gewichtete Summation die Fouriertransformierte der spektralen Verteilung [14][15]. In Abbildung 2.14 sind als Beispiele die Fouriertransformierten zweier Linienformen, einer Lorentz- und einer Gaußkurve, dargestellt. Diese sollen nur Beispielcharakter besitzen. Die tatsächliche Linienform eines Monochromators auf der Basis eines perfekten Kristalls nimmt eine kompliziertere Gestalt an, und kann nur im Rahmen einer dynamischen Betrachtung der Streutheorie berechnet werden [13][16]. Für beide Formen des Wellenpakets zeigt sich ein Zerfall der konstruktiven Überlagerung mit der zurückgelegten Strecke l . An der Stelle

$l = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$ ist ihre Überlagerung zwar noch nicht destruktiv, wie im Falle von Abbildung 2.13, aber diese Größe kann als Abschätzung für den Zerfall der konstruktiven Interferenz auf einen Anteil der Größenordnung 25-50 %, je nach Linienform, angesehen werden. Deshalb wird die Länge

$$l_{0_{long}} = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \quad (2.36)$$

als *longitudinale* oder *zeitliche Kohärenzlänge* bezeichnet [13][17][18].

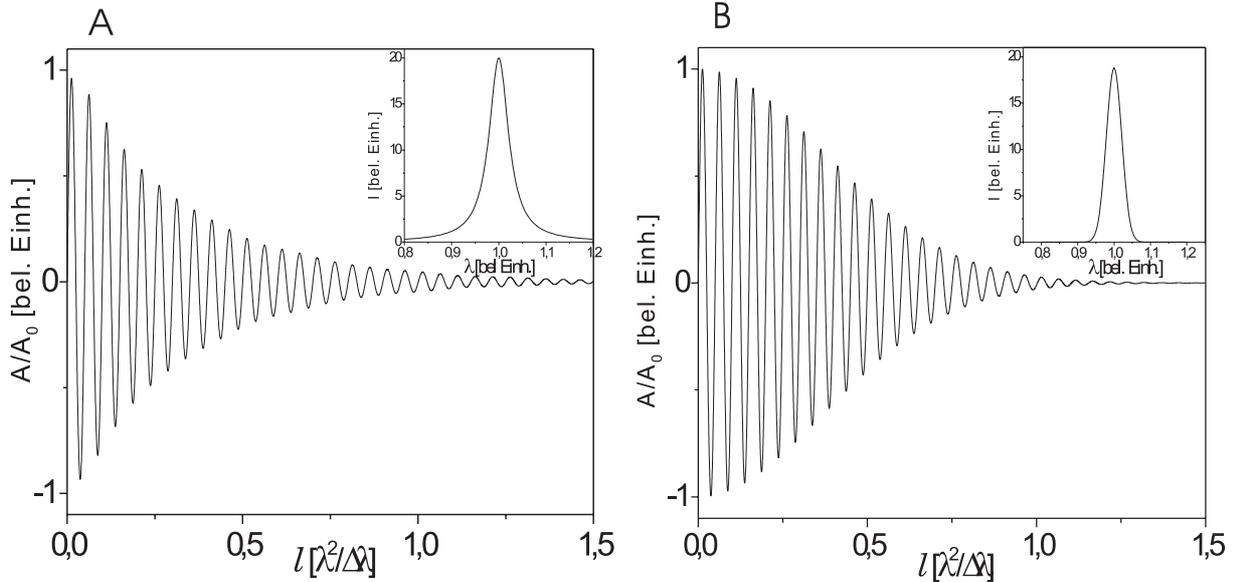


Abbildung 2.14: Die Fouriertransformierte von Lorentz- (A) und Gaussförmigem (B) Spektrum. Die konstruktive Interferenz zerfällt mit der zurückgelegten Strecke l . Die longitudinale Kohärenzlänge $l_{0_{long}} = \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$ kann als Zerfallslänge der konstruktiven Interferenz angesehen werden.

Diese Überlegungen zur zeitlichen Kohärenz rechtfertigen auch eine Veranschaulichung der longitudinalen Kohärenzlänge als die mittlere Länge eines Wellenzuges [19].

2.2.2 Die transversale Kohärenzlänge

Zur Abschätzung der transversalen Kohärenzlänge genügt eine geometrische Betrachtung: Im Falle einer durch die Strahldivergenz $\Delta\alpha$ hervorgerufenen Krümmung der Wellenfront liegt orthogonal zur Ausbreitungsrichtung nicht mehr überall Phasengleichheit vor. Um nun eine *transversale Kohärenzlänge* analog der longitudinalen zu definieren, geht man wie folgt vor: Man betrachte eine Momentaufnahme der sich ausbreitenden Welle. An einem Punkt der Wellenfront befinde sich die Welle in einem Maximum. Bewegt man sich nun senkrecht zur Ausbreitungsrichtung in diesem Punkt, so “fällt“ man von diesem Maximum herunter, da die

Wellenfront eine Krümmung aufweist. Um zu quantifizieren, wie lange die Aussage “man befinde sich in der Nähe eines Maximums der Welle“ ihre Gültigkeit behält, definiert man diesen Bereich als den Bereich der positiven Elongation. Dieser Bereich erstreckt sich also jeweils um $\frac{\lambda}{4}$ links und rechts von einem Maximum. Daraus kann nun die so definierte *transversale Kohärenzlänge* berechnet werden. Man betrachte hierzu die Skizze in Abbildung 2.15. Ein von der Quelle Q ausgehender divergenter Strahl treffe für seine mittlere Ausbreitungsrichtung senkrecht im Punkt A auf eine Probe. Die Strecke l orthogonal zur Ausbreitungsrichtung sei gerade so lang, dass die auftreffenden Strahlen S_0 und S_1 (man beachte dass es sich hierbei um Streckenlängen handelt, und nicht etwa um Einheitsvektoren wie in Gleichung 2.4) einen Gangunterschied von $\frac{\lambda}{4}$ aufweisen. In diesem Fall ist dann l gleich der transversalen Kohärenzlänge. Es gilt dann:

$$l^2 = (S_1^2 - S_0^2) = (S_1 + S_0)(S_1 - S_0),$$

woraus für kleine Divergenzen $\Delta\alpha$ folgt:

$$l \approx \frac{2S_0}{l} \frac{\lambda}{4} \approx \frac{\lambda}{\frac{\Delta\alpha}{2} 2} = \frac{\lambda}{\Delta\alpha}.$$

Also beträgt die *transversale Kohärenzlänge* [13]

$$l_{0\text{trans}} = \frac{\lambda}{\Delta\alpha}. \quad (2.37)$$

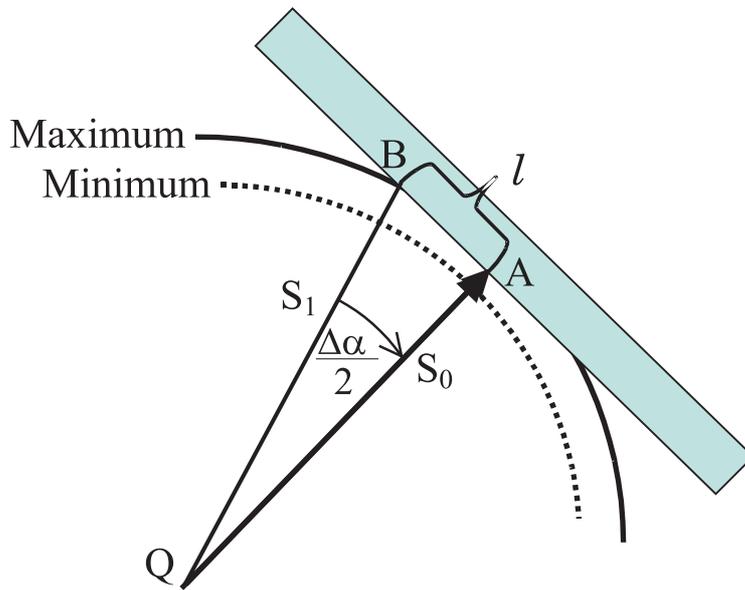


Abbildung 2.15: Zur Herleitung der transversalen Kohärenzlänge: Aus der Strahldivergenz $\Delta\alpha$ ergibt sich zwischen den Strahlen S_1 und S_0 ein Gangunterschied von $\frac{\lambda}{4}$. Die Punkte A und B werden deshalb gerade noch als Punkte mit “gleicher“ Phase angesehen. Ihre Entfernung wird dann als transversale Kohärenzlänge definiert.

Im Falle der transversalen Kohärenz muss (meistens) noch zwischen *horizontaler* und *vertikaler* Kohärenz unterschieden werden, da die Strahldivergenz, insbesondere für Synchrotronstrahlungsquellen, für diese beiden Richtungen unterschiedlich sein kann. So tritt für die zur

Speicherringebene senkrechte Richtung bei Ablenkmagneten nur die intrinsische Divergenz der relativistischen Abstrahlcharakteristik, gefaltet mit der der optischen Komponenten, auf. In der Ringebene hingegen nimmt die Strahldivergenz in der Regel höhere Werte an, und ist beim Ablenkmagneten durch Kollimations- und Fokussierungselemente zu beschränken. Bei hohen Anforderungen an die Kohärenz des Strahls ist diese Anisotropie des Kohärenzvolumens bei der Wahl der Messgeometrie zu berücksichtigen [20][17][21]. Liegt bereits eine nur sehr geringe Strahldivergenz vor, wie im Falle von Synchrotronstrahlungsquellen, so bewirken außer den verwendeten Optiken auch Beamline-Komponenten wie z.B. Kapton- oder Berylliumfenster eine Verringerung der Kohärenzlänge: Ihre stets mikroskopisch rauen Oberflächen bewirken durch ihre inhomogene Materialbeschaffenheit eine Brechung und somit eine Erhöhung der Strahldivergenz [22][17].

2.2.3 Effektive Kohärenz an der Probenoberfläche

Zu den vorangegangenen Betrachtungen über die Kohärenzeigenschaften des Röntgenlichts ist noch hinzuzufügen, dass die kohärent angeleuchteten Bereiche der Probe von der Projektion der oben angegebenen Kohärenzlängen auf die Probenoberfläche abhängen. Im Falle eines gewählten Anstellwinkels α_i der Probe zum Primärstrahl ergeben sich die Projektionslängen auf der Probenoberfläche für die effektive longitudinale Kohärenzlänge [13]:

$$l_{eff_{long}} = \frac{l_{0_{long}}}{\cos \alpha_i}, \quad (2.38)$$

und für die effektive transversale Kohärenzlänge [13]:

$$l_{eff_{trans}} = \frac{l_{0_{trans}}}{\sin \alpha_i}. \quad (2.39)$$

Nun wurde bisher nur die Kohärenz der einfallenden Welle und die Kohärenz am Ort der Probe durch die einfallende Welle betrachtet. Aufgrund des Reziprozitätstheorems der Optik (Umkehrbarkeit des Lichtweges) lassen sich jedoch den obigen Betrachtungen vollkommen äquivalente für die gestreute Welle anstellen. Die Divergenz $\Delta\alpha$ resultiert in diesem Fall aus den Kollimationsstrecken und Blenden zwischen Probe und Detektor. Für die totale Kohärenzlänge an der Probenoberfläche ist also über diese Beiträge, d. h. der longitudinalen und der transversalen Kohärenzlängen, zu summieren. Dabei wird der Index i für die einfallende Welle und der Index f für die gestreute Welle verwendet. Man erhält dann für die totale Kohärenzlänge an der Probenoberfläche [13]:

$$l_{total} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{\Delta\alpha_i \sin \alpha_i} + \frac{1}{\Delta\alpha_f \sin \alpha_f} \right) + \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \left(\frac{1}{\cos \alpha_i} + \frac{1}{\cos \alpha_f} \right). \quad (2.40)$$

Streng genommen gilt Gleichung (2.40) jedoch nur für perfekte Kristallreflexe. Bei imperfekten Kristallen besitzt der reflektierte Strahl (auch bei perfekt parallelem Primärstrahl) stets eine gewisse Divergenz. Sie resultiert aus der endlich ausgedehnten periodischen Struktur der

Kristalle, die aufgrund der in Kapitel 2.1.2 behandelten Zusammenhänge eine resultierende Breite des reflektierten Signals im Winkelraum zur Folge hat. Diese Divergenz des reflektierten Strahls bestimmt die transversale Kohärenzlänge. Zu ihr muss bei der Verwendung von Detektorblenden dann die durch die von diesen Blenden bestimmte Divergenz berücksichtigt werden. Die resultierende transversale Kohärenzlänge ist dann das arithmetische Mittel aus den Kohärenzlängen, die aus den Divergenzen von einfallendem und reflektiertem Strahl berechenbar sind. Dies ist insbesondere bei den Nanostrukturen aus imperfekten Kristallen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, zu beachten. Für eine exakte Beschreibung der Kohärenz einer Messanordnung sei auf den theoretischen Ansatz der partiellen Kohärenz von *Sinha et al.* [23] verwiesen.

2.3 Beschreibung von Phasen durch einen Ordnungsparameter

Zur Unterscheidung der verschiedenen Phasen eines thermodynamischen Systems können sowohl makroskopische Eigenschaften, wie z. B. Massendichte oder elektrischer Widerstand, als auch mikroskopische Eigenschaften, wie die geordnete Besetzung eines Kristallgitters dienen. Zur quantitativen Beschreibung eines Überganges zwischen zwei Phasen wird bei Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen ein Ordnungsparameter eingeführt. Er ist so definiert, dass er in der geordneten Phase zwischen Null und eins ist und in der ungeordneten Phase verschwindet. Eine Beschreibung des temperaturabhängigen Ordnungsparameters an einem Phasenübergang erlaubt damit eine quantitative Beschreibung der Ordnungseigenschaften an einem Phasenübergang anhand von nur einer (z.T. mehrkomponentigen) Variablen, nämlich dem Ordnungsparameter. Für eine Klassifikation von Phasenübergängen sei auf die Arbeiten [24], [25] verwiesen.

2.4 Das System Cu_3Au

2.4.1 Das Legierungssystem Cu-Au

Die Metalle Kupfer und Gold kristallisieren beide in der für Edelmetalle typischen fcc-Struktur. Die Gitterparameter für einen Volumenkristall betragen $a_{\text{Au}} = 4.08 \text{ \AA}$ und $a_{\text{Cu}} = 3.61 \text{ \AA}$ [27]. Die Schmelztemperaturen für Kupfer und Gold liegen mit $T_{\text{Cu}} = 1083^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Au}} = 1063^\circ\text{C}$ eng beieinander. Ebenso verhalten sich die Schmelzwärmen und Sublimationsenergien [28][29]. Diese und weitere thermodynamische Ähnlichkeiten [29] sind Gründe für eine homogene Mischbarkeit von $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ -Legierungen [28]. Das Phasendiagramm dieses binären Systems ist für Volumenkristalle in Abbildung 2.16 gezeigt.

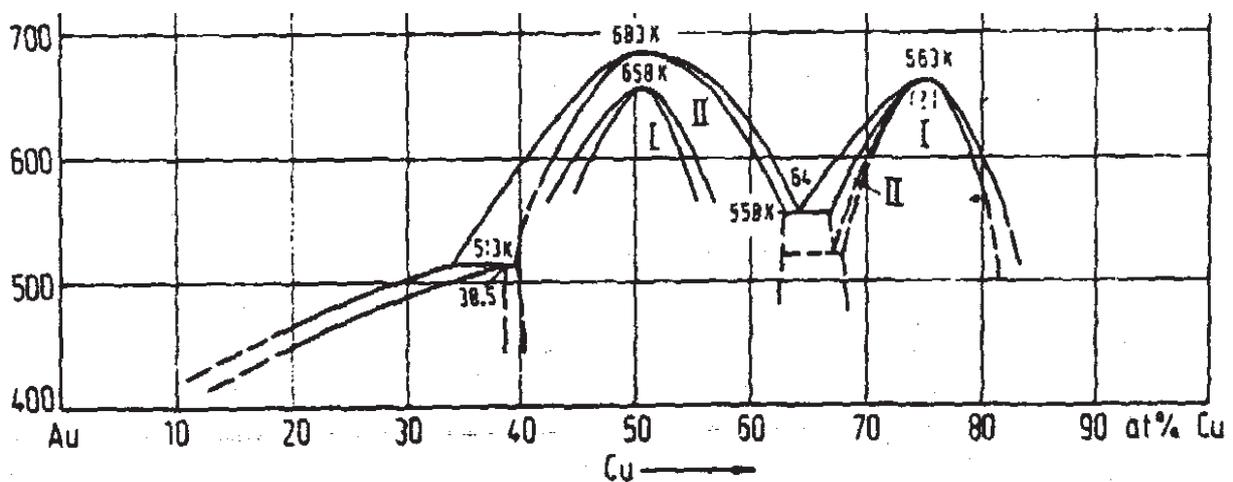


Abbildung 2.16: Ausschnitt aus dem Volumen-Phasendiagramm des binären Legierungssystems Cu-Au [31]. Die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur für die verschiedenen Stöchiometrien erfolgte durch Röntgenstreuung bzw. durch Messung des elektrischen Widerstandes.

Die Kristallstrukturen bestimmter Kompositionen (z. B. CuAu , Cu_3Au , Au_3Cu) bilden langreichweitig geordnete Strukturen unterhalb der entsprechenden Phasenübergangstemperatur. Oberhalb dieser Temperatur wird nur eine kurzreichweitige Ordnung gefunden [30]. Die Phasenübergangstemperatur der Stöchiometrie CuAu ist für Volumenkristalle bei 683 K und die der Stöchiometrie Cu_3Au bei 663 K. Die Mischbarkeit und das chemisch inerte Verhalten der edlen Metalle Kupfer und Gold zeichnen dieses klassische System zum Studium von Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen besonders aus.

2.4.2 Kristallstruktur von Cu_3Au in der geordneten und ungeordneten Phase

In der *ungeordneten Phase* bildet Cu_3Au eine fcc-Struktur aus, deren Gitterplätze mit Kupfer- oder Goldatomen besetzt sind. Die experimentell bestimmte kubische Gitterkonstante beträgt

für Volumenkristalle $a_{Cu_3Au} = 3,743 \text{ \AA}$ [41]. Dies bedeutet eine leichte positive Abweichung um ca. 0,4 % vom Vegardschen Gesetz, welches

$$a_{Cu_3Au} = \frac{3}{4}a_{Cu} + \frac{1}{4}a_{Au} = 0,75 * 3,61\text{\AA} + 0,25 * 4,08\text{\AA} = 3,728\text{\AA} \quad (2.41)$$

liefert. Theoretische Arbeiten zu strukturellen Eigenschaften von Cu-Au Legierungen liefern ebenfalls positive Abweichungen von Gleichung (2.41) für Cu_3Au -Volumenkristalle [42].

In der *geordneten Phase* besetzen die Kupferatome die Flächenplätze und die Goldatome die Eckplätze der obigen fcc-Gitterzelle. Durch die Unterscheidbarkeit der zwei Atomsorten liegt nun keine fcc Struktur mehr vor, sondern eine kubisch primitive (sc-) Struktur mit vieratomiger Basis. Von diesen vier sich durchdringenden sc-Gittern ist im Falle idealer Stöchiometrie und Ordnung ein Untergitter mit Goldatomen und drei Untergitter mit Kupferatomen besetzt. Diese Struktur der geordneten Phase bezeichnet man als *L1₂-Struktur*. In Abbildung 2.17 A ist die Kristallstruktur von Cu_3Au in der geordneten Phase und in Abbildung 2.17 B in der ungeordneten Phase gezeigt.

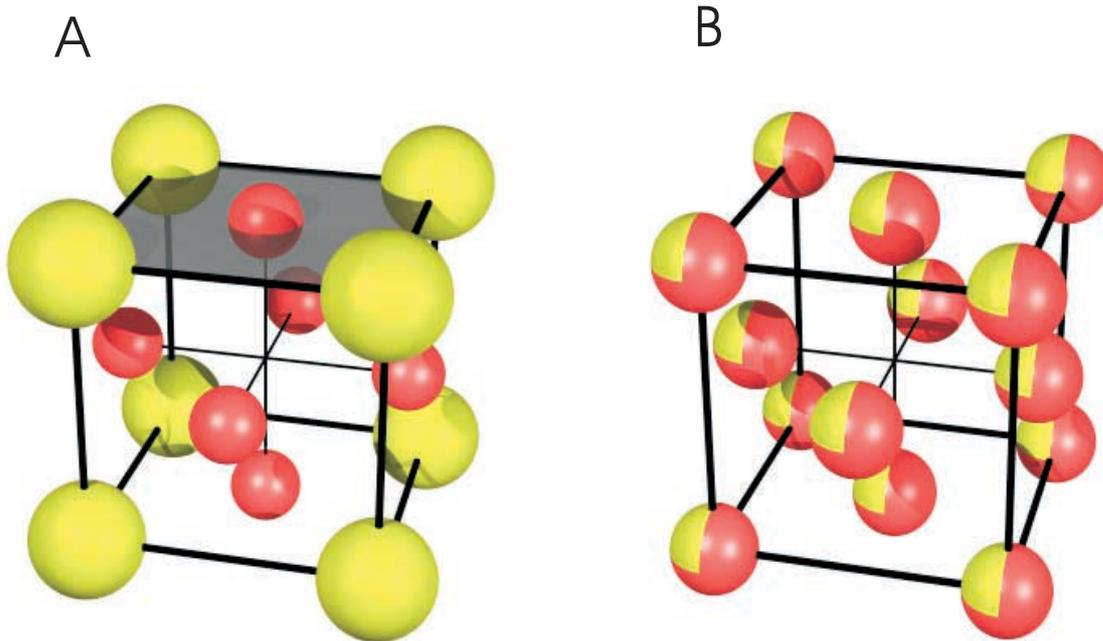


Abbildung 2.17: A: *L1₂-Struktur* der geordneten Cu_3Au -Phase. Die an den Ecken der Elementarzelle befindlichen Goldatome sind durch große (gelbe) Kugeln gekennzeichnet. Die Kupferatome sind als kleine (rote) Kugeln auf den Flächenmitten dargestellt. B: *fcc-Struktur* der ungeordneten Cu_3Au -Phase.

Wie aus Abbildung 2.17 ersichtlich, ist aufgrund der höheren Symmetrie des ungeordneten Zustandes eine vierfache Entartung des Ordnungszustandes gegeben. Es ist physikalisch irrelevant, welches der vier Untergitter mit Goldatomen besetzt wird. Bei einem Phasenübergang

vom ungeordneten in den geordneten Zustand wird die Ordnung i. d. R. an mehreren voneinander unabhängigen Orten einsetzen. Welches der vier Untergitter dann jeweils mit Goldatomen besetzt wird, ist zufällig. Dies führt zur Ausbildung von Domänen, zwischen denen Antiphasengrenzen existieren. Eine Antiphasengrenze besteht in der Cu_3Au -Stöchiometrie meist aus einer Netzebene, welche ausschließlich mit Kupferatomen besetzt ist. Man unterscheidet dann zwischen zwei unterschiedlichen Typen von Antiphasengrenzen: In einer Form ändert sich die Zahl der gleichnamigen Nachbarn gegenüber der Zahl der ungleichnamigen Nachbarn für die Atome der Antiphasengrenze nicht, wie in Abbildung 2.18 parallel zur z -Richtung gezeigt. Die x - und y -Achse in Abbildung 2.18 sind die Normalen zu Antiphasengrenzen, bei denen die Zahl der gleichnamigen nächsten Nachbarn erhöht ist. Diese Variante ist energetisch ungünstiger als die erste und somit unwahrscheinlicher [3][43].

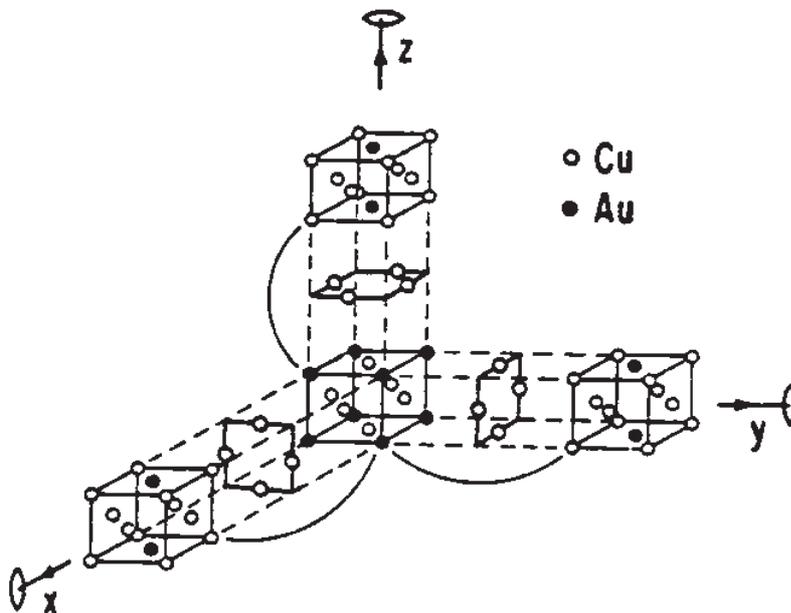


Abbildung 2.18: Verschiedene Möglichkeiten für die Ausbildung von Antiphasengrenzen in Cu_3Au [43]. Die Antiphasengrenzen bestehen aus einer nur mit Kupferatomen besetzten Netzebene. In z -Richtung ist die energetisch günstige und somit wahrscheinlichste Variante gezeigt, in der sich die Zahl der gleichnamigen und ungleichnamigen nächsten Nachbarn nicht ändert. In x - und y -Richtung besteht eine erhöhte Cu-Cu-Nachbarschaft.

2.4.3 Strukturfaktor und Intensitätsverteilung im reziproken Raum

Für den Strukturfaktor bei Röntgenstreuung (siehe Kapitel 2.1.2 und [3]) erhält man für ein sc-Gitter mit vieratomiger Basis, dessen Basisatome die Koordinaten $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ und $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ besitzen,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^4 f_j * e^{i\vec{q}_{hkl}\vec{r}_j},$$

wobei j die vier Untergitter indiziert und \vec{r}_j den Ort des Atoms j in der Einheitszelle angibt. h , k und l sind die Millerschen Indices, f_j ist der mittlere Atomformfaktor des Untergitters j . Im *vollständig geordneten Zustand* (in einer Domäne) beträgt $f_j = f_{Au}$ für $j = 1$ und $f_j = f_{Cu}$ für $j=2, 3, 4$ für die übrigen drei Untergitter. Im *ungeordneten Zustand* ist bei der Stöchiometrie Cu_3Au für alle Untergitter $f_j = \frac{3}{4}f_{Cu} + \frac{1}{4}f_{Au}$. Mit den oben angegebenen Positionen der Atome lässt sich der Strukturfaktor dann schreiben als [3]

$$F_{hkl} = \left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right] \left(\frac{3}{4}f_{Cu} + \frac{1}{4}f_{Au} \right). \quad (2.42)$$

Nun ist F_{hkl} aus Gleichung (2.42) nur dann ungleich Null, wenn h , k und l alle gerade oder alle ungerade sind, d.h. wenn sie ungemischt sind. Gemischte Reflexe erfahren im fcc-Gitter Auslöschung.

Im Falle einer *Ordnung*, wie in Abbildung 2.17A gezeigt, führt der Kontrast der Atomformfaktoren der unterschiedlich besetzten Untergitter jedoch zu einer Intensitätsverteilung, welche im fcc-Gitter verboten ist. Im Falle einer isotropen Verteilung der Domänen, wie sie in einem Volumenkristall in der Regel vorliegt, braucht die Besetzung der Untergitter nicht für alle vier Arten von Domänen betrachtet werden. Es genügt die Definition *eines* Untergitters als das im geordneten Fall durch Goldatome besetzte; seine Positionen werden als α -Plätze bezeichnet. Die übrigen drei Untergitter, deren Positionen als β -Plätze bezeichnet werden, sind dann idealerweise mit Kupferatomen besetzt. Um den Grad der Ordnung zu quantifizieren führt man den isotropen Ordnungsparameter S ein. Dazu definiert man die folgenden Größen:

$$\begin{aligned} r_\alpha &= \text{Anteil der richtig besetzten } \alpha\text{-Plätze} \\ w_\alpha &= \text{Anteil der falsch besetzten } \alpha\text{-Plätze} \\ r_\beta &= \text{Anteil der richtig besetzten } \beta\text{-Plätze} \\ w_\beta &= \text{Anteil der falsch besetzten } \beta\text{-Plätze} \end{aligned}$$

Mit ihnen definiert man den Bragg-Williams-Ordnungsparameter zu

$$S = r_\alpha - r_\beta - 1 = r_\alpha - w_\beta = r_\beta - w_\alpha. \quad (2.43)$$

Je nach Ordnungsgrad und Stöchiometrie ist $S \leq 1$. Im ungeordneten Zustand ist $S = 0$. Wählt man nun das Atom im Ursprung der Gitterzelle als Repräsentant für die (mit Goldatomen besetzten) α -Plätze, so erhält man für den isotropen Fall eines (teilweise) geordneten Cu_3Au -Volumenkristalls den Strukturfaktor aus [3]

$$F_{hkl} = (r_\alpha f_{Au} + w_\alpha f_{Cu}) \left[e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right] + (r_\beta f_{Cu} + w_\beta f_{Au}). \quad (2.44)$$

Gleichung 2.44 lässt sich noch vereinfachen zu

$$F_{hkl} = \begin{cases} 4 \left(\frac{3}{4}f_{Cu} + \frac{1}{4}f_{Au} \right) & \text{wenn } h, k, l \text{ ungemischt (Fundamentalreflexe)} \\ S (f_{Au} - f_{Cu}) & \text{wenn } h, k, l \text{ gemischt (Überstrukturreflexe)} \end{cases} \quad (2.45)$$

In der geordneten Phase treten also Reflexe auf, die von der Ordnung unabhängig sind (*Fundamentalreflexe*) und Reflexe, die von der Ordnung abhängig sind (*Überstrukturreflexe*). Die Halbwertsbreite der Überstrukturreflexe erfährt eine Beeinflussung durch die Existenz und die Orientierung von Antiphasengrenzen [3]. Dies soll durch die scheibenartige Form der Überstrukturreflexe in Abbildung 2.19 verdeutlicht werden: Domänen des (001)-Reflexes besitzen Antiphasengrenzen, die zu einer Verbreiterung des Reflexes in [010]- und [100]-Richtung führen. Dazu betrachte man die Antiphasengrenze in z-Richtung, also die [001]-Richtung, in Abbildung 2.18: Die Intensität des (001)-Überstrukturreflexes hat ihren Ursprung in der Tatsache, dass in dieser Richtung auf eine von Kupferatomen besetzte Netzebene eine aus jeweils zur Hälfte von Kupfer- und Goldatomen besetzte Netzebene folgt. Diese Abfolge der Netzebenen ändert sich auch in der Richtung des (001)-Reflexes nicht, unabhängig von der Ausbildung von Antiphasengrenzen. In den (001) Netzebenen sind die Gitter an der Antiphasengrenze jedoch gegeneinander verschoben. Es bleibt jedoch die Breite des (001) Reflexes in der reziproken [001]-Richtung durch die Antiphasengrenze unbeeinflusst (kleine Ausdehnung der in Abbildung 2.19 gezeigten Scheiben). In dazu senkrechten Richtungen sind die Gebiete phasengleicher Streuung jedoch kleiner. Daher führen Antiphasengrenzen in diesen Richtungen zu einer Verbreiterung der Überstrukturreflexe.

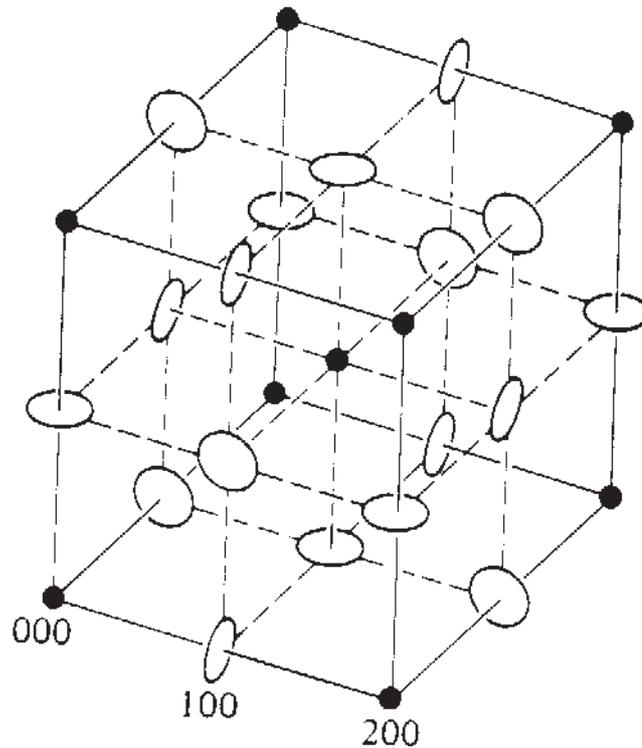


Abbildung 2.19: Reziproke Gitterzelle von Cu_3Au in der geordneten Phase nach Warren [3]. Fundamentalreflexe des fcc-Gitters sind durch Punkte, Überstrukturreflexe durch Scheiben gekennzeichnet. Die Orientierung der Scheiben ist durch diejenige der Antiphasengrenzen beeinflusst (siehe Text).

Ein temperaturabhängiges Vermessen von Überstrukturefflexen erlaubt also eine temperaturabhängige Bestimmung des Ordnungsparameters des zugrundeliegenden Volumenkristalls. Bei der Betrachtung nichtisotroper Symmetrien, wie sie an Oberflächen und Filmen auftreten können, müssen bei der Berechnung des Ordnungsparameters die jeweiligen Untergitter berücksichtigt werden. Es wird dann für jedes Untergitter der Besetzungsgrad, z. B. durch Goldatome, angegeben. Da vier Untergitter zu betrachten sind, führt dies auf einen Vierkomponentigen Ordnungsparameter, wobei bei vorgegebener Stöchiometrie nur drei voneinander unabhängig sind [37] [44] [45].

Für die in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme genügt jedoch die isotrope Betrachtungsweise: Die Filme sind in $[111]$ -Richtung gewachsene. In dieser Richtung sind die Netzebenen sowohl im geordneten, als auch im ungeordneten Zustand zu 25% mit Gold- und zu 75% mit Kupferatomen besetzt (siehe Abbildung 2.17). Der Ordnungsgrad spielt für Reflexe in dieser Richtung also keine Rolle.

2.4.4 Der Cu_3Au -(111)-Film

Zur Herstellung und Untersuchung von Cu_3Au -Nanostrukturen wurden in dieser Arbeit in $[111]$ -Richtung gewachsene dünne Filme verwendet. Diese (111)-Orientierung von fcc-Metallen auf (110)-bcc-Substraten oder Buffern ist in der Epitaxie sehr etabliert, da sich dünne Filme hoher Kristallqualität ausbilden. Hierüber wird in Kapitel 4.2.2 ausführlich berichtet. Ein weiterer Vorteil dieser Wachstumsrichtung ist, dass keine Oberflächensegregationseffekte in $[111]$ -Richtung auftreten [44][37][46][47], wenn man von einer Goldanreicherung, welche ausschließlich die erste Monolage betreffen soll, absieht [47] [46]. Ein Grund hierfür ist die niedrigere Oberflächenenergie von Gold gegenüber Kupfer.

Die Fundamental- und Überstruktur-Bragg-Reflexe eines Cu_3Au -(111)-Films bzw. einer (111)-Oberfläche in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene sind in Abbildung 2.20 gezeigt. Dabei sind die Fundamentalreflexe als volle und die Überstrukturefflexe als offene Kreise eingezeichnet.

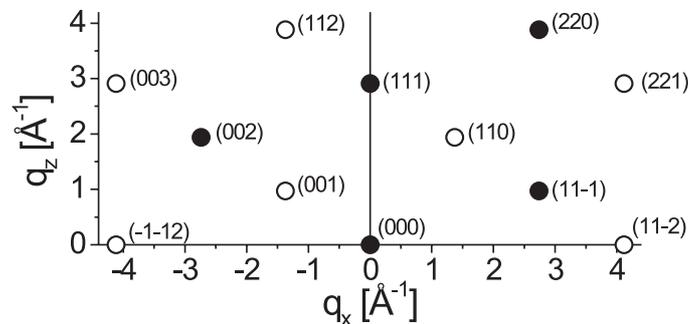


Abbildung 2.20: Intensitätsverteilung in der $(1\bar{1}0)$ -Ebene des reziproken Raumes einer Cu_3Au -(111)-Oberfläche. Als volle Kreise sind die Fundamentalreflexe eingezeichnet. Offene Kreise kennzeichnen die Überstrukturefflexe.

Bezüglich einer Rotation um die $[111]$ -Richtung, also in diesem Fall die Probennormale, besitzt diese (111) -Ebene im fcc-Gitter eine hexagonale Symmetrie. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Filme tritt die Intensitätsverteilung dieser Ebene jedoch in hexagonaler Symmetrie auf. Der Grund ist folgender: Die fcc-Struktur besitzt als kubisch dichteste Kugelpackung eine Stapelfolge der Atomlagen, die auch als ABC-Stapelfolge bezeichnet wird. Das bedeutet das jeweils die vierte Lage identisch zur ersten ist. Beim Beginn des epitaktischen Wachstum ist nun keine Lage besonders ausgezeichnet, da sie sich nur durch laterale Translation voneinander unterscheiden. Ist die Lage der Atome in der ersten Monolage noch festgelegt aufgrund der Potentialminima des Niob-Buffers (siehe Kapitel 4.2.2), so ist deren Einfluss auf die zweite Lage gering. Es besteht deshalb die Möglichkeit der Stapelfolgen ABCABC... , oder ACBACB... Der Film fängt also an mehreren Stellen mit unterschiedlicher Stapelfolge an zu wachsen, was zur Ko-Existenz von ABCABC- und ACBACB-Kristalldomänen führt, deren In-Plane-Reflexe um 60° gegeneinander verdreht sind [48].

2.4.5 Der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang im Volumen und im dünnen Film

Im Volumenkristall zeigt Cu_3Au einen Phasenübergang 1. Ordnung. Die dabei gemessene integrierte Intensität, welche proportional zum Quadrat des Ordnungsparameters ist, fällt bei Erreichen der Phasenübergangstemperatur T_C von etwa 390° diskontinuierlich auf Null ab. Eine Messung dieser Temperaturabhängigkeit eines Volumenkristalls ist in Abbildung 2.21 gezeigt, wo der langreichweitige Ordnungsparameter S gegenüber der Temperatur aufgetragen ist [3]. Über dieses diskontinuierliche Verhalten wird auch in neueren Arbeiten berichtet [34].

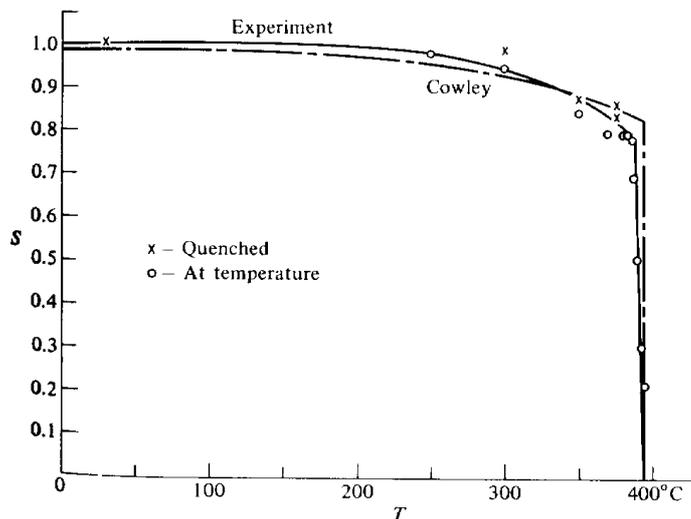


Abbildung 2.21: Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang eines Cu_3Au - (111) -Volumenkristalls. Aufgetragen ist der Ordnungsparameter S über der Temperatur T in $^\circ\text{C}$ (aus [3]).

Messungen an freien Oberflächen zeigen, dass sich bereits deutlich unterhalb der Phasenübergangstemperatur des Volumens eine ungeordnete Oberflächenschicht bildet [36] [48]. Darüber

hinaus wurde an einem dünnen Cu_3Au -(111)-Film explizit gezeigt, dass die Dicke der an der Oberfläche beobachteten ungeordneten Schicht logarithmisch bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur anwächst [39]. Dieser oberflächeninduzierte Zerfall der Ordnung setzt bereits etwa 100°C unterhalb der Phasenübergangstemperatur des Volumeninneren ein und wird mit dem Phänomen des Oberflächenschmelzens von Festkörpern verglichen [48] [35]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Steifigkeit der Grenzschicht zwischen dem geordneten und dem ungeordneten Bereich temperaturabhängig ist. Die Ordnung der ersten Lage des dünnen Films zerfällt dabei kontinuierlich [39].

Es sei angemerkt, dass die Intensität an den Positionen der Überstruktureflexe auch oberhalb von T_C nicht vollständig verschwindet, da nach dem Zerfall der langreichweitigen Ordnung eine kurzreichweitige Ordnung verbleibt, welche als **Short Range Order** (SRO) bezeichnet wird. Auch bei ungeordneter Besetzung des Kristallgitters ist die Wahrscheinlichkeit ungleichnamiger Nachbarn größer, als die von gleichnamigen Nachbarn. Dies führt zu einer nichtisotropen Verteilung diffuser Streuanteile im reziproken Raum, welche bis zu Temperaturen nahe des Schmelzpunktes beobachtet werden können [49]. Unterhalb der Phasenübergangstemperatur findet man ebenso SRO, welche von den intensiven Bragg-Reflexen der Überstruktur überlagert wird [36].

2.4.6 Auswahlkriterien für das Studium von Cu_3Au -Nanostrukturen

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an binären Nanostrukturen wurde das System Cu_3Au gewählt, da der Einfluss der Nanostrukturierung eines dünnen Cu_3Au Films auf das Phasenübergangsverhalten studiert werden sollte, d. h. der Einfluss der limitierten Dimensionen auf das Verhalten am Phasenübergang. Deshalb war es wichtig, ein System zu untersuchen, dessen Phasenübergangsverhalten bereits im Volumen (siehe z.B. [3][30][32][33][34]), an der Oberfläche (siehe z. B. [35][36][37][38]) und in dünnen Filmen (siehe z. B. [4][39][40]) untersucht wurde. Nur durch Vergleich mit obigen Arbeiten können Rückschlüsse auf den Einfluss der limitierten Dimensionen und Teilchenzahl auf das Phasenübergangsverhalten gezogen werden. Es soll angemerkt werden, dass im Falle nanostrukturierter dünner Filme zusätzlich Epitaxie-typische Effekte wie Gitterverzerrungen auftreten können, die ebenfalls einen Einfluss auf das Ordnungsverhalten haben können. Die entscheidenden Vorzüge des Systems Cu_3Au für diese Arbeit waren zum einen die im Hause durchgeführten Untersuchungen am Phasenübergang in dünnen Cu_3Au -Filmen [4]. Zum anderen musste ein Material gewählt werden, welches u.U. eine kurze Exposition an Luft schadlos überstehen konnte, da die durchzuführende lithographische Strukturierung aus instrumentellen Gründen kein permanentes Arbeiten unter UHV-Bedingungen zuließ.

„La terre nous en apprend plus long sur nous que tous les livres. Parce qu'elle nous résiste. L'homme se découvre quand il se mesure avec l'obstacle. Mais, pour l'atteindre, il lui faut un outil. Il lui faut un rabot, ou une charrue. Le paysan, dans son labour, arrache peu à peu quelques secrets à la nature, et la vérité qu'il dégage est universelle.“

Antoine de Saint-Exupéry, „Terre des hommes“, (1939).

3 Experimentelle Techniken

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Herstellungsmethoden von Cu_3Au -Nanostrukturen untersucht, welche ausführlich in den Kapiteln 3.1 und 3.2 vorgestellt werden. Die röntgenographischen Untersuchungen an diesen Nanostrukturen wurden an verschiedenen Messplätzen durchgeführt. Die Diffraktometer und die damit verbundenen Terminologien bezüglich der Art der durchgeführten Scans werden deshalb in den Kapitel 3.3 und 3.4 besprochen werden. Insbesondere wird in Kapitel 3.4 die genaue Bewegung im reziproken Raum durch die Bewegung der an den jeweiligen Scans beteiligten Diffraktometerkreise beschrieben. In Kapitel 3.5 wird auf die Eigenschaften der verschiedenen Messplätze und in Kapitel 3.6 auf die Ausstattung der Probenkammern eingegangen.

3.1 Filmwachstum durch Molekularstrahlepitaxie

3.1.1 Prinzip der Molekularstrahlepitaxie

In der Molekularstrahlepitaxie, kurz MBE (von **M**olecular **B**eam **E**pitaxy), werden dünne epitaktische Schichten durch Aufdampfen im Ultrahochvakuum (UHV) hergestellt. Die Verdampfung der Materialien erfolgt entweder durch thermisches Erhitzen aus sogenannten Effusions- oder Knudsen Zellen oder durch das Aufbringen von Elektronenstrahlen für höherschmelzende Materialien. Dieses Herstellungsverfahren erlaubt eine hohe Qualität der Proben (dünne Filme) bezüglich ihrer Reinheit und Kristallinität. Der Druck in der Wachstumskammer kann durch Ionenpumpen bis auf 10^{-11} mbar abgesenkt werden. Während des Schichtwachstums, wenn mehrere Elemente verdampft werden, kann dieser Druck durch eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kondensationsfalle nahezu aufrechterhalten werden. Bei typischen Verdampfungstemperaturen von 1170°C für Kupfer und Gold ergibt sich für beide Metalle ein Dampfdruck in der Größenordnung von 10^{-3} mbar [50]. Dieser Dampfdruck liegt also acht Größenordnungen über dem Restgasdruck in der Kammer. Verunreinigungen der Probe durch das Restgas sind daher gering. Sie werden ausserdem durch die begrenzte Reinheit des zu verdampfenden Materials sowie durch Verunreinigungen des Substrates verursacht. Letztere wurden bei den hier hergestellten Proben durch ein Ausheizen des Substrates vor dem Einschleusen in die Wachstumskammer minimiert. Gegebenenfalls kann das Substrat auch durch Beschuss mit Argon-Ionen gereinigt und anschließend ausgeheizt werden. Ein weiterer Vorzug der UHV Bedingungen ist die große freie Weglänge der verdampfenden Teilchen. Im Folgenden soll eine Abschätzung der freien Weglänge durchgeführt werden. Dazu betrachte man ein Teilchen

der Größe d mit einer Geschwindigkeit v . In einer kurzen Zeitspanne δt bewegt es sich mit der thermischen Geschwindigkeit v um die Strecke $v\delta t$. Befindet sich nun innerhalb eines Abstandes d vom Schwerpunkt des Teilchens ein weiteres, so kommt es zu einem Zusammenstoß. Während einer als kollisionsfrei vorausgesetzten Bewegung beansprucht das Teilchen also einen zylinderförmigen Raum des Volumens

$$\delta V = \pi d^2 v \delta t.$$

Dies ist in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

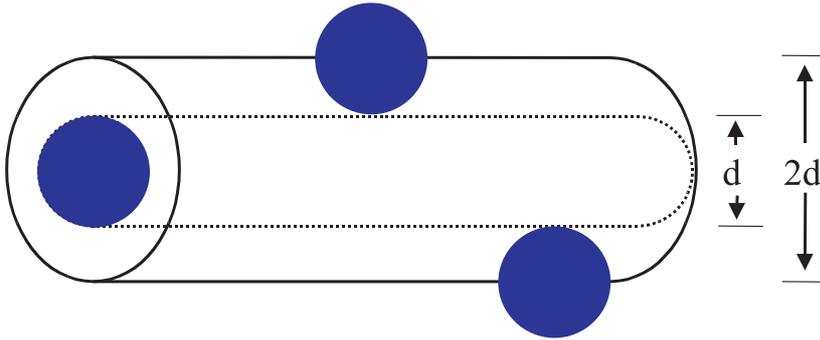


Abbildung 3.1: Zur mittleren freien Weglänge eines Teilchens.

Steht nun jedem Teilchen das Volumen δV zur Verfügung, so ist δt die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Man kann daher die Teilchendichte n zu $\frac{1}{\delta V}$ setzen. Eine Abschätzung für die freie Weglänge λ erhält man dann aus dem Produkt $v\delta t$:

$$\lambda = v\delta t = \frac{1}{\pi n d^2}$$

Mit der idealen Gasgleichung für ein Gasvolumen V mit dem Druck P und der Temperatur T

$$PV = N_L kT$$

und mit der Teilchendichte $n = \frac{N}{V}$ erhält man

$$n = \frac{P}{kT}$$

und für die freie Weglänge λ

$$\lambda = \frac{kT}{\pi P d^2}. \quad (3.1)$$

Dabei ist N_L die Loschmidt-Zahl, und k die Boltzmann-Konstante. Für einen Teilchendurchmesser von 4 \AA ergibt dies bei $T=300 \text{ K}$ und einem Druck von 10^{-9} Pa eine mittlere freie Weglänge von $\lambda = 8000 \text{ km}$. Es kann also leicht eingesehen werden, dass ein "guter Druck" ($P < 10^{-8} \text{ Pa}$) in der Wachstumskammer primär der Verringerung von Verunreinigungen in den zu wachsenden kristallinen Filmen dient. Außerdem hat die große mittlere freie Weglänge zur Folge, dass das aus den Effusionszellen verdampfte Material keine Wolken im herkömmlichen Sinn bildet, sondern vielmehr durch die Öffnungsweite der rohrartigen Knudsenzelle

kollimiert wird und sich wie ein Teilchenstrahl verhält. Dieser kann mit Hilfe relativ einfacher Shuttermechanismen beliebig unterbrochen werden.

Die Herstellung der für diese Arbeit benötigten Filme erfolgte an der hauseigenen MBE-Anlage. Während des Filmwachstums wurde das UHV in der Wachstumskammer außer durch Ionengetterpumpen zusätzlich durch den Betrieb einer sogenannten Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff aufrechterhalten. Die Kühlung einzelner Kammerteile auf tiefe Temperaturen ermöglicht eine Kondensation flüchtiger Gase, die bei hohen Temperaturen aus den verdampfenden Metallen und Tiegeln austreten. Die Knudsen-Zellen wurden bereits mehrere Stunden vor dem Wachstumsprozess geheizt, um durch die eingestellte, automatisch regelbare Temperatur einen konstanten Teilchenstrom zu erreichen. Dieser Teilchenfluss wurde durch Aufdampfen des Materials auf einen Schwingquarz, dessen Eigenfrequenzveränderung durch die Massenzunahme gemessen wurde, geeicht. Diese Eichraten wurden später durch Reflektivitätsmessungen überprüft. Durch die Geometrie der Anlage wurde mit unterschiedlichen Winkeln und Entfernungen zwischen Probe und Schwingquarz aufgedampft. Der Teilchenstrom am Probenort musste deshalb durch einen sogenannten "Toolingfaktor" aus der mit Hilfe des Schwingquarzes ermittelten Aufdampftrate berechnet werden. Der genaue Toolingfaktor wurde durch Aufdampfen einer Schicht bei konstantem Teilchenstrom und deren Dickenmessung mittels Röntgenreflektivität bestimmt. Der "Toolingfaktor" ist hierbei eine Korrektur der Teilchenflüsse, bedingt durch die geometrische Anordnung der Knudsen-Zellen.

In Abbildung 3.2 ist eine Draufsicht der hauseigenen MBE-Anlage gezeigt.

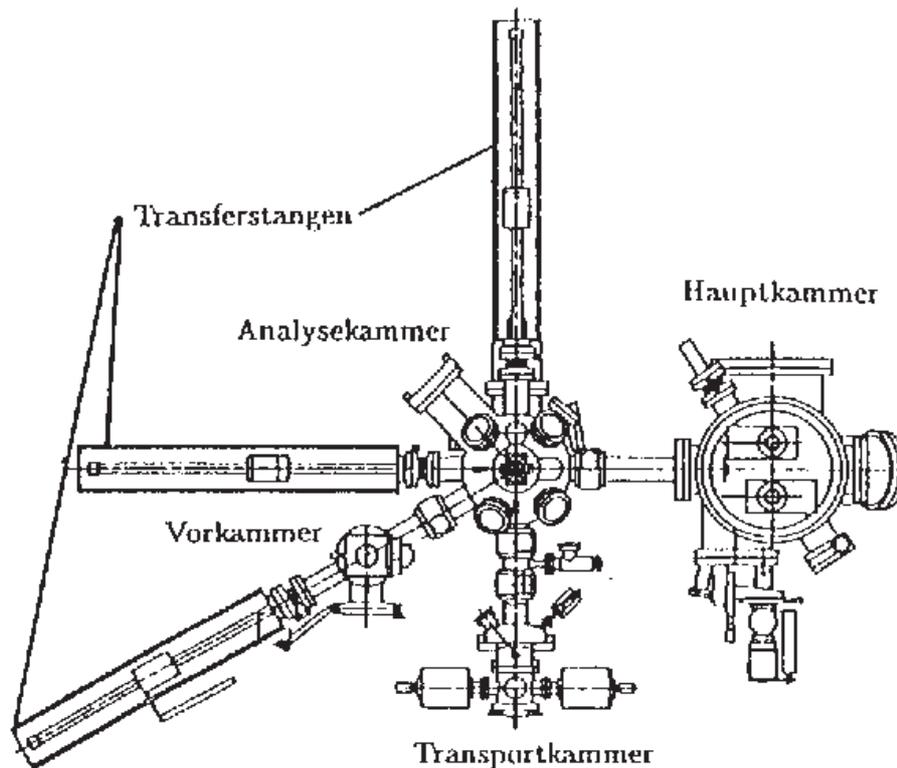


Abbildung 3.2: Draufsicht der Molekularstrahlepitaxieanlage des Max-Planck-Institutes für Metallforschung in Stuttgart (Bild aus [51]).

Die Vorkammer, Analysenkammer, Hauptkammer (auch Wachstumskammer) und Transportkammer sind durch ein Schleusensystem verbunden. Es ist deshalb nach einbringen einer Probe in der Vorkammer möglich, die Wachstumskammer immer unter UHV-Bedingungen zu halten, sowie die Probe nach dem Filmwachstum ohne Brechen des Vakuums in eine transportable UHV-Kammer zu transferieren (siehe Abbildung 3.2). Da im Verlauf der lithographischen Behandlung ein beständiges Arbeiten im UHV nicht möglich war, wurde von dieser Transfermöglichkeit unmittelbar nach dem Wachstum jedoch kein Gebrauch gemacht. Stattdessen wurden die hergestellten Cu_3Au -Filme unmittelbar nach dem Ausschleusen aus dem UHV zum Schutz vor Oxidation mit einer Schicht aus PMMA-Lack überzogen. Dieser wird in der Elektronenstrahlolithographie verwendet und lässt sich mit Aceton gut entfernen. Die Transportkammer kam dennoch für die Röntgen-Streuexperimente nach dem Lithographieprozess zum Einsatz, um die Probe nach Entfernung der Lithographie-Lacke wieder unter UHV-Bedingungen zu bringen. Es sei noch hinzugefügt, dass in der Analysenkammer zudem mehrere Oberflächenempfindliche Charakterisierungsmöglichkeiten gegeben waren: Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) zur Bestimmung der Kristallinität und Orientierung der ersten Monolagen sowie die Elementanalyse mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie.

3.2 Elektronenstrahlolithographie

3.2.1 Prinzip und Funktionsweise eines Elektronenstrahlolithographiesystems

Die Elektronenstrahlolithographie hat sich in den letzten Jahren neben optischen Lithographiemethoden zu einem Standardverfahren im Bereich der Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen entwickelt. Bei großflächigen Anwendungen, wie sie z.B. insbesondere die Massenherstellung integrierter Speicherbausteine erfordert, wird zumeist optischen Methoden der Vorzug gegeben. Im Falle der Strukturierung kleiner Bereiche oder des Designs individueller Strukturen der Nanotechnologie, wie z.B. Ein-Elektronen-Transistoren oder der in dieser Arbeit hergestellten Cu_3Au -Quader, erweisen sich jedoch Elektronenstrahl- und Ionenstrahlolithographische Verfahren als überlegen: Ihre Auflösung auf der Submikrometerskala ist nicht durch die Lichtwellenlänge begrenzt. Des Weiteren werden Masken für optolithographische Zwecke mit elektronen- oder ionenstrahlolithographischen Methoden gefertigt.

Das Prinzip der Elektronenstrahlolithographie stellt sich wie folgt dar:

Die zu strukturierende Fläche wird mit einem Photolack wohldefinierter Dicke bedeckt, welcher im Lithographieverfahren beschrieben, d. h. ausgewählt belichtet wird. Nach einem Entwicklungsprozess werden Teile des Lackes entfernt und ein positives Abbild der zu schreibenden Struktur verbleibt als Maske auf der zu strukturierenden Fläche. In einem anschließenden Ätzprozess dient die Maske als Schutz und wird somit auf die Fläche übertragen.

Die handelsüblichen Elektronenstrahlolithographie-Geräte vereinen meist die Funktionen eines Lithographiesystems und eines Rasterelektronenmikroskops. Im Mikroskop werden Elektro-

nen aus einer Kathode, vorzugsweise einer warmen Feldemissionskathode, emittiert wobei der Emissionsprozess vom Kathodenmaterial abhängt. Nach Durchlaufen der Beschleunigungsspannung, die in der Größenordnung von 10-50 keV liegt, wird der Strahl durch mehrere Elektronenoptiken auf den zu strukturierenden Photolack fokussiert. Die zuvor im Software-Lay-out entworfene Struktur wird dann durch Ablenkung des Elektronenstrahls als Vektor- oder Rastergraphik in den Lack geschrieben. Der schematische Aufbau einer solchen Apparatur wird in Abbildung 3.3 gezeigt.

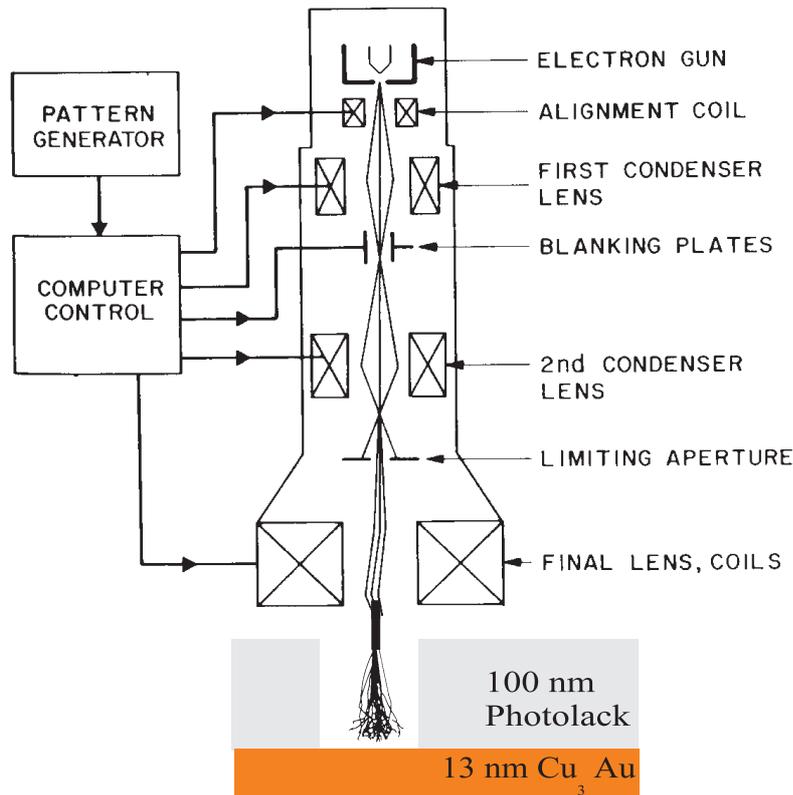


Abbildung 3.3: Prinzip der lithographischen Strukturierung eines Lackes durch einen fokussierten Elektronenstrahl (aus [1]). In dieser Arbeit wurde 100 nm ARN (Negativ-Lack) auf 14 nm Cu₃Au verwendet.

3.2.2 Belichtungsprozess des Fotolackes

Die verwendeten Fotolacke haben in der Regel eine Polymerstruktur. Sie werden in verdünnter Lösung aufgetragen, wobei die homogene Verteilung der Lösung auf der zu strukturierenden Fläche durch ein Schleuderverfahren erreicht wird. Die Probe wird dabei mit definierter Geschwindigkeit um die Oberflächennormale rotiert. Die Vielzahl der in der Lithographie angewandten Lacke lässt sich in zwei Kategorien einordnen:

1. Positivlacke: Bei Positivlacken wirkt der Elektronenstrahl destruktiv auf das Polymer. Das molare Gewicht wird durch Aufbrechen der Kettenmoleküle in den belichteten Gebieten

verringert. Bei der anschließenden Entwicklung durch ein Lösungsmittel werden die leichteren Moleküle, also die zuvor belichteten Teile des Lackes, herausgelöst.

2. Negativlacke: Im Falle von Negativlacken induziert der Elektronenstrahl eine verstärkte Polymerisation und die Raumvernetzung der Molekülketten nimmt im belichteten Gebiet zu. Dadurch kommt es zu einer lokalen Erhöhung des Molekulgewichtes. In der Entwicklerlösung erweisen sich hier die belichteten Gebiete als resistent, die übrigen Gebiete werden abgetragen. Beide Verfahren sind in Abbildung 3.4 skizziert.

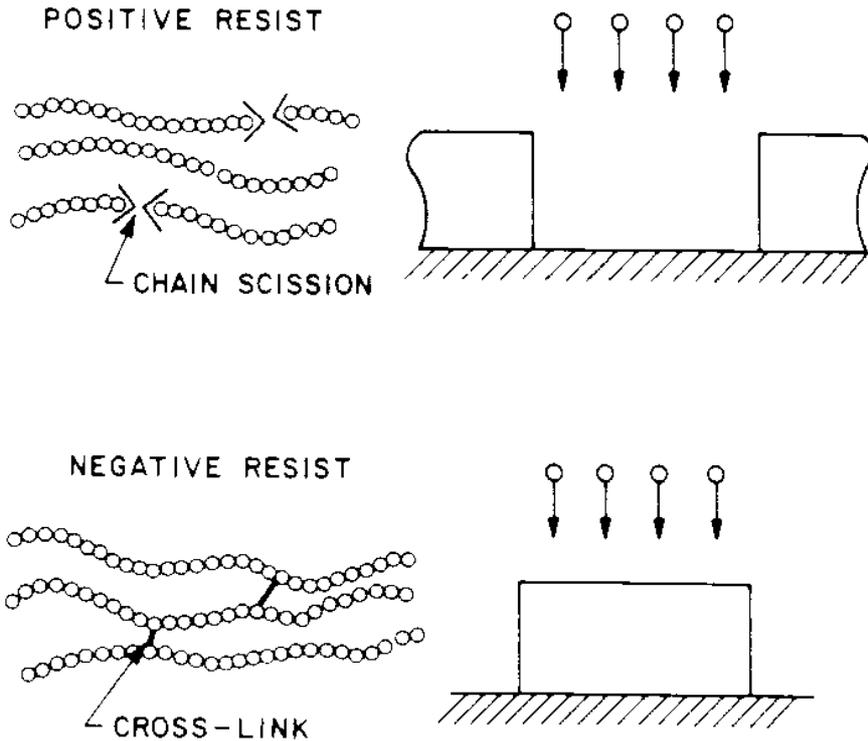


Abbildung 3.4: Prinzip von Positiv- und Negativlacken: Im Positivlack wird das Polymer durch den Elektronenstrahl zerstört, während im Negativlack die Ausbildung von Polymeren durch den Elektronenstrahl induziert wird (aus [1]).

3.3 Verwendete Diffraktometer

3.3.1 Vierkreisdiffraktometer

Ein Vierkreisdiffraktometer besteht aus drei Schrittmotor-gesteuerten Probenkreisen, θ , χ und ϕ , und einem Schrittmotor gesteuerten Detektorkreis, 2θ , mit einer Schrittgenauigkeit von besser als $\frac{1}{1000}$ Grad. Die Orientierungen der Drehkreise sind wie folgt: 2θ -Achse parallel θ -Achse, χ - und ϕ -Achse stehen senkrecht zueinander, wobei die χ -Achse senkrecht zur θ -Achse steht. Die schematische Zeichnung eines Vierkreisdiffraktometers der Firma Huber in Abbildung

3.5 zeigt nur geringe Einschränkungen für die anzufahrenden Winkelbereiche. Aufgrund von Einschränkungen in der Größe und dem Gewicht der Probenumgebung können hier jedoch keine UHV-Kammern montiert werden. Wie aus Abbildung 3.5 zu erkennen ist, ist durch ϕ grundsätzlich eine Rotation der Probe um ihre Oberflächennormale möglich. Dies ist bei der Suche nach In-Plane-Orientierungen (asymmetrische Reflexe) zur Charakterisierung von Proben sehr nützlich.

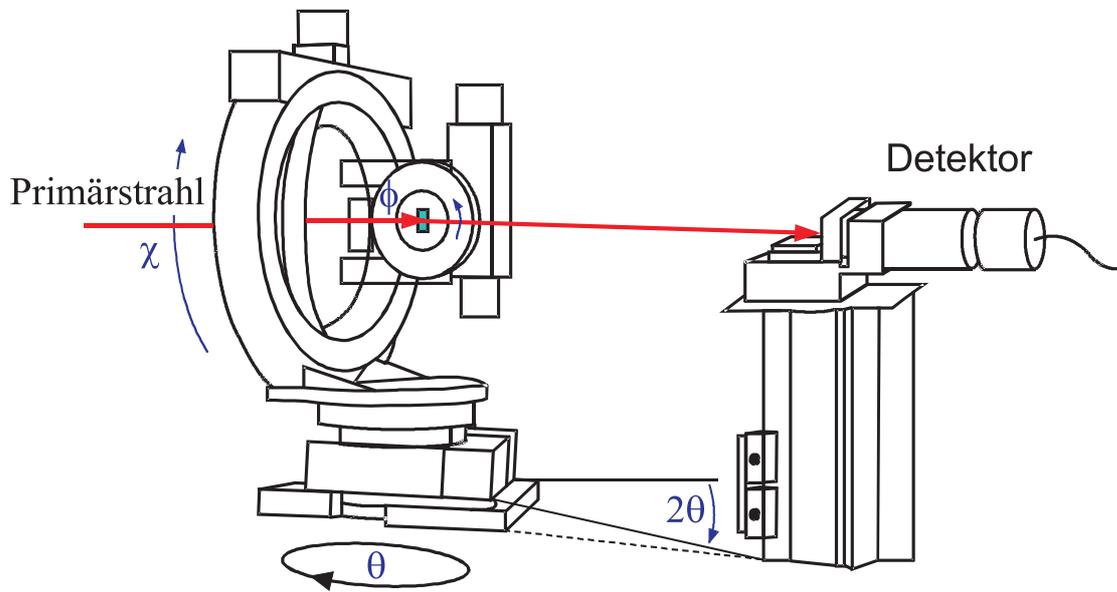


Abbildung 3.5: Schematische Abbildung eines Vierkreisdiffraktometers. θ , χ und ϕ bezeichnen die Probenkreise, 2θ den Detektorkreis.

3.3.2 Sechskreisdiffraktometer

Bei Sechskreisdiffraktometern liegen wiederum drei Schrittmotorgesteuerte Probenkreise, ω , χ und ϕ , vor. Desweiteren existieren im Unterschied zum Vierkreisdiffraktometer zwei Schrittmotorgesteuerte Detektorkreise, γ und δ . Zusätzlich dient der ebenfalls motorgesteuerte Kreis α_i zum Einstellen eines konstanten Kippwinkels (Einfallswinkel) für das gesamte Diffraktometer. Die Schrittgenauigkeit ist wiederum besser als $\frac{1}{1000}$ Grad. Durch α_i werden also alle anderen Proben- und Detektorkreise mitbewegt. Diese Möglichkeit wird insbesondere in der Streuung unter streifendem Einfall ("grazing incidence diffraction") benutzt, um eine Rotation um die Oberflächennormale durch den Winkel ω , der in der Zeichnung in Abbildung 3.6 die größte Winkelfreiheit der Probenkreise erlaubt, bei konstant gehaltenem Anstellwinkel α_i zu ermöglichen. Wird der Probenanstellwinkel, anstelle von α_i mit ϕ eingestellt, so stehen Oberflächennormale und ω -Achse nicht mehr parallel. Beim Suchen nach In-Plane-Impulsüberträgen bei asymmetrischen Reflexen der Probe kann dann ohne entsprechende Kompensation nicht mehr um ω rotiert werden. Die Probenkreise ϕ und χ werden durch massive Goniometer bewegt. Der anfahrbare Winkelbereich ist dadurch auf etwa 30° beschränkt, jedoch ermöglicht die dadurch gegebene Stabilität die Montage schwerer UHV-Probenkammern. Aus diesem Grund ist auch der Radius der oberen Goniometerkreise ϕ und χ relativ groß gehalten. Der Abstand von der

Montageplatte der ϕ -Wiege zum Drehzentrum beträgt (abhängig vom Modell) zwischen 17 und 27 cm. Zur Justage des Diffraktometers und der jeweiligen Probe verfügt das Diffraktometer über mehrere motorgesteuerte Translationsschlitten. Es sei angemerkt, dass die beiden Detektorkreise γ und δ eine Entkopplung des In-Plane- und Out-of-Plane Impulsübertrages ermöglichen.

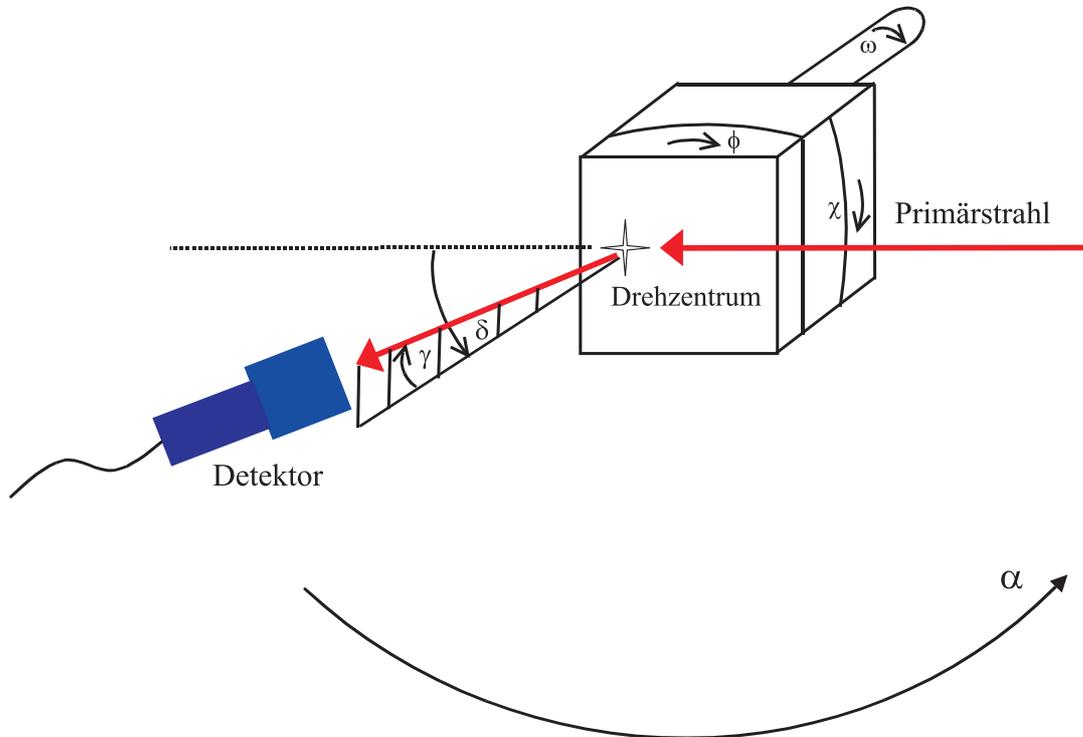


Abbildung 3.6: Draufsicht eines vertikal eingebauten Sechskreisdiffraktometers. ω , χ und ϕ bezeichnen die Probenkreise, δ und γ die Detektorkreise. α_i ermöglicht ein Einstellen eines konstanten Einfallswinkels (Rotation des gesamten Diffraktometers).

3.4 Scans im Winkelraum und reziproken Raum bei Röntgendiffraktion

3.4.1 Spekuläre Scans

Röntgenstreuexperimente können einfach durch das Hilfsmittel des reziproken Raumes beschrieben werden. Die für die Orientierung im reziproken Raum gewählten Hauptachsen müssen nicht notwendigerweise diejenigen des reziproken Kristallgitters sein. Insbesondere bei der Streuung an Oberflächen oder dünnen Filmen wird als besonders ausgezeichnete Richtung die Oberflächennormale als z-Achse genommen, die nicht notwendigerweise der z-Achse des zugrundeliegenden Kristallgitters entspricht. Ein *spekulärer Scan* bewegt sich im reziproken Raum auf einer Normalen zur Probenoberfläche. Für Reflexe, die sich auf der vom Ursprung des reziproken Raumes ausgehenden Oberflächennormalen befinden, ist ein spekulärer Scan

identisch mit einem Radialscan. Man spricht dann von *spekulären* Reflexen oder von Reflexen auf dem *spekulären Pfad*. Reflexe, welche weder auf dem spekulären Pfad noch in der Ebene der Probenoberfläche liegen, werden als *asymmetrische Reflexe* bezeichnet. Abbildung 3.7 zeigt zwei spekuläre Scans über den Reflex Cu_3Au -(111) und den asymmetrischen Reflex Cu_3Au -(110) im Falle eines dünnen Cu_3Au -(111)-Films (vergleiche Abbildung 2.8). Zusätzlich ist die Geometrie des Scans im Winkelraum gezeigt: Die Probennormale liegt in der durch den Einfallsvektor \vec{k}_i des Primärstrahls und den Vektor \vec{k}_f des gestreuten Strahls aufgespannten *Streuebene*. Der Winkel θ zwischen \vec{k}_i und der Probenoberfläche und der Winkel 2θ zwischen \vec{k}_i und \vec{k}_f werden in Schrittweiten im Verhältnis 1:2 variiert, d. h. gescannt.

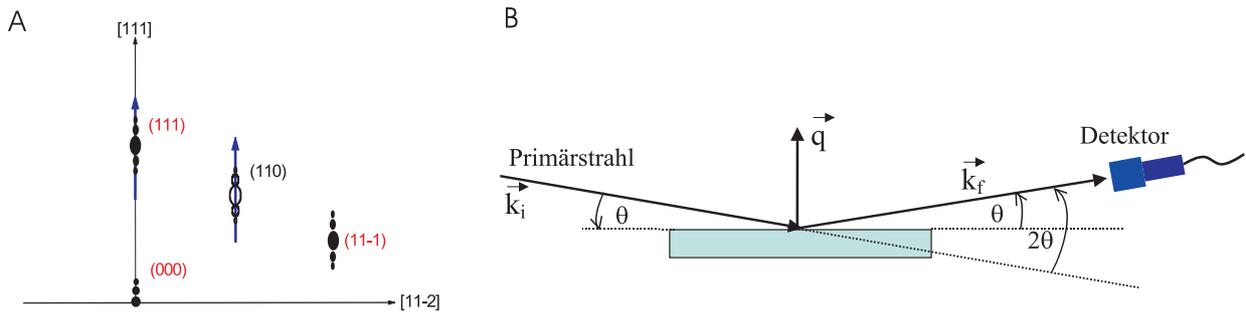


Abbildung 3.7: A: *Spekuläre Scans über die Cu_3Au -Reflexe (111) und (110) eines dünnen (111)- Cu_3Au -Films.* B: *Im Winkelraum wird ein solcher Scan durch gekoppeltes Bewegen des Probenanstellwinkels θ und des Detektorwinkels 2θ im Verhältnis 1:2 realisiert, wenn ein Sechskreisdiffraktometer verwendet wird.*

Für spekuläre Reflexe ist diese Art von Scan sowohl bei Vierkreis- als auch bei Sechskreisdiffraktometern durch die gekoppelte Bewegung zweier Achsen einfach zu realisieren. Im Falle asymmetrischer Reflexe ist dies in einfacher Weise nur bei Sechskreisdiffraktometern möglich, da In-Plane- und Out-of-Plane- Impulsüberträge separat gescannt werden können. Bei Vierkreisgeometrien müssen in diesem Fall mehr als zwei Achsen kombiniert werden, was eine Kenntnis mindestens zweier Reflexe bezüglich ihrer Lage und Indizierung im reziproken Raum voraussetzt. Zusätzlich muss die Ansteuerungssoftware des Diffraktometers diese Möglichkeit beinhalten. Die Länge des Impulsübertrages $|\vec{q}|$ lässt sich durch Betrachtung von Abbildung 3.7 leicht berechnen:

Aus

$$\sin \theta = \frac{\frac{|\vec{q}|}{2}}{|\vec{k}_f|}$$

folgt mit Gleichung (2.7)

$$|\vec{q}| = 2 |\vec{k}_f| \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3.2)$$

(siehe auch Gleichung (A.19)).

3.4.2 Radiale Scans

Ein *radialer Scan* bewegt sich auf einer Geraden vom Ursprung des reziproken Gitters in radialer Richtung weg. Diese Scans lassen sich in Vierkreisgeometrie als zwei-Motoren-Scans verwirklichen. Dazu wird die Richtung des Reflexes durch Bewegung der Probenachsen χ und ϕ in die Streuebene gedreht (siehe Abbildung 3.5). Der Scan wird dann mit der dritten Probenachse, θ und der Detektorachse im Verhältnis 1:2 durchgeführt. Prinzipiell lässt sich ein Radial Scan auf diese Art auch in der Sechskreisgeometrie verwirklichen. Die meisten Sechskreisdiffraktometer, welche u.a. für die Aufnahme voluminöser und schwerer Probenkammern gebaut sind, sind dadurch im fahrbaren Winkelbereich für einige Probenkreise eingeschränkt. Dies hat zur Folge, dass bei radialen Scans in der Regel mehr als zwei Achsen bewegt werden müssen. Zwei radiale Scans über die Cu_3Au -Reflexe (111) und (110) sind in Abbildung 3.8 gezeigt. Der Impulsübertrag berechnet sich analog zu Gleichung (3.2) unter Berücksichtigung der entsprechenden Winkel.

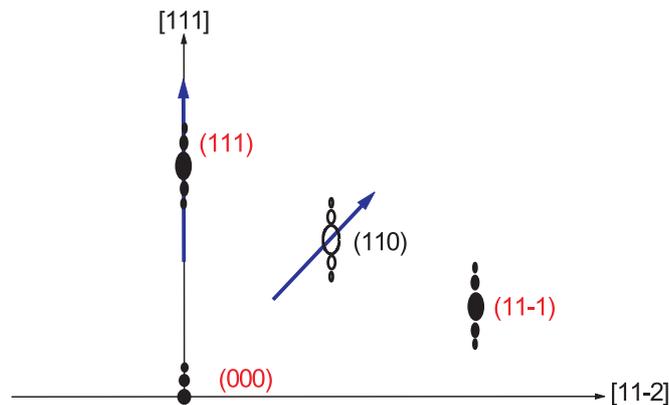


Abbildung 3.8: Radiale Scans über die Cu_3Au -Reflexe (111) und (110) eines dünnen Cu_3Au -(111)-Films. Die eingezeichneten Pfeile kennzeichnen die Scanrichtungen.

3.4.3 In-Plane-Scans

Als *In-Plane Scans* werden hier alle Scans bezeichnet, bei denen der Impulsübertrag stets parallel zur Probenoberfläche ist. Es sei angemerkt, dass diese manchmal auch als Transversalscans bezeichnet werden. Bei Sechskreisdiffraktometern können diese Scans analog zu den spekulären Scans mit zwei kombinierten Motoren durchgeführt werden, da der In-Plane- und Out-of-Plane Impulsübertrag durch die Bauart des Diffraktometers entkoppelt werden kann. Im Falle des In-Plane Scans stehen die verwendeten Achsen von Probe und Detektorarm senkrecht zu den beim spekulären Scan verwendeten. Da bei Vierkreisdiffraktometern keine zweite Detektorachse existiert, welche senkrecht zur ersten steht, können i. a. keine zwei-Motoren In-Plane-Scans gefahren werden. Zwei In-Plane Scans über die Cu_3Au -Reflexe (111) und (110) sowie eine Draufsicht der Messgeometrie ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Der In-Plane Impulsübertrag eines

solchen Scans ergibt sich wie in Gleichung (3.2), wobei θ_{ip} und $2\theta_{ip}$ den Anstellwinkel der Probe bzw. den Streuwinkel des Detektorarms in der Ebene der Probenoberfläche bedeuten:

$$|\vec{q}|_{ip} = 2 |\vec{k}_f| \sin \theta_{ip} = \frac{4\pi \sin \theta_{ip}}{\lambda}. \quad (3.3)$$

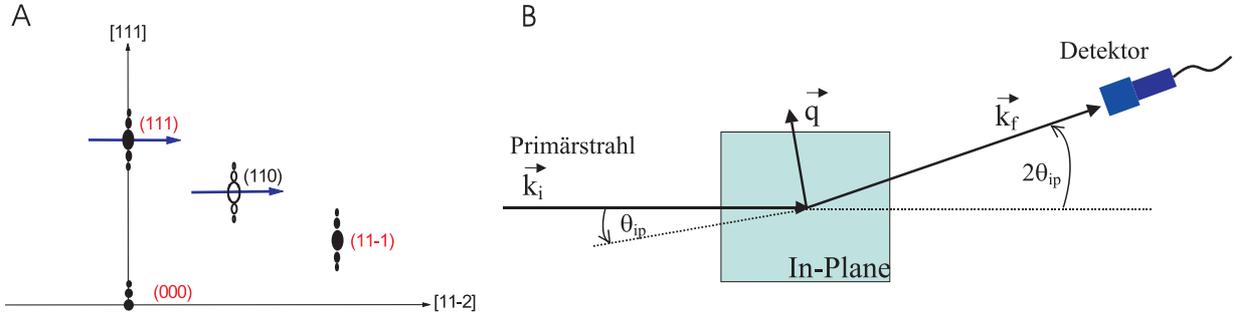


Abbildung 3.9: A: *In-Plane Scans* über die Cu_3Au -Reflexe (111) und (110) eines dünnen (111)-Films. Pfeile kennzeichnen die Scanrichtungen. B: Realisierung eines *In-Plane-Scans* im Winkelraum als Draufsicht bei Verwendung eines Sechskreisdiffraktometers. θ_{ip} und $2\theta_{ip}$ bedeuten die *In-Plane Anstellwinkel* der Probe bzw. des Detektorarms, welche im Falle eines *In-Plane Scans* bewegt werden. Die konstant gehaltenen Winkel für einen konstanten *Out-of-Plane* (spekulären) Impulsübertrag aus Abbildung 3.7 sind in dieser schematischen Darstellung nicht gezeigt.

Bei spekulären Reflexen können *In-Plane Scans* in erster Näherung auch als *Rocking-Scans* (siehe Kapitel 3.4.4) gefahren werden. Dies ist insbesondere auch in Vierkreisgeometrie möglich.

3.4.4 Rocking-Scans

Unter einem *Rocking-Scan* versteht man generell jeden Scan, bei dem die Probe um nur eine Probenachse gedreht wird. Speziell soll hier jedoch nur der *Rocking-Scan* in spekulärer Geometrie behandelt werden, bei dem um eine Probenachse senkrecht zur Streuebene gedreht wird, wie in Abbildung 3.10 gezeigt. Dadurch wird der spekuläre Pfad verlassen, da der Winkel $\theta_i = \theta \pm \Delta\theta$ zwischen einfallendem Wellenvektor \vec{k}_i und der Probenoberfläche ungleich dem Winkel $\theta_f = \theta \pm \Delta\theta$ zwischen gestreutem Wellenvektor \vec{k}_f und der Probenoberfläche wird. Dies hat zur Folge, dass die Probenoberfläche aus ihrer senkrechten Lage zum Vektor des Impulsübertrages \vec{q} herausgekippt wird. Denkt man sich das in Abbildung 3.10 eingezeichnete Koordinatensystem starr mit der Probe verbunden, so bezeichnet x stets die Richtung parallel zur Probenoberfläche und z stets die Richtung der Oberflächennormalen. Gestrichelt eingezeichnet ist die verkippte Oberflächennormale \vec{n} . Durch trigonometrische Betrachtungen lassen sich dann die *In-Plane* Komponente q_x sowie die spekuläre Komponente q_z des Streuvektors \vec{q} ausdrücken. Dabei verwendet man k als Betrag für die Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f , der bei elastischer Streuung für beide gleich ist. $k_{i_{x(z)}}$ und $k_{f_{x(z)}}$ sind die $x(z)$ -Komponenten dieser Wellenvektoren. 2θ ist der konstant gehaltene Streuwinkel zwischen \vec{k}_i und \vec{k}_f . Es folgt daraus für q_x

$$\begin{aligned}
q_x &= k_{f_x} - k_{i_x} \\
&= k \left[\cos \left(\frac{2\theta}{2} - \Delta\theta \right) - \cos \left(\frac{2\theta}{2} + \Delta\theta \right) \right] \\
&= k \left[\cos \frac{2\theta}{2} \cos \Delta\theta + \sin \frac{2\theta}{2} \sin \Delta\theta - \left(\cos \frac{2\theta}{2} \cos \Delta\theta - \sin \frac{2\theta}{2} \sin \Delta\theta \right) \right] \\
&= 2k \sin \frac{2\theta}{2} \sin \Delta\theta,
\end{aligned} \tag{3.4}$$

und analog für q_z

$$q_z = 2k \sin \frac{2\theta}{2} \cos \Delta\theta. \tag{3.5}$$

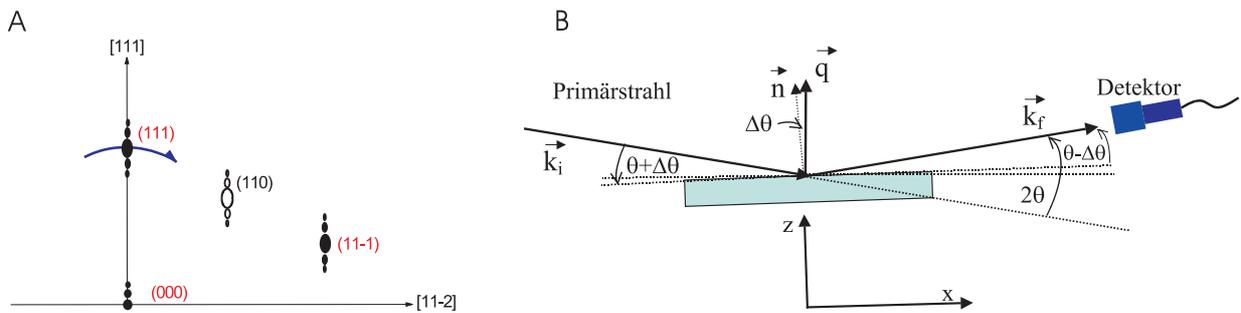


Abbildung 3.10: A: Rocking Scan über den spekulären Cu_3Au -(111) Reflex eines dünnen Cu_3Au -(111)-Films. B: Messgeometrie für die zur Streuebene senkrechte Rocking-Achse. Der Streuvektor \vec{q} bleibt konstant, während die Oberflächennormale gedreht wird.

3.5 Messplätze der durchgeführten Röntgen-Streuexperimente

3.5.1 Die flussoptimierte Kobalt-Stehanode

Zur Charakterisierung dünner epitaktischer Filme bezüglich ihrer Schichtdicke, Kristallqualität und Ordnung steht in der Abteilung Dosch im Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart eine flussoptimierte Kobalt-Stehanode mit einem Huber-Vierkreisdiffraktometer (siehe Kapitel 3.3) zur Verfügung. Zur Flussoptimierung sind die Strahlwege möglichst kurz gehalten, um Strahlverluste wegenger Luftabsorption und der intrinsischen Strahldivergenz konventioneller Röntgenröhren zu minimieren. Des Weiteren wird auf gute Auflösungseigenschaften senkrecht zur Streuebene weitgehend verzichtet: Die Detektorblende ist in vertikaler Richtung stets auf 10 mm geöffnet. Die horizontale Detektorblendenöffnung beträgt typischerweise 0,5-1,0 mm. Der Highly Orientated Pyrolythic Graphite (HOPG) (0002)-Graphitmonochromator erlaubt keine Trennung der K_{α_1} - und K_{α_2} - Anteile der charakteristischen Röntgenstrahlung. Als gewichtete mittlere Wellenlänge kann der Wert $\lambda=1.79021 \text{ \AA}$ verwendet werden. Eine schematische Zeichnung des Strahlenganges und der verwendeten Blenden ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

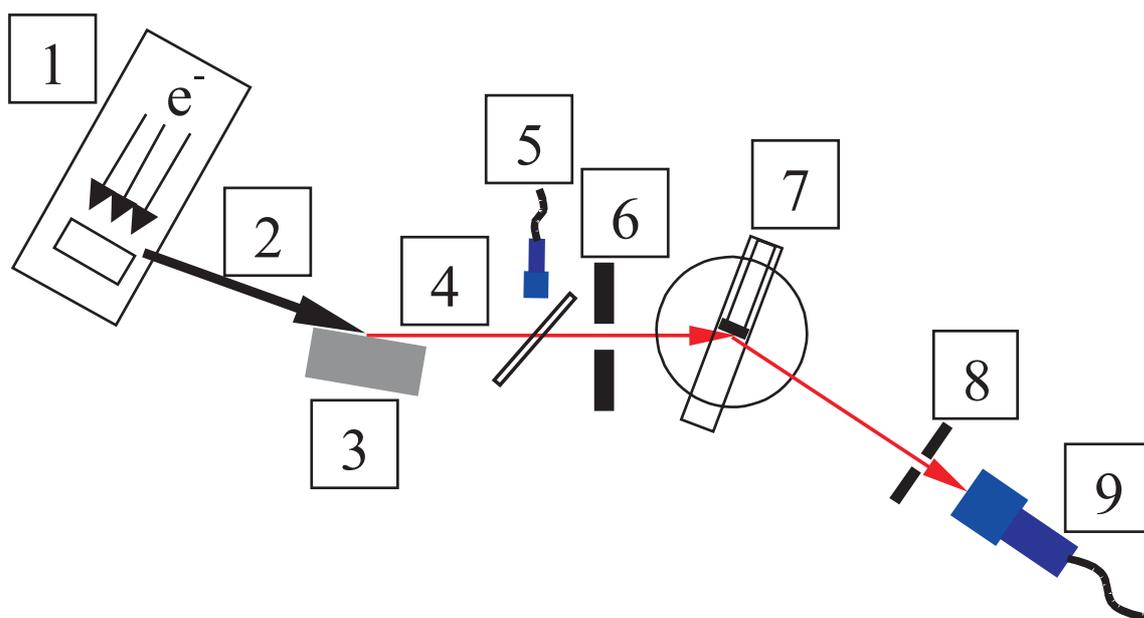


Abbildung 3.11: Die flussoptimierte Kobalt-Stehanode. 1. Kobalt-Stehanode mit Punktfokusorientierung; 2. Austretende Röntgenstrahlen des Brems- und charakteristischen Spektrums; 3. Graphit Monochromator (HOPG-(0002)); 4. Monochromatisches Spektrum aus den Linien K_{α_1} und K_{α_2} ; 5. Kaptonfolie mit NaI-Monitorzähler; 6. Eingangsblende; 7. Probe auf Huber-Vierkreisdiffraktometer, montiert auf einem Goniometerkopf; 8. Detektorblende; 9. NaI-Detektor.

Eine Photographie der Anlage ist in Abbildung 3.12 A zu sehen. Vergrößert ist eine $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Probe auf einem Goniometerkopf in Abbildung 3.12 B gezeigt. Damit konnte die Probennormale mit Hilfe eines Lasers in der Streuebene des Diffraktometers justiert werden.

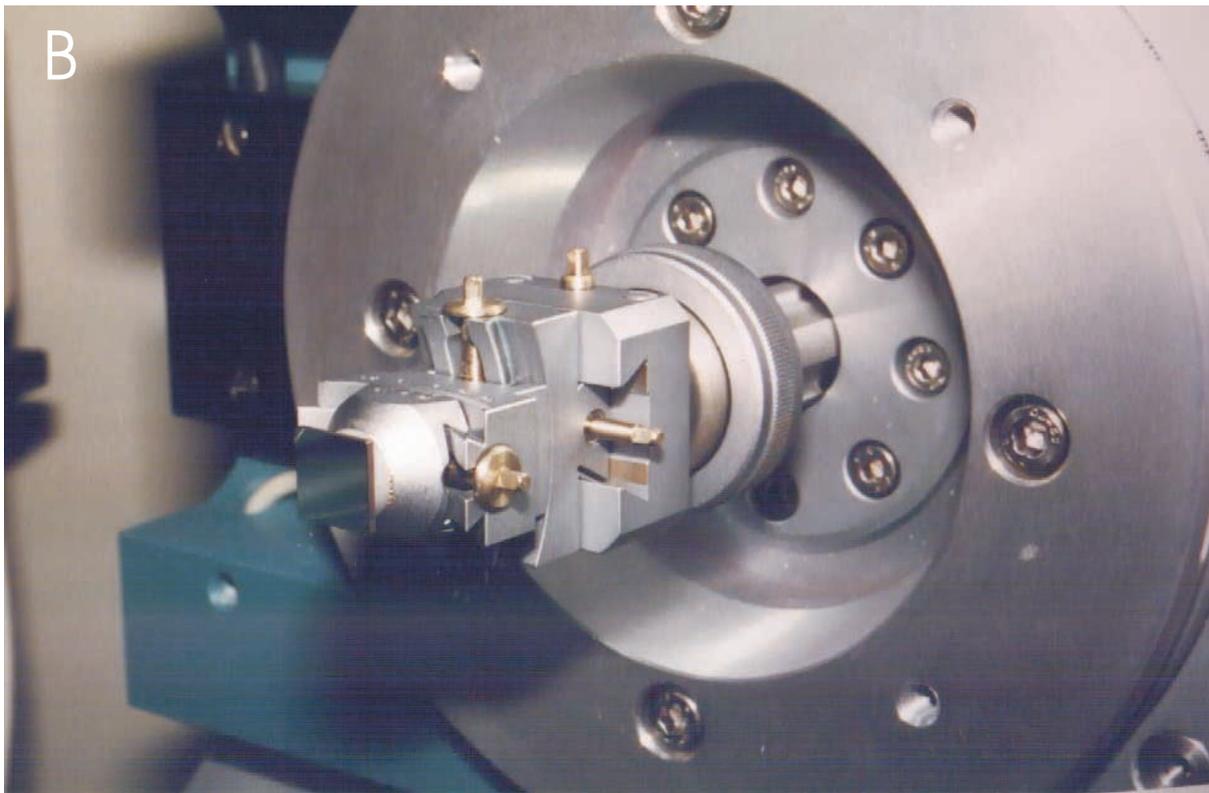
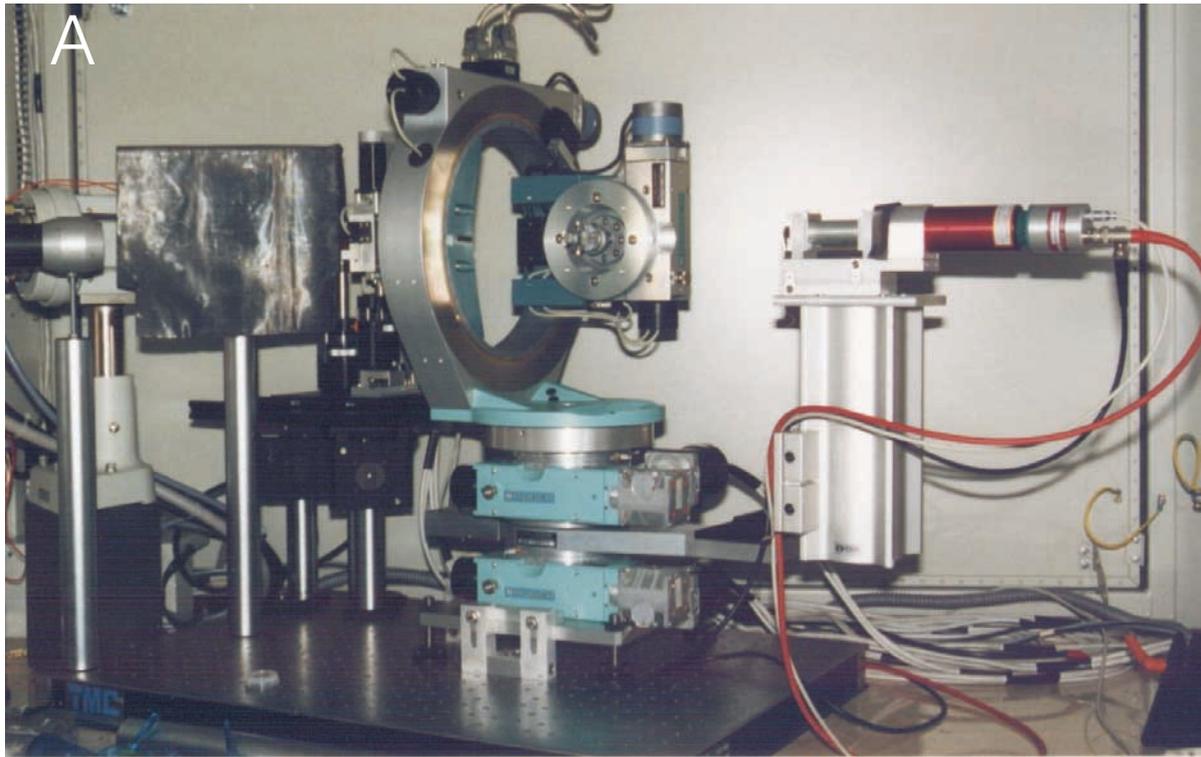


Abbildung 3.12: A: *Fotographie des Huber-Vierkreisdiffraktometers, aufgebaut an der Kobalt-Stehantode (siehe a. Abbildung 3.11). B: Eine typisch eingebaute Probe, welche in der Anlage durch einen Goniometerkopf einjustiert werden kann.*

3.5.2 Die HASYLAB Beamline C1

An der Beamline C1 des **H**amburger **S**ynchrotronstrahlungs**l**abors (HASYLAB) wird das weiße Spektrum der Synchrotronstrahlung in einem Ablenkmagneten des Positronenspeicherrings DORIS III emittiert und durch einen einfach fokussierenden Spiegel horizontal fokussiert. Der Strahlengang ist in Abbildung 3.13 nichtmaßstabsgetreu skizziert. Zur Monochromatisierung der Strahlung dient ein Si-(111)-Doppelkristallmonochromator. Die eingezeichnete Ionisationskammer dient zur Normalisierung der Messdaten sowie der Stabilisierung des Strahls über eine elektronische Rückkopplung zum Kippwinkel des ersten Monochromatorkristalls. Eine Normalisierung der Daten auf die Eingangsintensität ist bei Synchrotronmessungen unerlässlich, da eine Änderung der Primärstrahl-Intensität aufgrund des Intensitätszerfalls des Elektronen- bzw. Positronenstrahls auftritt. Die Fokussierung des Strahls vor dem Monochromator erhöht seine Parallelität am Probenort im Vergleich zu einer Fokussierung nach dem Monochromator. Bemerkenswert ist die starke Anisotropie der Strahldivergenz: Der in der Speicherringebene fokussierte Strahlfächer des Ablenkmagneten besitzt in dieser Richtung eine relativ hohe Divergenz. In Richtung der Ringnormalen ist die Divergenz aufgrund des intrinsisch kleinen Öffnungswinkels der Synchrotronstrahlung jedoch sehr gering. Für Diffraktionsexperimente steht an dieser Beamline ein vertikal eingebautes Sechskreisdiffraktometer der Firma Risø zur Verfügung. Es gleicht dem in Kapitel 3.3 vorgestellten Sechskreisdiffraktometer. Ein energieauflösender Röntgen-Detektor erlaubt die Eliminierung von Fluoreszenz.

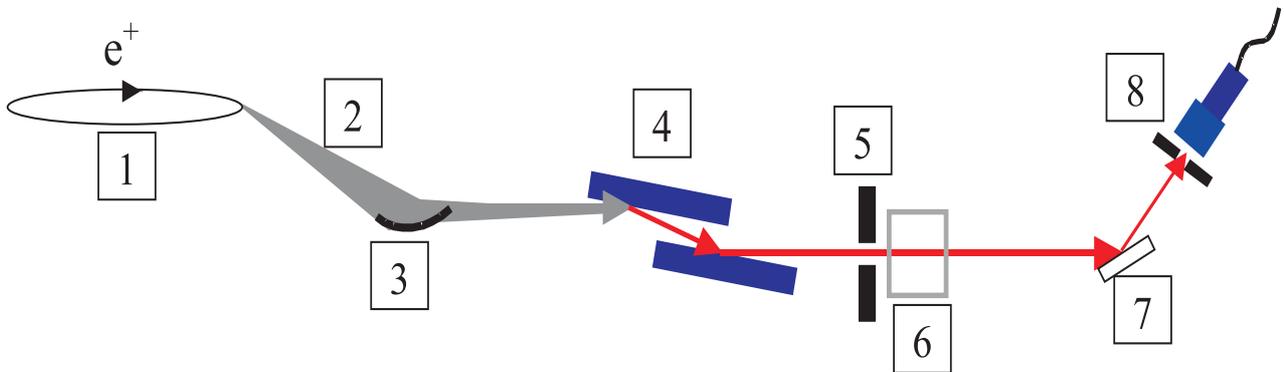


Abbildung 3.13: Die Beamline C1 am HASYLAB. 1. Positronenspeicherung DORIS III; 2. Synchrotronstrahlungsfächer des Ablenkmagneten (weißes Spektrum); 3. Horizontal fokussierender Spiegel; 4. Doppelkristallmonochromator (Si-(111)); 5. Eingangsblenden; 6. Ionisationskammer zur Messung der Eingangsintensität; 7. Probe auf Risø-Sechskreisdiffraktometer; 8. Detektorblenden und Detektor.

3.5.3 Die HASYLAB Beamline W1

An der Wiggler-Beamline W1 des HASYLAB liegt die Intensität des Eingangsstrahls etwa eine Größenordnung über der des Ablenkmagneten an der Beamline C1. Ein Si-(111)-

Doppelkristallmonochromator erlaubt eine Monochromatisierung des Primärstrahls. Zur Doppelfokussierung ist nach dem Monochromator ein Toroidaler Spiegel angebracht. Die Stabilisierung der Eingangsintensität erfolgt wie an C1 über eine elektronische Rückkopplung einer Ionisationskammer auf den ersten Monochromatorkristall. Die Normierung der Messdaten auf die Intensität des Eingangssignals kann jedoch im Gegensatz zur Beamline C1 nur auf eine Ionisationskammer erfolgen, die *vor* dem letzten Blendenpaar vor der Probe angebracht ist. Für Streuexperimente ist die Beamline W1 mit einem Risø-Sechskreisdiffraktometer ausgestattet. Ein NaI-Szintillationszähler steht zur Detektion der gestreuten Röntgenstrahlung zur Verfügung. Abbildung 3.14 zeigt den schematischen Aufbau der Beamline W1.

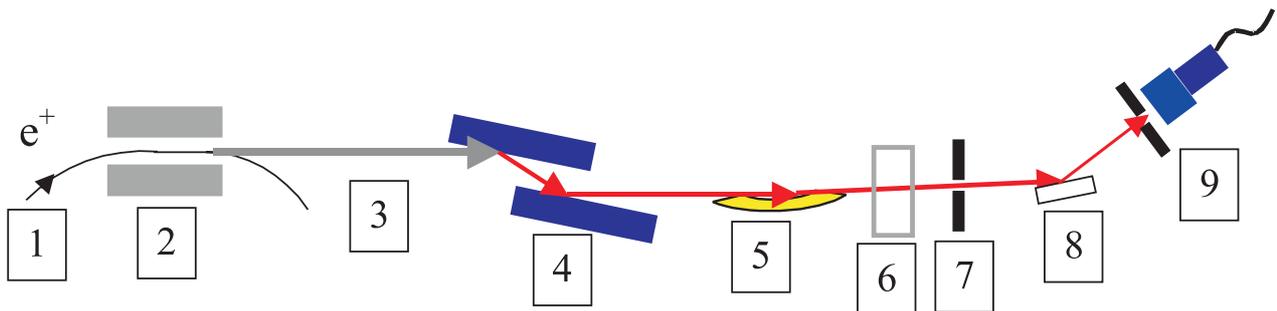


Abbildung 3.14: Die Beamline W1 am HASYLAB. 1. Positronenspeicherung DORIS; 2. Wiggler; 3. Synchrotronstrahlung (weißes Spektrum); 4. Doppelkristallmonochromator (Si-(111)); 5. Goldbedampfer, doppelfokussierender Spiegel; 6. Ionisationskammer zur Messung der Eingangsintensität; 7. Eingangsblende 8. Probe auf Risø-Sechskreisdiffraktometer; 9. Detektorblenden und Detektor.

3.5.4 Die ESRF Beamline ID01

Die Undulatorbeamline ID01 an der ESRF in Grenoble war während unserer Messzeit eine flussoptimierte Beamline, welche mit einem sagittal fokussierenden Si-(311)-Doppelkristallmonochromator ausgestattet war. Dadurch geht die für Undulatoren an Synchrotrons der dritten Generation übliche hohe transversale Kohärenz zugunsten eines erhöhten Flusses am Probenort teilweise verloren. Wie in Abbildung 3.15 gezeigt, soll durch die Anbringung von Spiegeln vor und nach dem Monochromator die Präsenz von höheren Harmonischen, welche den Monochromator passieren, unterdrückt werden, da der kritische Winkel stark mit der Energie der Strahlung abfällt (siehe Kapitel 2.1.5). Die Beamline-Optik erlaubt durch ihr System aus mehreren Blenden eine Kollimation des Strahls, was wegen der Verringerung der Divergenz eine große transversale Kohärenzlänge bedeutet. Diese Divergenz wird außerdem durch den Abstand Quelle(Undulator)-Probe von 48 m minimiert. Die Hochpräzisions-Blende vor der Probe erlaubte wohldefinierte Öffnungsweiten im Mikrometerbereich. Aufgrund des geringen verbleibenden Ionisationsvermögens bei minimaler Blendenöffnung und zur Verbesserung der Kohärenz am Probenort ist die Ionisationskammer zur Messung der Eingangsintensität vor

dem letzten Blendenpaar angebracht. Das hier vorhandene Diffraktometer war mit der für die Messungen in dieser Arbeit notwendigen UHV-Kammer nicht kompatibel. Deshalb wurde für diese Messungen eigens ein Fünfkreisdiffraktometer in horizontaler Geometrie aufgebaut. Es entspricht dem in Kapitel 3.3 vorgestellten Sechskreisdiffraktometer ohne die Möglichkeit der Drehung um α_i .

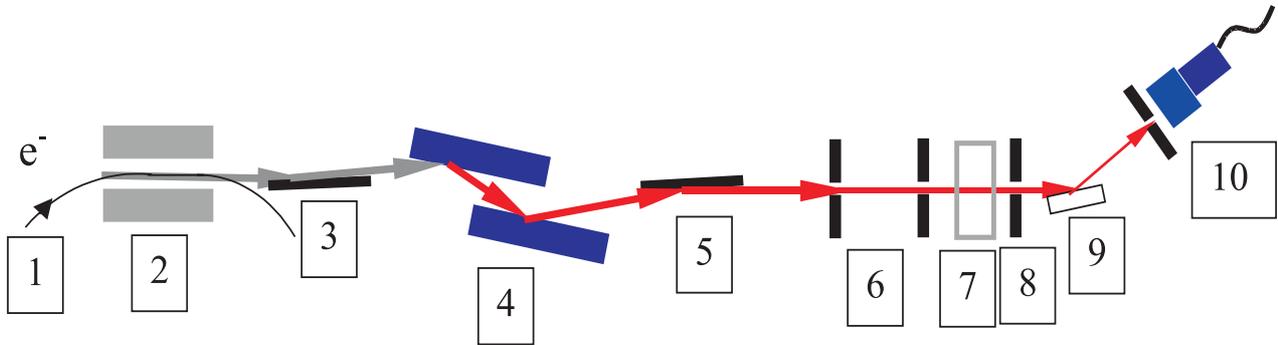


Abbildung 3.15: Die Beamline ID01 an der ESRF. 1. Elektronensynchrotron; 2. Undulator; 3. 1. Spiegel; 4. Horizontal fokussierender Doppelkristallmonochromator (Si-(311), stickstoffgekühlt); 5. 2. Spiegel; 6. Doppelblende im Abstand von 7 m; 7. Ionisationskammer zur Messung der Eingangintensität; 8. Präzisionsblende zur Einstellung von Strahlgrößen mit Mikrometergenauigkeit ("Pinhole"); 9. Probe auf Fünfkreisdiffraktometer; 10. Detektorblenden und Detektor.

3.6 Verwendete UHV-Kammern und Probenumgebung

Zum Schutz vor Oxidation wurde die Probe nach dem lithographischen Strukturieren in eine mit den üblichen Diffraktometern der Hersteller Huber und Risø kompatible, transportable UHV-Kammer, wie in Abbildung 3.16 gezeigt, eingebracht und permanent unter UHV-Bedingungen gehalten. Die Höhe des Berylliumfensters der Kammer, welches die Streuexperimente unter UHV-Bedingungen ermöglichte, begrenzte den Out-of-Plane-Streuwinkel 2θ zu etwa 40° , wie in Abbildung 3.16 eingezeichnet. Bei der Wahl der Energie der Synchrotronstrahlung musste diese Einschränkung berücksichtigt werden. Bei einem späteren Streuexperiment in Grenoble konnte diese Kammer jedoch aufgrund von Einschränkungen in der Bewegungsfreiheit des Diffraktometers nicht mehr verwendet werden. Die Kammer wurde deshalb umgebaut. Bei der neuen Kammer wurde anstelle eines Berylliumfensters ein Berylliumdom verwendet, der keine besonderen Einschränkungen auf die Streugeometrie zur Folge hatte. Beide Kammern sind in Abbildung 3.16 schematisch gezeichnet. Die Probenstationen in den Kammern besaßen einen eingebauten Tantaldrahtheizer. Die Probe selbst war mit Tantaldraht auf einem modifizierten Molybdänblock der Firma Riber befestigt, der mit einem Bajonettverschluss auf der Probenstation eingerastet war. Durch einen Federmechanismus wurde ein Thermoelement an die Rückseite des Molybdänblockes gedrückt. Zur Vermeidung von mechanischer Belastung wie auch zur thermischen Abschirmung des Heizers wurde das Thermoelement durch eine Keramikhülse geschützt. Außerdem wurde die Stromversorgung der Heizung sowie das

Thermoelement über eine UHV-kompatible Durchführung an eine elektronische Kontrolleinheit, bestehend aus einer Stromversorgung und einem Temperaturregler der Firma Eurotherm, angeschlossen. Eine Fotografie einer Probe auf einem Molybdänblock ist in Abbildung 3.17 A gezeigt und die einer heizbaren Probenstation in Abbildung 3.17 B.

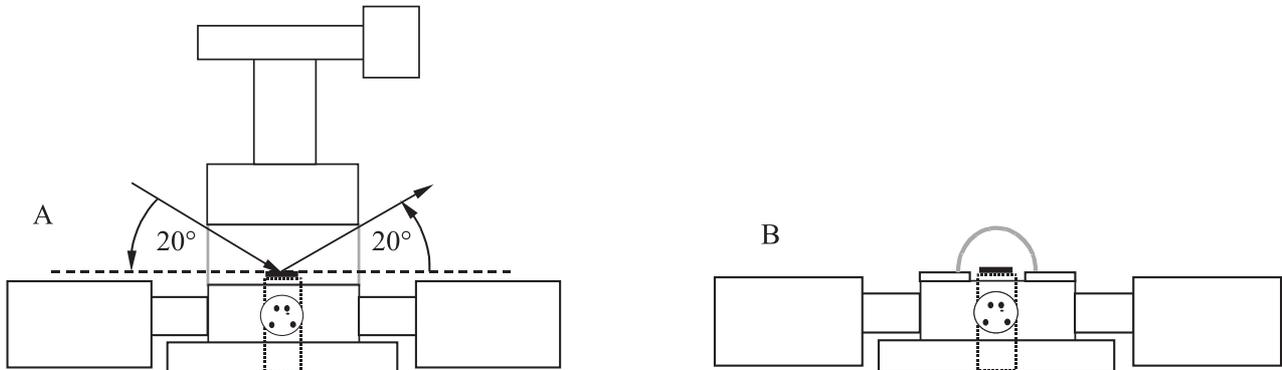


Abbildung 3.16: Die in den Streuexperimenten verwendeten UHV-Kammern in der Seitenansicht. A: Das zylindrische Berylliumfenster erlaubt jedoch nur einen auf 20° beschränkten Winkelbereich der ein- und austretenden Röntgenstrahlung. B: Die Kammer wurde mit einem Berylliumdom ausgestattet, was eine größere Winkelfreiheit ermöglicht. Im Vordergrund sind die Durchführungen für das Thermoelement und der Spannungsversorgung der Heizung dargestellt. Beide Kammern besitzen an den Seiten Ionengetterpumpen. Die Kammer in A besitzt gegenüber der Kammer in B den Vorteil, dass sie an die MBE-Anlage angeflanscht werden kann und somit einen Probentransfer unter UHV-Bedingungen ermöglicht.

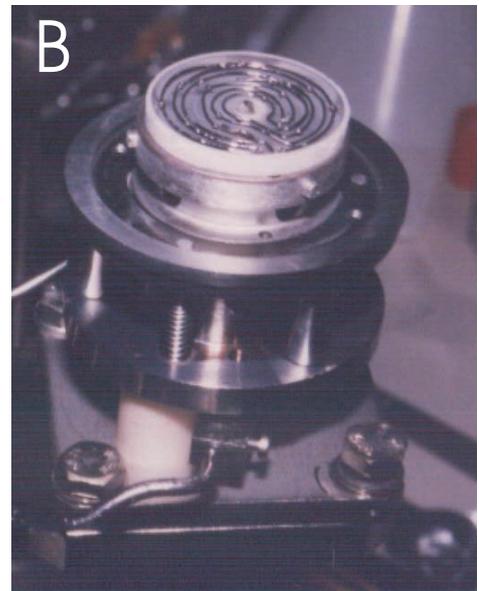
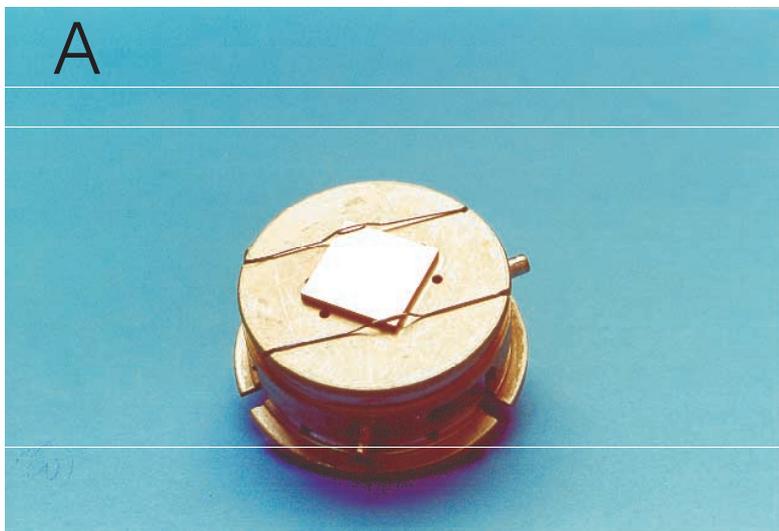


Abbildung 3.17: A: Fotografie einer $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ großen Probe auf einem Molybdänblock. Die Befestigung erfolgt mit Tantaldraht. B: Fotografie einer heizbaren Probenstation. Ein Bajonettverschluss erlaubt das Einrasten des Molybdänblockes. Im Zentrum des Heizers kann man das mit einer Keramikhülse umgebene Thermoelement erkennen.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen, um **binäre** Nanostrukturen herzustellen.

1. Basierend auf einem Selbstorganisationsprozess. In einem ersten Schritt werden Goldpartikel auf einem Niobfilm abgeschieden (Mizellenmethode), während in einem zweiten Schritt eine binäre Legierung in den Goldpartikeln erzeugt wird. Die Ausbildung einer binären Legierung in Nanopartikeln wurde in dieser Arbeit erstmals untersucht.
2. Ein lithographischer Strukturierungs-Prozess. Hier sollte ein durch Molekularstrahlepitaxie hergestellter dünner hochqualitativer Cu_3Au -Film mit lithographischen Methoden strukturiert werden. Die Auflösungsbegrenzung der Lithographie (Fotolackauflösung und Elektronenstrahlgröße) sowie die erforderliche Probengröße waren hier die Hauptprobleme.

In den folgenden Kapiteln werden die Herstellungsmethoden der Nano-Proben besprochen, sofern sie nicht bereits in Kapitel 3 erklärt wurden. Schwerpunkt der daran anschließenden Kapitel ist die strukturelle und temperaturabhängige Untersuchung der binären Nanostrukturen mit verschiedenen experimentellen Methoden, insbesondere der Röntgenstreuungsmethoden. Dabei wird ein Modell vorgestellt werden, welches die experimentellen Daten gut erklärt.

4.1 Herstellung von binären metallischen Nanostrukturen auf der Basis eines Selbstorganisationsprozesses

4.1.1 Abscheidung von Gold-Nanopartikeln auf der Probe MBE159

Als erster Schritt zur Herstellung von binären Nanostrukturen wurde ein von Spatz et al. [52][53][54] entwickelter **Selbstorganisationsprozess** gewählt, in dem Gold-Nanopartikel auf Oberflächen abgeschieden werden. Diese Methode erlaubte eine relativ schnelle Herstellung großflächig bedeckter Proben, was für Diffraktionsexperimente eine große Anzahl streuender Atome und somit intensive Streusignale bedeutet.

Der Selbstorganisationsprozess, wie er in unserem Fall zur Anwendung kam, beruht auf folgendem Prinzip [52]: Ein tensidähnliches Trägermolekül mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Ende ist in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst. Diesem Lösungsmittel wird ein Goldsalz hinzugegeben, welches für sich selbst im unpolaren Lösungsmittel praktisch unlöslich ist. Das Goldsalz wird jedoch an das polare Ende des Trägermoleküls gebunden. Wie Tenside haben auch diese Moleküle die Eigenschaft, Mizellen zu bilden. Der lipophile, also hydrophobe, Teil des Moleküls bevorzugt dabei eine Umgebung im unpolaren Lösungsmittel, während sich die polaren Köpfe der Moleküle aneinander lagern. Im Kern einer solchen Mizelle befindet sich

also eine durch die Anzahl der Moleküle definierte Menge Goldsalz. Wieviele Moleküle wiederum an der Bildung einer Mizelle beteiligt sind, hängt vom Design des Trägermoleküls ab. Wird nun ein Substrat in diese Lösung getaucht und langsam herausgezogen, lagert sich auf seiner Oberfläche eine monomizellare Schicht ab. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die organischen Trägermoleküle in einem Sauerstoffplasma verascht. Dieser Plasmaprozess dient gleichzeitig der Reduktion des Goldsalzes und es verbleiben Goldpartikel auf der Oberfläche. Ihre Größe und ihr Abstand sind durch das Design des Trägermoleküls steuerbar. Der Herstellungsprozess ist in Abbildung 4.1 skizziert.

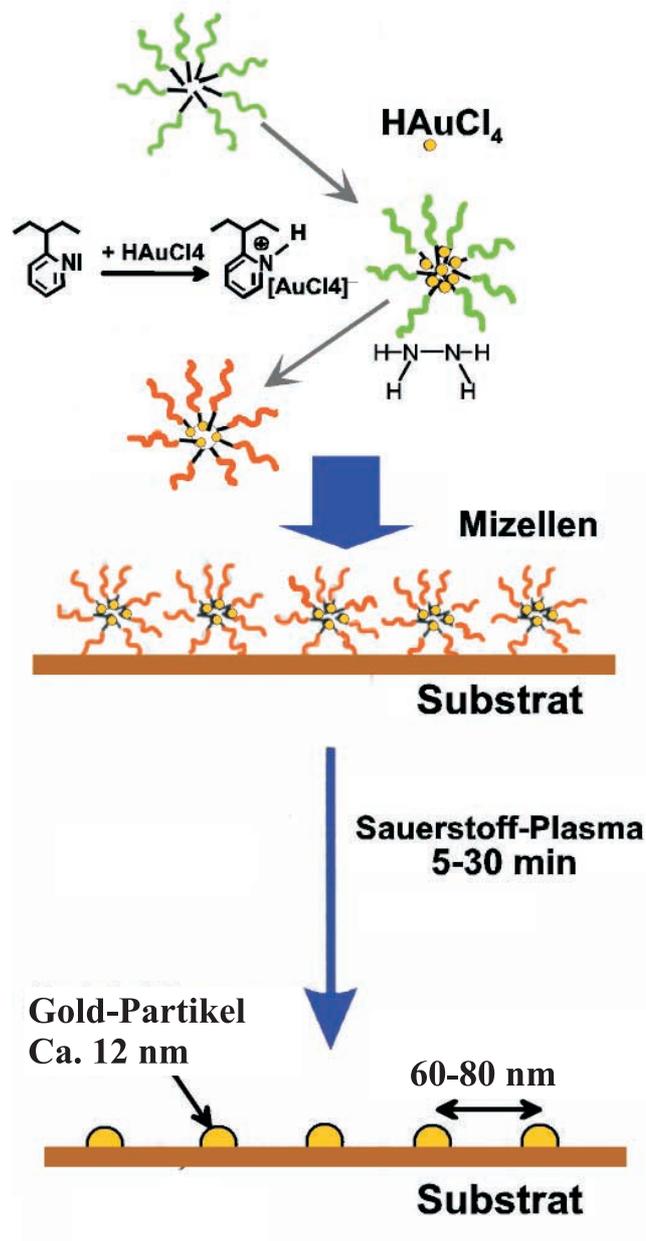


Abbildung 4.1: Herstellung von selbstorganisierten Goldpartikeln: Der chemische Prozess der Mizellenbildung durch tensidähnliche Trägermoleküle ermöglicht eine "Steuerung" der Partikelgröße. Die Beseitigung des Trägermoleküls erfolgt durch ein Sauerstoffplasma (Bild aus [52]).

In unserem Fall erfolgte die Abscheidung der Goldpartikel auf einen dünnen epitaktisch hergestellten Niob-(110)-Film auf einem Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0)-Substrat. Die Abscheidung der Goldpartikel erfolgte in der Gruppe P. Ziemann von der Universität Ulm. Die dichtest mögliche Flächenbelegung auf der Substratoberfläche durch die runden Mizellen führt sehr wahrscheinlich auf die beobachtete hexagonale Symmetrie. Eine Rasterkraftmikroskop-Aufnahme (AFM) der Probe MBE159 und seine Fouriertransformierte, welche in Abbildung 4.2 gezeigt sind, lassen eine gute Regelmäßigkeit des Abstandes benachbarter Partikel und die hexagonale Symmetrie erkennen. Aus Abbildung 4.2 kann ebenso gesehen werden, dass die Partikel nahezu monodispers gebildet werden, obgleich eine AFM-Messung von Strukturen dieser Größe keine verlässliche Größeninformation in lateraler Richtung aufgrund der AFM-Spitzengröße enthält.

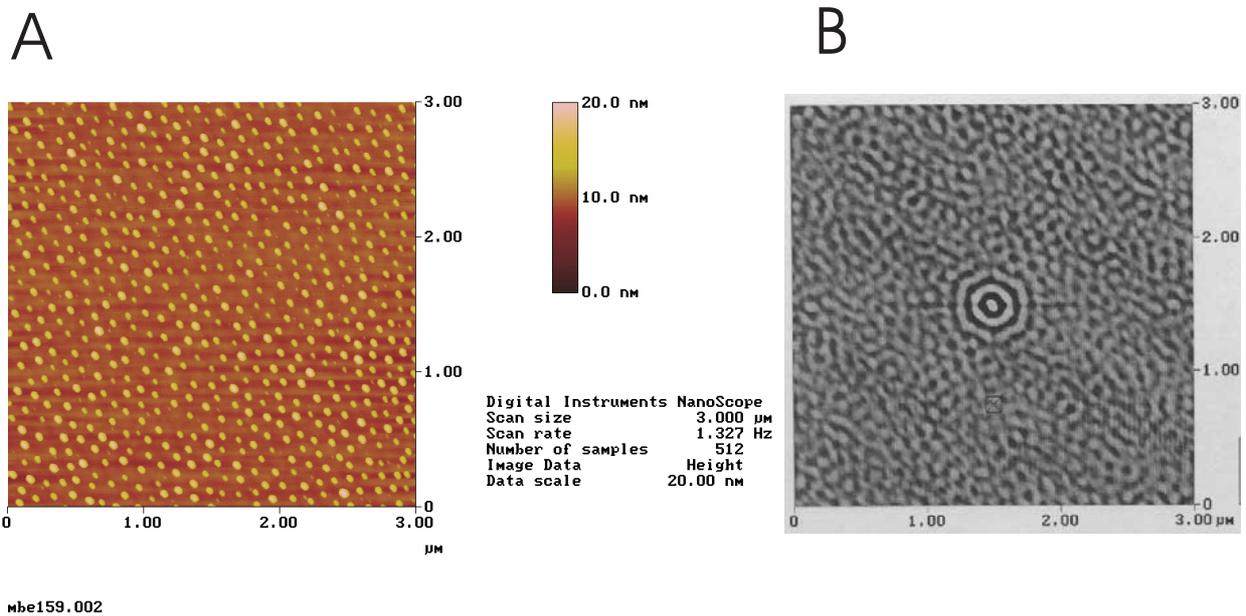


Abbildung 4.2: A: AFM Aufnahme der nahezu monodispers gebildeten Goldpartikel auf dem Niobfilm MBE159. B: Fouriertransformierte von A (Bilder von J. Eisenmenger, Universität Ulm). Erkennbar ist der regelmäßige Abstand zum nächsten Nachbar sowie andeutungsweise die hexagonale Symmetrie, hervorgerufen u. a. durch die dichtest mögliche Flächenbelegung.

4.1.2 Charakterisierung der Goldpartikel

In einem ersten Synchrotron-Streuexperiment mit harter Röntgenstrahlung an der C1-Beamline des HASYLAB in Hamburg (siehe Kapitel 3.5) sollten die kristalline Struktur, Größe und Kristallorientierung der Goldpartikel bestimmt werden. Nachdem eine vorbereitende Messung in spekulärer Geometrie (siehe Kapitel 3.4) an einer hauseigenen Co-Stehantode keine Intensität an der Goldposition zeigte, lag bereits die Vermutung nahe, dass die Gold-Nanopartikel keine ausgeprägte kristalline Vorzugsrichtung besitzen. Ursache dafür kann eine Oxidation der Nioboberfläche sein, die dann keine epitaktische Beziehung der Goldpartikel mit der Nb-

Oberfläche zulässt. Da die Probe einen Monat an Luft aufbewahrt wurde und im Herstellungsverfahren der Nanopartikel einem Sauerstoffplasma ausgesetzt war, war natürlich mit der Bildung einer Oxidationsschicht zu rechnen [55]. In einer Reflektivitätsmessung, die in Abbildung 4.3 gezeigt ist, konnte dies bestätigt werden.

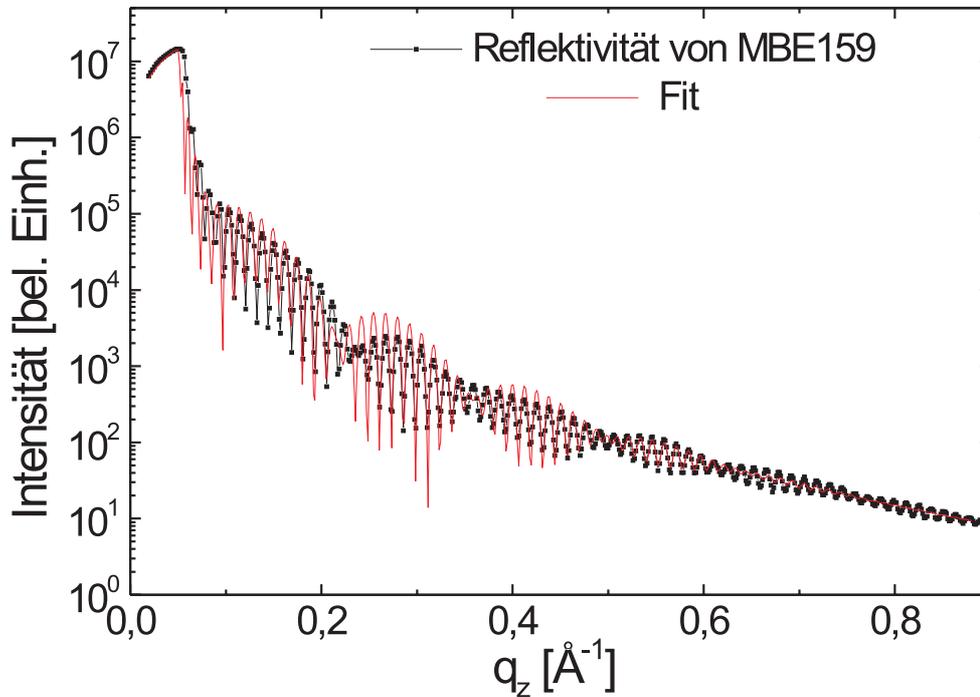


Abbildung 4.3: Reflektivitätskurve der Probe MBE159, gemessen an der Beamline C1 des HASYLAB. Erkennbar sind die Schichtdickenoszillationen des 424 Å dicken Niobfilms und der 45 Å dicken Oxidschicht, welche aus der Anpassung der Daten extrahiert werden können.

Abbildung 4.3 zeigt die aufgenommene Reflektivitätskurve der Probe MBE159, welche am C1-Strahlrohr nach Aufbringen der Partikel mit 11 keV-Photonen gemessen wurde. Klar erkennbar sind zwei Perioden aus denen die Schichtdicken von 424 Å für den Nb-Film und 45 Å für die Oxidschicht mittels dem Fitprogramm Bocfit ermittelt werden können. Es sei angemerkt, dass Bocfit auf dem Parratformalismus beruht [56]. Über die Ausbildung einer NbO-Schicht dieser Dicke bei Oxidation an Luft wird speziell für das hier vorliegende System eines Nb-(110)-Films auf einem Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0)-Substrat (ohne Goldpartikel) in [55] berichtet. Dabei wird auch eine Oxidschichtdicke von ca. 50 Å gefunden.

In der Synchrotronmessung an der Beamline C1 des HASYLAB konnte bei einer spekulären Messung mit 11 keV Photonen nur der Au-(200)-Peak gemessen werden, da die Position des Au-(111) zu nahe am sehr intensiven Niob-(110)-Peak lag; die Intensität des Nb-(110)-Ausläufers würde dabei weit über der Intensität des Au-(111)-Reflexes liegen. Die außerordentlich geringe Intensität des Au-(200) Reflexes mit 0,5 Zählereignissen pro Sekunde, wovon

0,4 Zählereignisse als Untergrund vorhanden waren, bestätigte die Vermutung einer Pulververteilung der Kristallorientierungen. Abbildung 4.4 A zeigt den Au-(200)-Peak aufgenommen in spekulärer Messgeometrie. Um Störungen durch den Niobreflex auf dem spekulären Pfad zu vermeiden, wurde deshalb in der Geometrie des streifenden Einfalls am kritischen Winkel des Niobfilms gemessen. Nach Einstellung des Winkels der Probenoberfläche zum Primärstrahl in Out-of-Plane-Richtung (α_i) wurden die Scans der Au-Reflexe nur durch Bewegung des Detektors aufgenommen. Dies geschah unter der Annahme einer pulverartigen Verteilung der Kristallorientierungen der Nanopartikel, wie bereits erwähnt. Abbildung 4.5 zeigt die Geometrie des streifenden Einfalls. Die horizontale Scanrichtung des Detektors ist als gepunkteter Pfeil dargestellt.

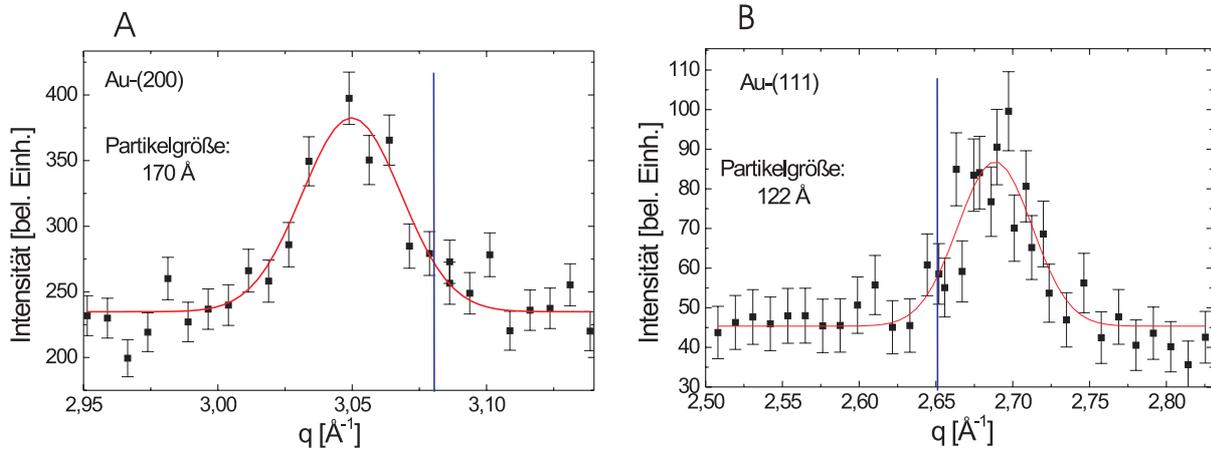


Abbildung 4.4: Die gemessenen Reflexe der Gold-Partikel: A: Au-(111) und B: Au-(200). Aus der Breite der Reflexe kann die kristalline Größe abgeschätzt werden. Als senkrechte Linien sind die Positionen eingezeichnet, die man für die Volumengitterkonstante von Gold erwartet.

Trotz des geringen Untergrundes der Messung unter streifendem Einfall waren die gestreuten Intensitäten schwer auszumachen. Aufgrund der schlechten Strahlausnutzung bei sehr kleinen Winkeln konnte nur der Au-(111)-Reflex mit einer Intensität von nur 0,2 Zählereignisse je Sekunde vermessen werden, wovon allerdings nur 0,1 als Untergrund vorhanden waren. Dies ist in Abbildung 4.4 B gezeigt. Die Intensität des Au-(200)-Peaks in dieser Geometrie war jedoch zu schwach, um gemessen zu werden.

Aus den gemessenen Breiten der Peaks konnte die jeweilige Partikelgröße gemäß Gleichung (2.16), unter Vernachlässigung von Verzerrungseffekten, abgeschätzt werden. Demzufolge liegt eine kristalline Goldpartikelgröße von 120 Å parallel zur Oberfläche und 170 Å senkrecht dazu vor. Dies lässt nicht notwendigerweise eine Aussage über die tatsächliche Form und Größe der Nanopartikel zu, da hierdurch nur die Größe der Mosaikblöcke gegeben ist. Es ist jedoch leicht vorstellbar, dass ein Nanopartikel aus nur einem Mosaikblock besteht. Die aus der AFM-Aufnahme in Abbildung 4.2 abschätzbare Partikelgröße ist auch von dieser Größenordnung. Abbildung 4.4 zeigt die gemessenen Streusignale, welche aufgrund ihrer Position als die Au-(200)- und Au-(111)-Reflexe gesehen werden. Zusätzlich ist als senkrechte Linie die Position

eingezeichnet, die sich aus der Volumengitterkonstante von 4.08 \AA für Gold errechnet.

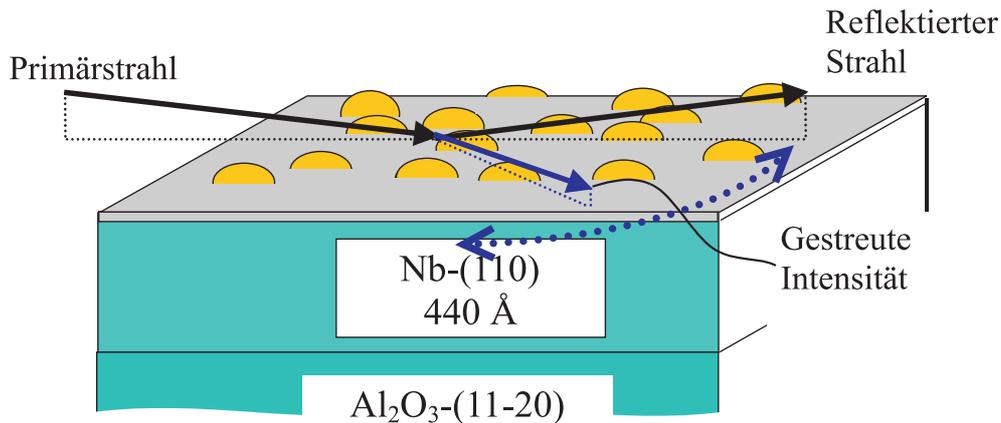


Abbildung 4.5: Charakterisierung der Gold-Nanopartikel. Die Messung der pulverartigen Verteilung der Nanopartikel wurde unter streifendem Einfall durchgeführt, wobei nur der horizontale Detektorwinkel gescannt wurde (gepunkteter Pfeil).

Die Abweichung der hier gemessenen Position von der berechneten kann verschiedene Ursachen haben. Denkbar sind Verunreinigungen aufgrund des Entstehungsprozesses der Goldpartikel, wie sie durch unvollständige Reduktion des Goldsalzes auftreten können. Als einzigem Einfluss widerspricht dieser Vermutung jedoch die Anisotropie der Peak-Verschiebung: Die in der horizontalen Geometrie vermessenen Partikel weisen gegenüber dem Volumenkristall eine komprimierte Gitterkonstante auf, wohingegen sich für die auf dem spekulären Pfad gemessenen Partikel eine Dehnung der Gitterkonstante ergibt. Wahrscheinlich ist deshalb auch eine Störung der Symmetrie der Richtungen parallel und senkrecht zur Oberfläche des Niobfilms durch den Einfluss der Nioboberfläche maßgeblich. Entlang der Oberfläche erfahren die Nanokristalle eine Beeinflussung durch die Potentiallandschaft des Nioboxids. Quantifizieren lässt sich bei der geringen Anzahl gemessener Peaks und deren Qualität jedoch keine der beiden Vermutungen.

4.1.3 Herstellung einer binären Legierung in den kristallinen Gold-Nanopartikeln

Aufgrund der Erfahrungen mit dem epitaktischen System Cu_3Au -(111) auf Nb-(110) auf Al_2O_3 -($11\bar{2}0$) (siehe Kapitel 4.2.1) wurden die Goldpartikel auf Nb-(110) abgeschieden, da wir uns erhofften, es könne nach dem Aufwachsen einer entsprechenden Menge Kupfer und einem Temperprozess eine Cu_3Au -Legierung in den Goldpartikeln ausgebildet werden. Nach der Charakterisierung der Goldpartikel wurde eine der Größe und dem Abstand der Partikel angepasste Menge Kupfer auf die Probe aufgedampft. Dies geschah in der hauseigenen MBE-Anlage (siehe Abbildung 3.2). In einem anschließenden Temperprozess von 8 Stunden Dauer bei 450°C sollten zwei Dinge erreicht werden:

1. Diffusion sollte ein teilweises „Aufsaugen“ des Kupfers in die Gold-Nanopartikel bewirken und die Bildung einer binären Legierung in den Partikeln ermöglichen.

2. Eine Ausbildung einer bevorzugten Kristallorientierung der Nanopartikel sollte aufgrund der epitaktischen Beziehung zwischen Nb-(110) und Cu_3Au -(111) (siehe Kapitel 4.2.2) erfolgen.

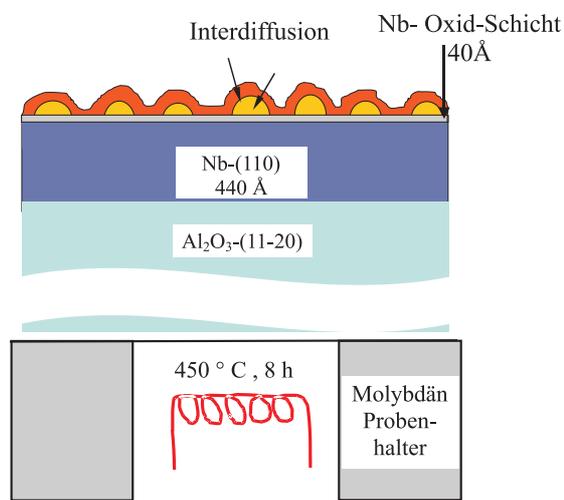


Abbildung 4.6: Nach dem Aufdampfen einer Kupferschicht ermöglicht ein Temperprozess die Bildung einer binären Legierung in den Nanopartikeln. Bei der Berechnung der Kupfermenge wurde berücksichtigt, dass nur ein Teil des Kupfers in die Goldpartikel diffundiert.

4.1.4 Charakterisierung der hergestellten binären Legierung in den Nanopartikeln

Nach Aufdampfen von Kupfer und dem oben beschriebenen Temperprozess wurde die Probe mit Synchrotronstrahlung an der C1-Beamline am HASYLAB mit 11 keV Photonen untersucht. Bei einer Messung auf dem spekulären Pfad stellte sich jedoch heraus, dass die gewünschte Vorzugsorientierung sich nicht eingestellt hatte. Eine Messung unter streifendem Einfall, wie bei der Charakterisierung der Goldpartikel, brachte ebenfalls keine ausreichenden Intensitäten der Legierungsreflexe. Die Streugeometrie wurde deshalb geändert, um die Strahlausnutzung zu optimieren: Der Anstellwinkel der Probe zum Primärstrahl wurde auf 4° erhöht, damit die Probe möglichst viel Strahl "sieht". Die Messungen wurden dann wieder als Pulvermessungen in horizontalen- und vertikalen Detektorscans durchgeführt. Dabei wurden mehrere Peaks gefunden, denen Legierungen aus Kupfer und Gold unterschiedlicher Stöchiometrie zugeordnet werden können. Am stärksten (in beiden Scangeometrien) war ein Reflex, welcher einem Netzebenenabstand von 2,23 Å (vertikal) bzw. 2,29 Å (horizontal) entspricht; dies ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Bei Annahme einer zumindest näherungsweise kubischen CuAu-Legierung entspricht dies dem (111)-Netzebenenabstand für eine kubische Gitterkonstante von 3,86 Å bzw. 3,98 Å. Dies lässt vermuten, dass die Stöchiometrie dieser Legierung zwischen CuAu und CuAu₃ liegt. Aus den Peakbreiten berechnet sich eine Partikelgröße in vertikaler Geometrie von etwa 450 Å sowie in horizontaler Geometrie von 760 Å. Die wesentlich höhere Intensität in der horizontalen Geometrie zeigt, dass keine perfekte Pulververteilung mehr

vorliegt. Abbildung 4.7 zeigt diesen intensiven Reflex für beide Scangeometrien (man beachte das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis für beide Messgeometrien).

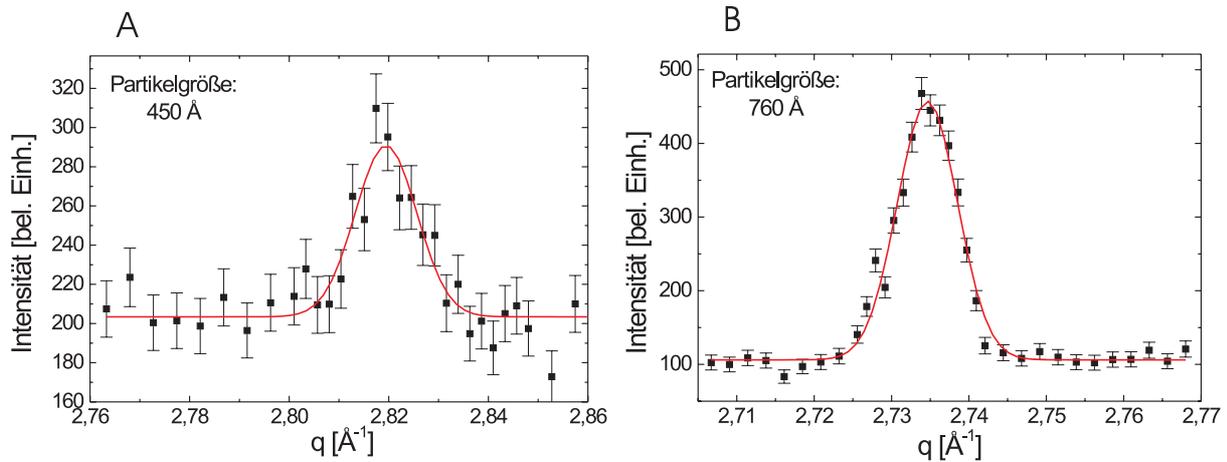


Abbildung 4.7: Aufgenommene Pulverpeaks einer Cu-Au-Legierung. A: vertikaler Detektorscan. B: horizontaler Detektorscan. Der Unterschied in der Intensität von A und B zeigt, dass eine Vorzugsorientierung der Kristallite vorliegt.

Sowohl der Unterschied in der Intensität als auch der Unterschied des Netzebenenabstandes lassen den Schluss zu, dass beide Peaks von unterschiedlichen Kristalliten herrühren. Diese Kristallite können leicht unterschiedliche Stöchiometrie besitzen und haben unterschiedliche Vorzugsorientierungen. Diese Interpretation lässt den Effekt von Gitterverzerrungen jedoch unberücksichtigt.

Außer diesen Peaks wurden in der horizontalen Geometrie zwei weitere gefunden, die sich aufgrund ihrer Positionen reinem Gold, also Au-(111), und der Legierung Cu_3Au (ebenfalls dem (111)-Reflex) zuordnen lassen; diese sind in Abbildung 4.8 gezeigt.

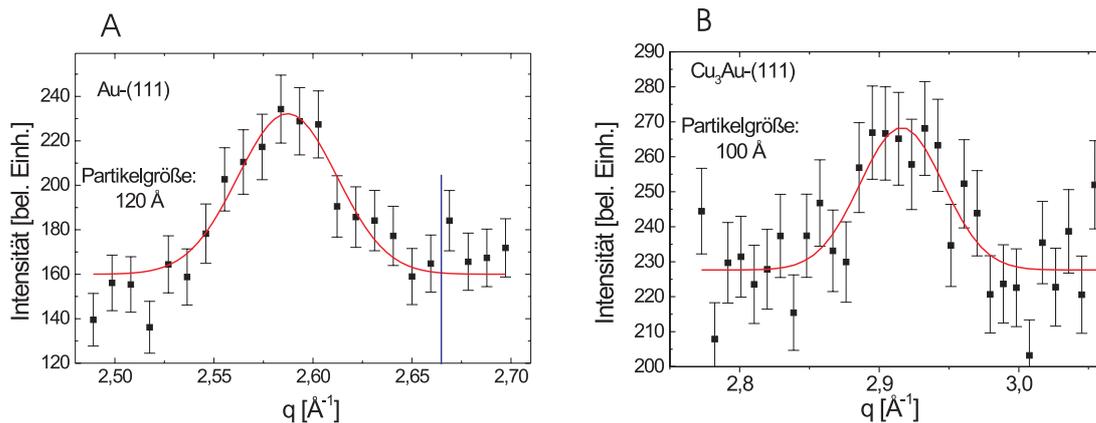


Abbildung 4.8: In horizontalem Detektorscan aufgenommene Pulverpeaks. A: Au-(111)-Reflex mit einer Partikelgröße von 120 \AA . B: Cu-Au-(111)-Reflex nahe der Stöchiometrie von Cu_3Au .

Die Partikelgrößen betragen 120 \AA und 100 \AA . Die Gitterkonstante, die sich aus der Position des Goldpeaks errechnet, weicht um 2,7 % von der Volumengitterkonstante von Gold ($a_{\text{Au}}=4,08$

Å) ab. In Abbildung 4.8 ist die Position für die Volumengitterkonstante von Gold als senkrechte Linie eingezeichnet. Die errechnete kubische Gitterkonstante für den Cu_3Au -(111)-Reflex von $3,73 \text{ \AA}$ entspricht relativ genau der für dünne Filme dieser Stöchiometrie gemessenen von $3,74 \text{ \AA}$ (siehe Kapitel 4.2.4) [42].

4.1.5 Strukturelle Interpretation der vermessenen Legierungsreflexe

Wie bereits vermutet, liegt nach dem Temperprozess keine perfekte Pulververteilung der Nanokristallite mehr vor. Die erhoffte [111]-Orientierung in spekulärer Richtung hat ebenfalls nicht stattgefunden. Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass keine Peaks der Gitterkonstante von Kupfer ($a_{\text{Cu}}=3,61\text{\AA}$) zugeordnet werden konnten. Dies bedeutet, dass praktisch kein kristallines Kupfer auf der Probe vorhanden war. Der besonders intensive Peak in der horizontalen Geometrie, welcher einer Cu-Au-Legierung zugeordnet werden kann, zeigt dieselbe Vorzugsorientierung seiner

111

-Richtung, wie sie vor dem Aufdampfen von Kupfer die Goldpartikel besaßen. Die Größe dieser Kristallite liegt in der Größenordnung des Abstandes der Goldpartikel nach dem Abscheidungsprozess, welcher aus dem AFM zu etwa 1100 \AA bestimmt werden kann. Dies lässt die Interpretation zu, dass eine vollständige Interdiffusion von Kupfer und Gold stattgefunden hat. In diesem Fall muss jedoch die aufgedampfte Kupfermenge zu gering gewesen sein. Dies kann seine Ursache darin haben, dass die benötigte Menge aus der im Streuexperiment ermittelten *kristallinen* Größe der Goldpartikel berechnet wurde. Vermutlich waren diese nicht vollständig kristallin oder bestanden z. T. aus mehreren Mosaikblöcken. Deshalb ergibt sich die Stöchiometrie der entstandenen Legierung zu einem höheren Goldgehalt als vorgesehen. Abbildung 4.9 zeigt eine STM-Aufnahme sowie eine schemenhafte Interpretationsmöglichkeit der Realraumstruktur.

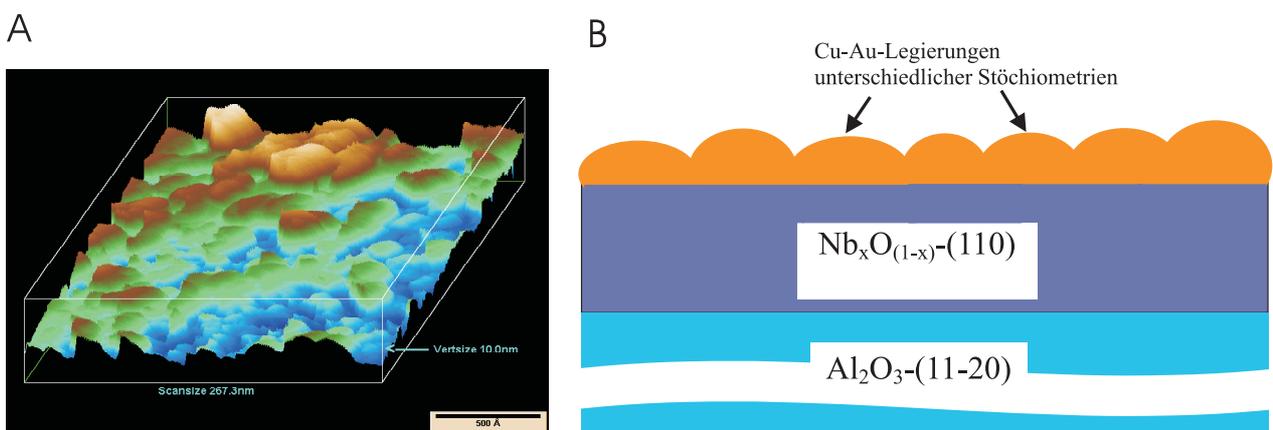


Abbildung 4.9: A: STM-Aufnahme der Probe MBE159 nach dem Aufdampfen von Kupfer auf die Gold-Nanopartikel. Die räumlich klar getrennten Partikel aus Abbildung 4.2 scheinen verschwunden. B: Schematische Interpretationsmöglichkeit der Realraumstruktur: Im Bereich der Probenmitte hat eine vollständige Interdiffusion von Cu und Au stattgefunden. Die einzelnen kristallinen Partikel sind nicht mehr klar voneinander getrennt.

Die Existenz weiterer schwächerer Peaks von verbliebenem Gold und einer kupferhaltigeren Legierung können von einem Temperaturgradienten auf der Probe während des Temperprozesses herrühren. Dadurch hat am kälteren Rand der Probe eine unvollständige Durchmischung beider Materialien stattgefunden. Zur Überprüfung dieser Vermutungen wurden STM-Bilder von der Probe aufgenommen, wie exemplarisch in Abbildung 4.9 gezeigt. Diese zeigen keine Auffälligkeiten an der Oberfläche, sondern nur eine makroskopische Rauigkeit. Dies scheint eine weitgehende "Auflösung" oder Durchmischung der Goldpartikel mit der Kupferumgebung zu bestätigen. Die Interpretation solcher Aufnahmen ist im Falle dünner Metallfilme, deren Leitfähigkeit stark vom Oxidationsgrad abhängt, jedoch schwierig. Auch der Einfluss von inhomogener Oxidation der Oberfläche kann den Einfluss der tatsächlichen Topographie verfälschen.

4.1.6 Abschließende Bewertung der Herstellung der binären Nanostrukturen auf der Basis der Selbstorganisationsmethode

Zusammenfassend lassen sich aus dem Experiment zur Herstellung binärer Nanostrukturen folgende Schlüsse ziehen:

1. Der chemische Abscheidungsprozess ermöglicht die Herstellung kristalliner metallischer Gold-Nanopartikel; diese nehmen auf einer oxidierten Nioboberfläche keine Vorzugsorientierung ein (pulverartige Ausrichtungsverteilung der Nanokristalle).
2. Aufgrund der Brechung der UHV-Bedingungen lässt sich für Niob keine höchste Oberflächengüte (MBE-Qualität) erreichen. Es befindet sich eine 45 Å dicke Oxidschicht auf dem Niobfilm
3. Dennoch konnte die Bildung von kristallinen binären Legierungspartikeln, nachdem die Goldpartikel mit Kupfer bedampft und acht Stunden getempert worden waren, gezeigt werden. Die Betrachtung der Realraumstruktur im STM ließ keine Ausbildung separater Partikel auf einer Oberfläche erkennen.
4. Die Beobachtung mehrerer Legierungs-Peaks unterschiedlicher Stöchiometrie, die verschiedenen (111)-Netzebenenabständen von kubischen Gittern zugeordnet werden können, zeigt dennoch, dass eine lokal homogene Durchmischung der Komponenten Kupfer und Gold stattgefunden hat. Die Befürchtung, dass anstelle der Ausbildung einer homogenen Legierung um jeden Gold-Nanopartikel nach dem Aufdampfen von Kupfer eine Region mit kontinuierlicher Konzentrationsausschmierung bildet, hat sich nicht bewahrheitet. Die Peaks würden dann ineinanderlaufen und sich kaum aus dem flachen Untergrund abheben.

Prinzipiell stellt diese Methode also eine Möglichkeit dar, binäre Nanopartikel bis zur Größe von einigen Nanometern in kristalliner Form herzustellen, obgleich sich eine pulverartige Verteilung der Nanopartikel einstellt. Das Bedampfen der Goldpartikel mit Kupfer bedarf noch

weiterer Verbesserungen. Ein erster Schritt wäre die Verwendung oxidationsunempfindlicher Substrate anstelle von Niobfilmen. Die durch den chemischen Prozess hervorgerufenen Verunreinigungen ließen sich dann durch ein Ausheizen der Probe zum Teil beseitigen. Dadurch wären MBE-verträglichere Bedingungen realisierbar.

4.2 Herstellung von dünnen Cu_3Au -Filmen

4.2.1 Epitaktisches Wachstum von Nb-(110)-Filmen auf Saphir ($11\bar{2}0$)-Substraten

Um reproduzierbar dünne, hochkristalline und, im Falle von Cu_3Au , geordnete Filme mit MBE-Methoden herzustellen, muss zuerst ein geeignetes Substrat gewählt werden. Für die Eignung sind vor allem zwei Dinge wichtig:

- Die In-Plane-Gitterkonstanten von Substrat- und Filmmaterial sollten möglichst gleich groß sein.
- Die interatomare Bindung zwischen den Oberflächenatomen des Substrates und den Filmatomen sollte möglichst stark sein.

Sind diese beiden Bedingungen hinreichend erfüllt, so wird sich die Anordnung der Atome in der ersten Lage des Films an diejenige des Substrates anpassen. Man spricht dann von einer kommensurablen Grenzfläche [57]. Dieser geometrische Sachverhalt ist in Abbildung 4.10 skizziert.

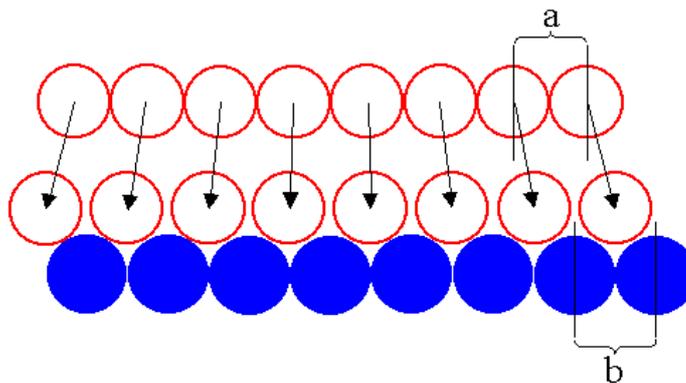


Abbildung 4.10: Zum kommensurablen Filmwachstum: Den Filmatomen (offene Kreise) mit der Gleichgewichtsgitterkonstante a wird in der ersten Atomlage die Gitterkonstante b des Substrates (ausgefüllte Kreise) aufgezwungen [57][58].

Liegt eine geringe Differenz der Gitterkonstanten vor, so wird in den ersten Atomlagen des Films eine Verzerrung vorliegen. Kommen weitere Atomlagen hinzu, so wird die elastische Energie im Film und somit auch die Spannung an der Grenzfläche zunehmen.

Ist die Bindung zwischen Substrat und Film zu schwach, oder die Differenz zwischen beiden Gitterkonstanten zu groß, um diesen Spannungen entgegen zu wirken, so kann während des

Wachstums die unterste Atomlage zur eigentlichen Gitterkonstante des Filmmaterials relaxieren. Die Grenzfläche wird dann inkommensurabel. Eine inkommensurable Grenzfläche ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

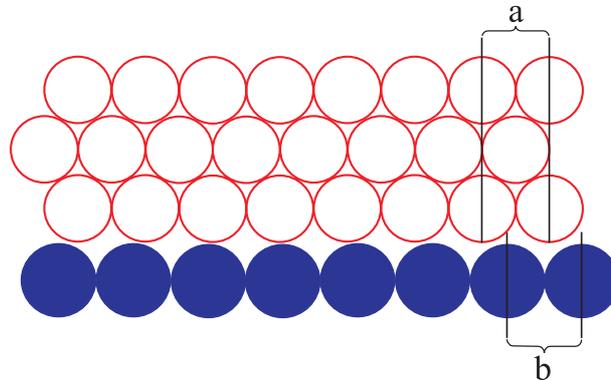


Abbildung 4.11: *Inkommensurables Filmwachstum: Nach dem Aufwachsen mehrerer Atomlagen (offene Kreise) relaxiert der Film auch an der Grenzfläche zur Gleichgewichtsgitterkonstante a . Es bestehen keine interatomaren Bindungen zum Substrat (ausgefüllte Kreise) mit Gitterkonstante b [57] [58].*

Je nach Wachstumstemperatur und Oberflächenenergie des Filmmaterials kann in einem solchen Fall der Film nach einigen Atomlagen zu Inseln separieren, die sich tröpfchenförmig zusammenziehen. Diese Art des Wachstums bezeichnet man als **Stranski-Krastanov-Wachstum** [57]. Bei bestimmten Systemen kann, im Falle sehr schwacher Bindung zwischen den Materialien, dieses Tröpfchenwachstum sofort einsetzen und wird **Volmer-Weber-Wachstum** genannt [57].

Von einem epitaktischen System spricht man beim **Frank-Van der Merve-Wachstum**. Dabei wird eine geringe Fehlanpassung der Gitterkonstanten bei einem Anwachsen der elastischen Energie mit der Filmdicke dadurch kompensiert, dass nach einigen Atomlagen die Gitterverzerrung meistens durch Fehlstellen kompensiert wird und der Film in der volumeneigenen Gitterkonstante weiterwächst [57]. Diese Kompensation soll in Abbildung 4.12 angedeutet werden.

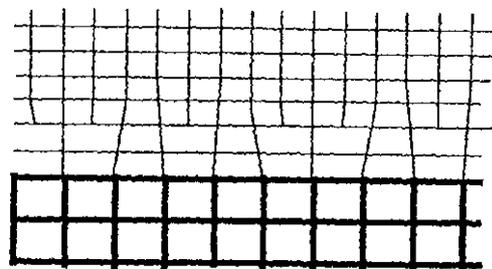


Abbildung 4.12: *Epitaktisches Filmwachstum: Nach dem Aufwachsen mehrerer Atomlagen werden Verzerrungen durch Einbau von Fehlstellen kompensiert. Der Film wächst mit der Gleichgewichtsgitterkonstante weiter. Die kommensurable Grenzfläche bleibt bestehen [57].*

Diese Form des Wachstums liegt bei einem Nb-(110)-Film auf einem Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0)-Substrat vor [58] [59] [60] [61].

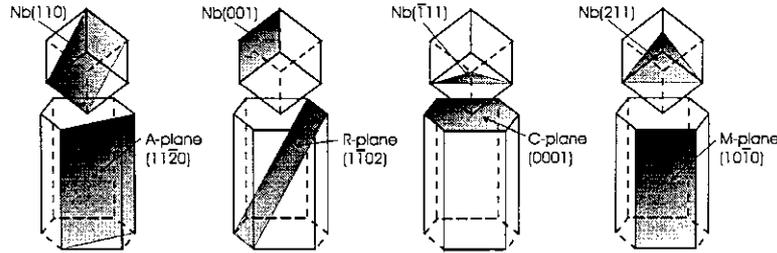


Abbildung 4.13: *Das dreidimensionale epitaktische System Niob-Saphir (aus[59]).*

Das epitaktische System Niob-Saphir wurde bereits für eine Vielzahl von Saphiroberflächen untersucht. Aufgrund der jeweils geringen Fehlanpassung der Gitterkonstanten in alle drei Raumrichtungen spricht man von einem dreidimensionalen epitaktischen System. Die Parallelität bestimmter Kristallorientierungen ist für jede Wachstumsrichtung von Niob auf Saphir gegeben. Dies ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die epitaktische Beziehung zwischen Niob und Saphir wurde elektronenmikroskopisch von *Gutekunst et al.* [58], sowie mit Diffraktionsmethoden u. a. von *Gibaud et al.* [62] und *Barabash et al.* [63] untersucht.

In der Praxis hat dies einen großen Vorteil: Da die Substratoberfläche in der Regel nicht exakt mit den Netzebenen des Substrat-Kristalls übereinstimmt, sondern stets noch eine geringe Fehlorientierung (Miscut) aufweist, entstehen Stufen. Diese Stufen können nun aufgrund der dreidimensionalen epitaktischen Beziehung zwischen Nb und Al_2O_3 durch Stufen im aufwachsenden Niob-Film kompensiert werden [59]. Deshalb wird Niob häufig als sogenanntes Buffermaterial verwendet. Es erlaubt einen weit verbreiteten Einsatz von Saphir als Substratmaterial.

Falls Materialien mit rein metallischem Bindungscharakter als epitaktische Filme hergestellt werden sollen, bietet Niob als Buffer einen weiteren Vorteil: Die stark unterschiedlichen Bindungseigenschaften von Edelmetallen, wie Kupfer oder Gold, und Isolatoren, wie Saphir, würden bereits bei geringer Fehlanpassung der Gitterkonstanten zu einer inkommensurablen Grenzfläche führen [57]. Niob mit seiner bcc-Struktur hat keine rein metallische, sondern zum Teil auch kovalente Bindung. Dies gestattet kommensurable Grenzflächen unter Ausbildung von Fehlstellen sowohl mit Saphirsubstraten als auch mit Edelmetallen, welche fcc-Struktur ausbilden. Daher eignet sich Niob sehr gut als Bindeglied (Buffer) zwischen Isolatoren (z. B. Saphir) und Edelmetallen (z. B. Cu_3Au).

Diese Eigenschaft war ein Grund, weshalb Niob als Buffermaterial für die im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Cu_3Au -Filme verwendet wurde. Des Weiteren konnte durch einen Niob-Buffer die Fehlanpassung der In-Plane-Gitterkonstante von Cu_3Au auf Al_2O_3 sukzessive verringert werden. Vor dem Wachstumsprozess von Niob auf Saphir wurden die Saphirsubstrate auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und während dem Niob-Schichtwachstum auf dieser Temperatur gehalten. Dies war die technisch realisierbare Obergrenze der Temperatur der Heizstation in

der MBE-Wachstumschamber. Nach Untersuchungen von Wölfling et al. [60] wäre ein Tempern des Substrates auf 1500 °C vor dem MBE-Prozess zum Ausheilen der Saphiroberfläche optimal. Es sei noch erwähnt, dass die Kristallinität der Niobfilme nach dem Wachstum qualitativ mittels Beugung hochenergetischer Elektronen an der Oberfläche (RHEED) überprüft worden ist.

4.2.2 Wachstum von dünnen Cu_3Au -(111)-Filmen auf einen Nb-(110)-Buffer

Aus den beiden im vorigen Kapitel genannten Gründen kann Saphir mit Hilfe eines Niob-Buffers als Substratmaterial für Cu_3Au -Filme dienen. Im System Cu_3Au -Nb liegt eine für Edelmetalle typische epitaktische Beziehung zwischen dem bcc-Buffer (Nb-(110)) und dem fcc-Metallfilm (Cu_3Au -(111)) vor: Die [111]-Richtung der fcc-Struktur des Edelmetalls wächst in der [110]-Richtung des Buffers [40] [64] [65] [66]. Beide Ebenen sind in Abbildung 4.14 im Realraum in den jeweiligen Elementarzellen dargestellt.

Obwohl die Symmetrie von bcc-(110) zweizählig und von fcc-(111) sechszählig ist, ergibt sich für Nb-(110) und Cu_3Au -(111) aufgrund des Verhältnisses der Gitterparameter eine ähnliche Positionierung der Atome in diesen Ebenen. Das regelmäßige Sechseck der Cu_3Au -Struktur mit Innenwinkeln von 60° kommt auf ein Sechseck der Nb-Struktur mit Innenwinkeln von $54,7^\circ$ bzw. $70,5^\circ$ zu liegen. Die geometrische Ähnlichkeit beider Anordnungen wird in Abbildung 4.14 gezeigt.

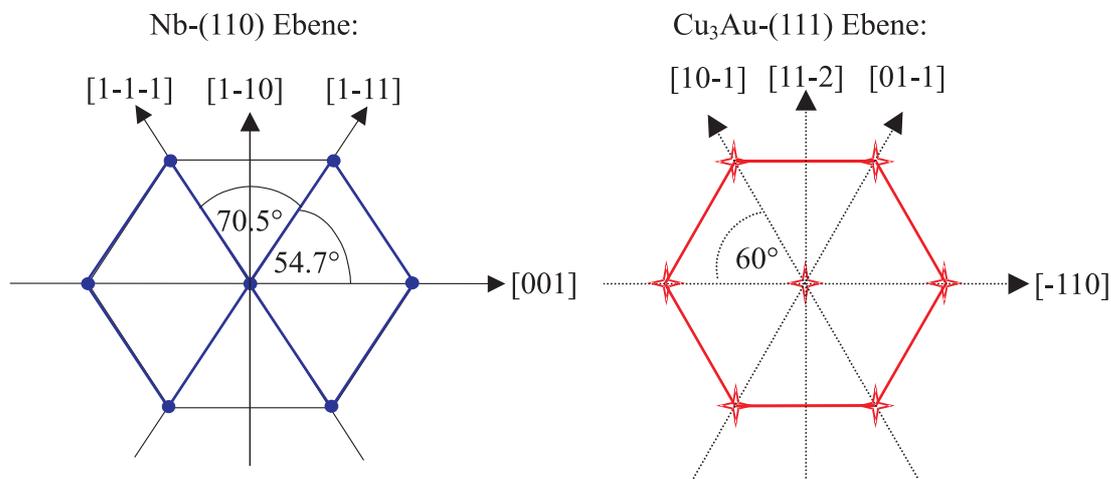


Abbildung 4.14: Die Realraum-Symmetrie der Nb-(110)-Ebene und der Cu_3Au -(111) Ebene. Ausgemalte Punkte stellen die Positionen der Niob-Atome dar, Sterne kennzeichnen Kupfer- oder Gold-Atome des Cu_3Au fcc-Gitters.

Aus dieser Ähnlichkeit ergeben sich mehrere Orientierungsmöglichkeiten.

1. Die beiden Sechsecke sind wie in Abbildung 4.14 orientiert, also $\text{Nb}-[1\bar{1}0]||\text{Cu}_3\text{Au}-[11\bar{2}]$. Diese Orientierung wird **Nishiyama-Wassermann-Orientierung** genannt [64] [66] (siehe Abbildung 4.15).

- Die Cu_3Au -Struktur ist um ca. $60^\circ - 54,7^\circ = 5,3^\circ$ im mathematisch positiven Sinn gedreht, also $\text{Nb}[1\bar{1}\bar{1}] \parallel \text{Cu}_3\text{Au}[10\bar{1}]$. Diese Orientierung wird **Kurdjumov-Sachs-Orientierung** genannt [66](siehe Abbildung 4.15).
- Die Cu_3Au -Struktur ist um ca. $5,3^\circ$ im mathematisch negativen Sinn gedreht, also $\text{Nb}[\bar{1}\bar{1}1] \parallel \text{Cu}_3\text{Au}[01\bar{1}]$. Aufgrund der Symmetrie ist auch diese Orientierung eine **Kurdjumov-Sachs-Orientierung**(siehe Abbildung 4.15).

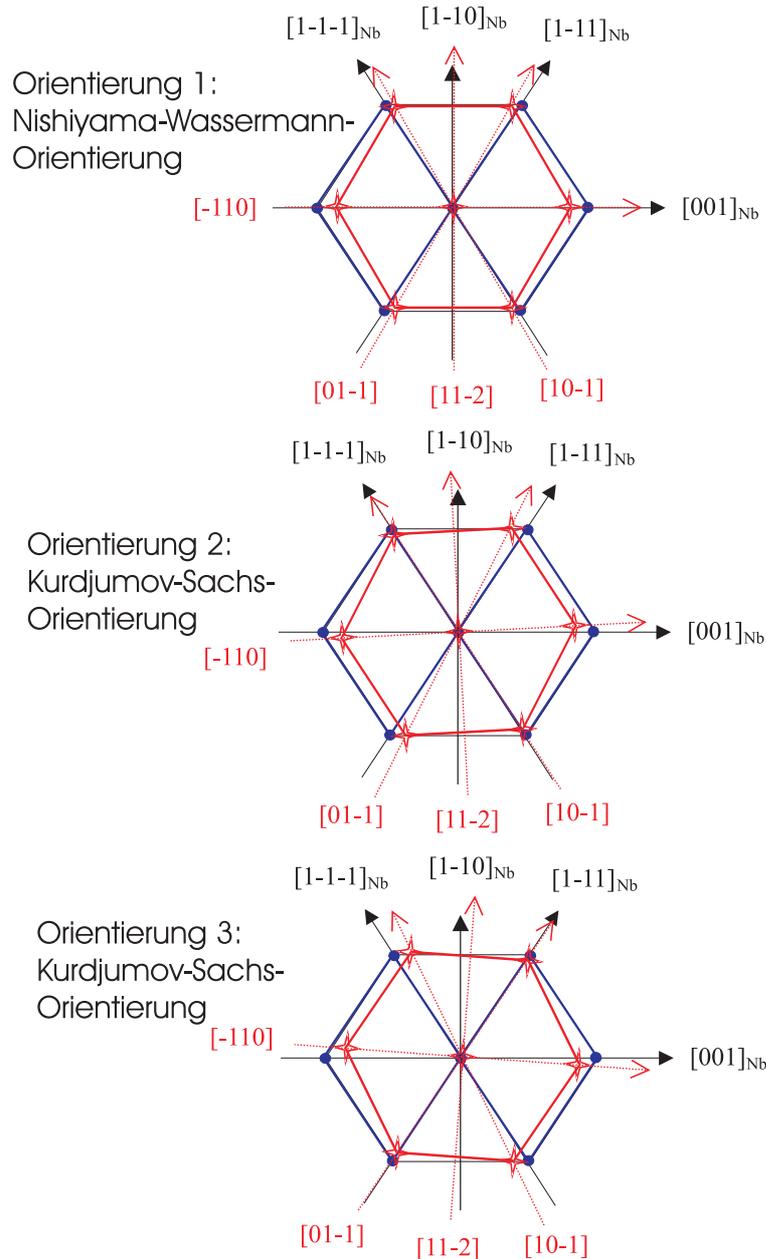


Abbildung 4.15: Die Orientierungsmöglichkeiten der Nb-(110)- und der Cu_3Au -(111)-Ebene, dargestellt im Realraum. Die Zeichnungen geben nur die Orientierung der Richtungen an. Für die Lage der Atome müssen die Ebenen relativ zueinander verschoben werden (siehe Text).

Welche dieser Orientierungsmöglichkeiten während des Cu_3Au -Film-Wachstums eingenom-

men wird, hängt von Faktoren, wie z.B. der exakten Stöchiometrie der Cu-Au-Legierung ab, da hierdurch die Gitterkonstante der Legierung bestimmt wird [66] [42]. Weitere Beeinflussungen der Orientierung rühren von der Wachstumstemperatur [65] sowie von der Fehlorientierung der Nb-Oberfläche her. In Filmen mit Cu_3Au -Stöchiometrie wird jedoch meist die Nishiyama-Wassermann-Orientierung beobachtet [40]. In Abbildung 4.15 sind die drei möglichen relativen In-plane-Orientierungen der Gitter von Nb-(110) und Cu_3Au -(111) dargestellt. Die tatsächliche Lage der Atome ist dadurch jedoch nicht gegeben. Sie geht noch durch eine Parallelverschiebung der beiden Ebenen aus diesen Abbildungen hervor, da die Atome nicht aufeinander zu liegen kommen, sondern im Potentialminimum der Elektronendichte des jeweils anderen Materials, wie bereits in Abbildung 4.10 angedeutet. Zusätzlich sei angemerkt, dass beim System Pd-(111) auf Cr-(110) auch alle Orientierungen zwischen den drei benannten auftreten können [67] [68]. Um diese Betrachtungen zu verifizieren, wurden die in dieser Arbeit hergestellten Cu_3Au -Filme nach der relativen Lage der In-Plane-Richtungen von Saphir-Substrat, Niob-Buffer und Cu_3Au -Film vermessen. An zwei Proben, die im folgenden MBE161 und MBE192 genannt werden, trat die Nishiyama-Wassermann-Orientierung aus Abbildung 4.15 auf. Im Falle der Probe MBE192 wurden die In-Plane-Ausrichtungen von Saphir, Niob und Cu_3Au vermessen. Dies geschah durch Messungen an asymmetrischen Reflexen, deren In-Plane-Richtung aber mit derjenigen der gesuchten Richtungen übereinstimmt (siehe hierzu Abbildung 4.18). So wurde mit dem Nb-(200)-Reflex die Richtung von Nb-($1\bar{1}0$), mit dem Cu_3Au -(11 $\bar{1}$)-Reflex die Cu_3Au -(11 $\bar{2}$)-Richtung und mit dem Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 3)-Reflex die Al_2O_3 -(0001)-Richtung bestimmt. Eine Messung zur Bestimmung dieser Gitterrichtungen ist in Abbildung 4.16 gezeigt.

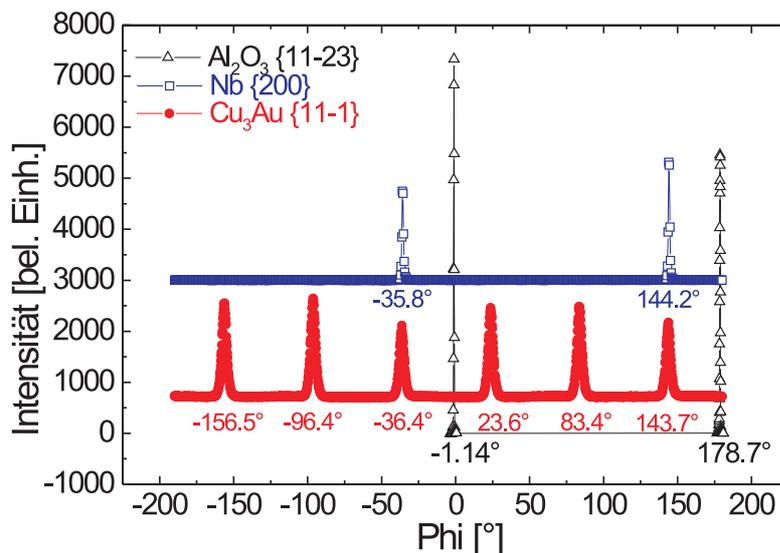


Abbildung 4.16: Messung zur Bestimmung der relativen Lage der In-Plane-Orientierungen von Cu_3Au -(11 $\bar{2}$), Nb-($1\bar{1}0$) und Al_2O_3 -(0001) an der Probe MBE192. Aus dem Winkelabstand zwischen den gemessenen Cu_3Au - und Nb-Reflexen folgt die Nishiyama-Wassermann-Orientierung aus Abbildung 4.15.

Im Falle der Probe MBE161 wurde außer den Cu_3Au -Reflexen nur die Richtung der Al_2O_3 c-Achse, also der (0001)-Richtung, bestimmt. Aufgrund der oben erwähnten epitaktischen Beziehung zu Niob kann daraus die relative Lage der Nb- und Cu_3Au -In-Plane-Richtungen bestimmt werden. Es ergibt sich ein Winkelabstand von $24,5^\circ$ zwischen Al_2O_3 -(0001) und Cu_3Au -(11 $\bar{2}$). Aufgrund der sechszähligen Symmetrie der fcc-Struktur bedeutet dies einen Abstand von $35,5^\circ$ auf der positiven Winkelseite des Al_2O_3 -Reflexes. Durch Vergleich der Abbildungen 4.13, 4.14 und 4.15 ergibt sich auch hier wiederum die Nishiyama-Wassermann-Orientierung.

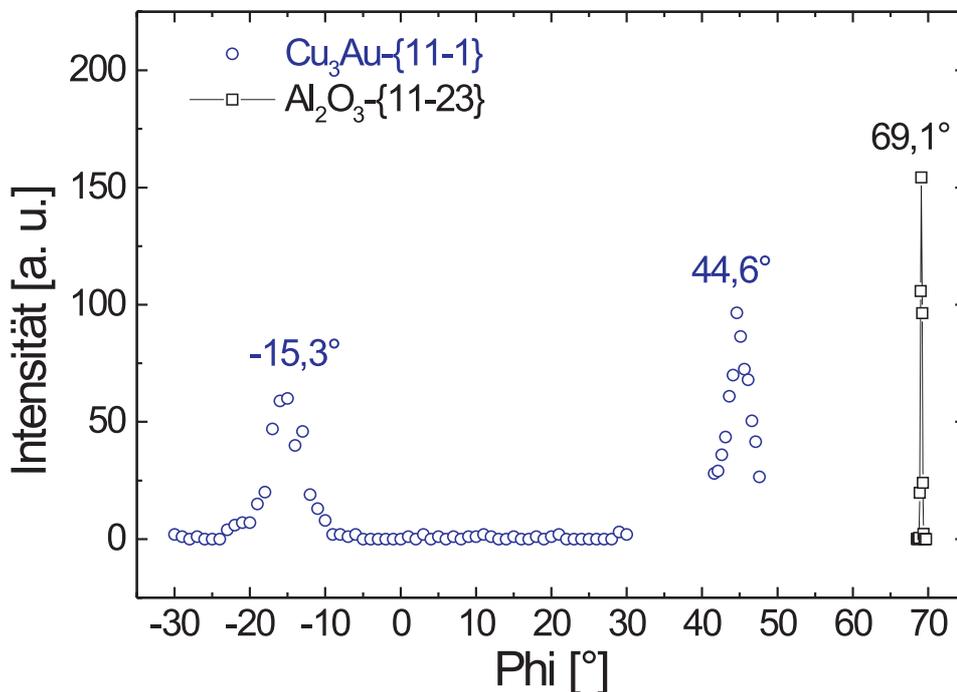


Abbildung 4.17: Messung zur Bestimmung der relativen Lage der In-Plane-Orientierungen von $\text{Cu}_3\text{Au}\{11\bar{2}\}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\{0001\}$. Der Winkelabstand zwischen beiden Reflexen beträgt $24,5^\circ$, woraus die Nishiyama-Wassermann-Orientierung aus Abbildung 4.15 gefolgert werden kann (siehe Text).

Der überlagerte reziproke Raum des Schichtsystems Cu_3Au -(111) auf Nb-(110) auf einem Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0)-Substrat weist in spekulärer Richtung eine Besonderheit auf: Reflexe aller drei Komponenten des Systems liegen eng beieinander bei der Position Cu_3Au -(111). Dadurch wird insbesondere die Form des Cu_3Au -(111)-Reflexes stark beeinflusst, da der Ausläufer des viel intensiveren Nb-(110)-Reflexes "stört". Ein Bild der Lage der Reflexe von Cu_3Au -(111), Nb-(110) und Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0) in der von den Cu_3Au -[111]- und -[11-2]-Richtungen aufgespannten

Ebene, welche im Falle der hier beschriebenen Proben mit der von den Nb-[110]- und -[1-10]-Richtungen aufgespannten Ebene übereinstimmt, ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

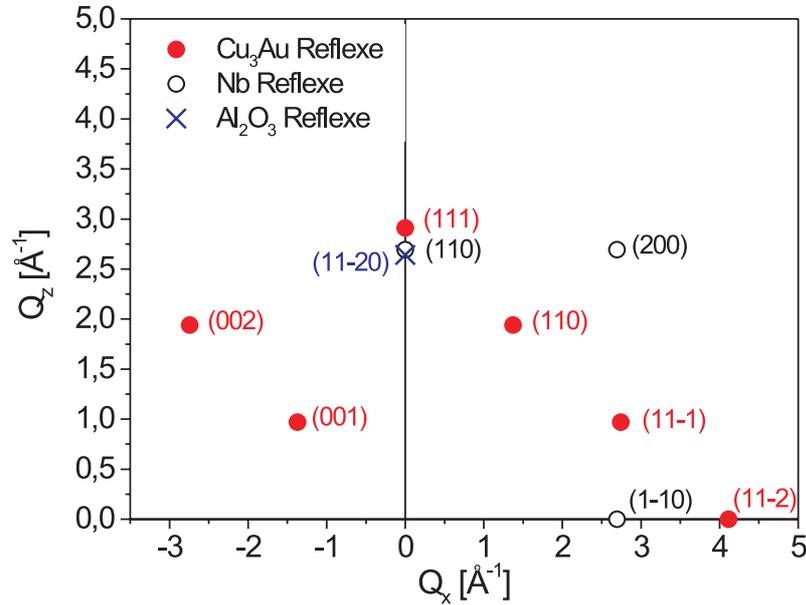


Abbildung 4.18: Überlagerter reziproker Raum von Cu_3Au -(111), Nb-(110) und Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0) in der von den Cu_3Au -[111] und -[11 $\bar{2}$]-Richtungen aufgespannten Ebene. Auf dem spekulären Pfad liegen die Reflexe aller Komponenten sehr dicht beieinander.

4.2.3 Wachstumsparameter für die Cu₃Au-Filme

Für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Cu₃Au-Filme konnte auf die an derselben MBE-Anlage geleisteten Vorarbeiten von C. Ern im Rahmen seiner Doktorarbeit zugegriffen werden. Die dabei empirisch optimierten Wachstumsparameter wurden (auch) mit einigen Variationen für die in dieser Arbeit hergestellten Proben verwendet. Die Verdampfungsraten von Cu und Au wurden dabei durch Bedampfen eines Schwingquarzes ermittelt. Sie betrug 8,5 Å/min im Falle der Probe MBE161 und 7,5 Å/min für die Probe MBE192. Dabei setzt sich diese Wachstumsrate für Cu₃Au aus den am Schwingquartz gemessenen Raten für Kupfer und Gold unter Berücksichtigung der Toolingfaktoren zusammen. Zusätzlich muss die unterschiedliche Gitterkonstante von Cu, Au und Cu₃Au berücksichtigt werden. Für die Probe MBE 192 lag eine Schwinquartzrate für Kupfer von 8,1 Å/min sowie für Gold von 5,04 Å/min in der Legierung Cu₃Au mit der Gitterkonstante 3,74 Å vor. Aus den Toolingfaktoren von 0,60 für Kupfer und 0,465 für Gold ergibt sich die angegebene Wachstumsrate von 7,5 Å/min. Bei der Probe MBE162 wurde eine etwas langsamere Wachstumsrate von 3 Å/min gewählt. Während des Wachstums wurden die Proben auf einer konstanten Temperatur gehalten; diese betrug bei allen 150°C. Alle Proben wurden nach dem Wachstum einem sechsständigen Temperprozess bei 450°C unterzogen und anschließend mit 0.2 K/min auf 200°C abgekühlt.

4.2.4 Charakterisierung der Cu_3Au -Filme

Da das Hauptaugenmerk dieser experimentellen Arbeit auf die Herstellung, Charakterisierung und Untersuchung von Nanostrukturen gerichtet war, musste von den hergestellten Filmen ein möglichst guter zur lateralen Strukturierung ausgewählt werden. Ebenso wie bei der Herstellung der Filme konnte auch bei der Charakterisierung auf die Vorarbeiten von C. Ern zugegriffen werden. Die Auswahl einer geeigneten Probe erfolgte nach den Kriterien

- Rauigkeit und Geschlossenheit der Oberfläche;
- Kristallinität, beurteilt anhand der Bragg-Intensitäten und der Sichtbarkeit der Laueoszillationen (Gleichung (2.13)), d.h. die kristalline Schichtdicke (aus Laueoszillationen) soll der Dicke der Elektronendichte (Reflektivität) entsprechen;
- Ordnungseigenschaften (relative Intensität des Ordnungsreflexes).

Dem letzten Punkt wurde besondere Bedeutung beigemessen, da ja insbesondere das Ordnungsverhalten der Nanostrukturen untersucht werden sollte. Nach dem Vergleich der Proben gemäß den obigen Kriterien wurde die Probe MBE161 gewählt, da diese alle drei Eigenschaften besonders gut erfüllte. Abbildung 4.19A zeigt eine Reflektivitätsmessung der MBE161, woraus die Schichtdicken von Nb-(110) zu 320 \AA und von Cu_3Au -(111) zu 131 \AA aus dem Fit sehr genau zu bestimmen sind. Die Reflektivitätsmessung einer weiteren Probe, der MBE162, ist in Abbildung 4.19B abgebildet. Hier ergaben sich Schichtdicken von Nb zu 395 \AA und Cu_3Au zu 141 \AA . Die Ermittlung der Rauigkeiten ergab für MBE161 $\sigma_{\text{Nb}} \approx 3 \text{ \AA}$ und $\sigma_{\text{Cu}_3\text{Au}} \approx 1 \text{ \AA}$ bzw. für MBE162 $\sigma_{\text{Nb}} \approx 2 \text{ \AA}$ und $\sigma_{\text{Cu}_3\text{Au}} \approx 2 \text{ \AA}$.

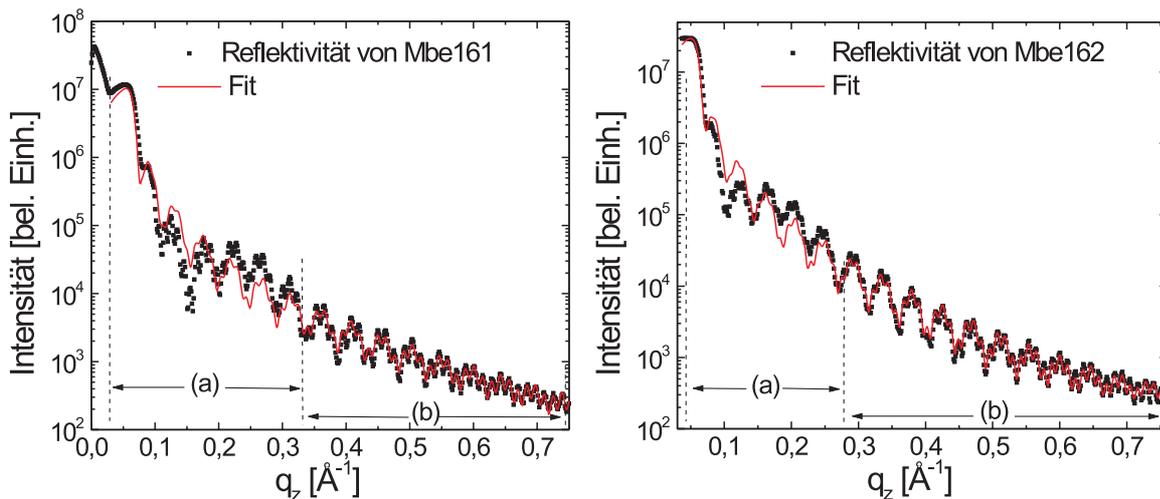


Abbildung 4.19: Reflektivitätskurven der Proben MBE161(A) und MBE162 (B). Im mit (a) gekennzeichneten Bereich stört die ca. 1000 \AA dicke PMMA-Schicht aufgrund des flachen Einfallswinkels, welche im Fit nicht berücksichtigt wird (siehe Text).

Die Anpassung erfolgte durch das Fitprogramm Bocfit, welches auf dem Parattformalismus beruht [56]. Die schlechte Anpassung der Fits im mit (a) gekennzeichneten Bereich kleiner Winkel ist sehr wahrscheinlich durch eine ca. 1000 Å dicke PMMA-Schicht bedingt, die zum Schutz vor Oxidation und Verunreinigungen aufgebracht wurde. Aufgrund ihrer großen Dicke und ihrer geringen Elektronendichte trägt diese Schicht nur wenig zur Reflektivität bei und ist für größere Einfallswinkel im Bereich (b) nicht mehr störend.

Die Messungen am Cu_3Au -(111)-Reflex auf dem spekulären Pfad sind in Abbildung 4.20 für beide Proben gezeigt.

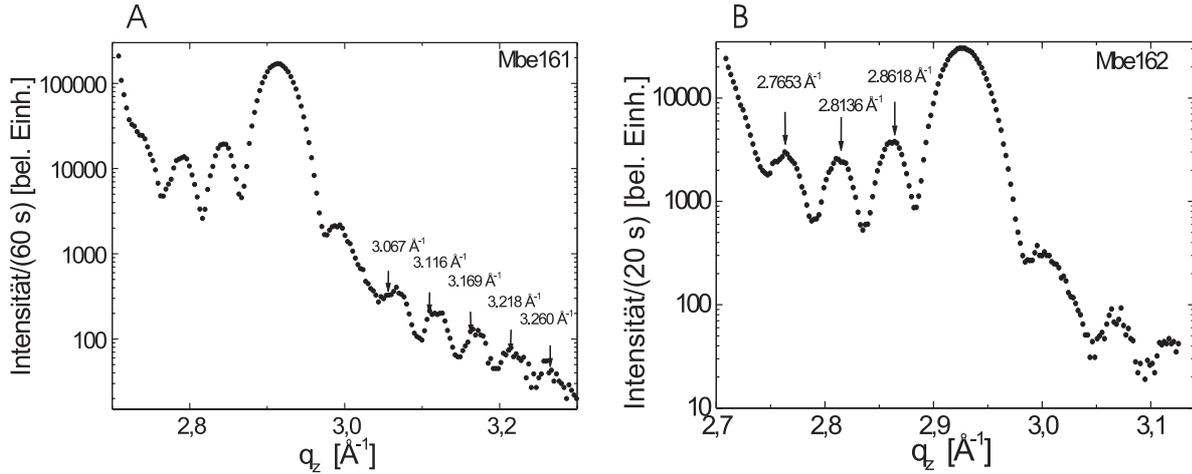


Abbildung 4.20: Scan in q_z -Richtung über den Cu_3Au -(111)-Reflex. A: MBE161: Der mittlere Abstand der Laueoszillationen beträgt 0.048Å^{-1} , woraus eine Schichtdicke von ca. 131 Å resultiert. B: MBE162 ergibt sich eine Schichtdicke von ca. 130 Å.

Laueoszillationen sind gut erkennbar und mit Hilfe ihrer durchschnittlichen Abstände lässt sich die kristalline Dicke der Cu_3Au -Schicht von MBE161 zu etwa 131 Å und von MBE162 zu etwa 134 Å abschätzen (siehe Gleichung (2.13)), was bei Vergleich mit den Fitergebnissen der Reflektivitätskurven für eine vollständige Kristallinität der Schichten spricht. Obwohl die Sichtbarkeit der Laueoszillationen bei MBE162 stärker ausgeprägt war, wurde die Probe MBE161 aufgrund ihrer Ordnungseigenschaften zur Strukturierung ausgewählt.

Die starke Asymmetrie der Reflexe in Abbildung 4.20 ist infolge einer Störung durch den benachbarten Nb-(110)-Reflex bedingt (siehe auch Abbildung 4.18). Peak-Asymmetrien treten jedoch auch bei MBE-typischen Effekten wie Gitterverzerrungen auf. Da diese Gitterverzerrungen Folge einer Fehlanpassung der Gitterkonstanten zwischen Film- und Trägermaterial sind, werden sie mit jeder Atomlage des Films geringer und relaxieren nach mehreren Atomlagen durch den Einbau von Fehlstellen, wie bereits in Abbildung 4.12 angedeutet. Dadurch liegt für dünne Filme keine homogene Gitterkonstante an der Grenzfläche vor. Aufgrund der Volumenerhaltung der Einheitszelle folgt aus einer In-Plane-Verzerrung auch eine Verzerrung in Out-of-Plane-Richtung. Der Einfluss dieser Verzerrungen auf die gemessene Röntgenstreuung bedarf einer tiefgehenden theoretischen Behandlung, weshalb hier nicht im Detail

darauf eingegangen werden kann [39] [63]. Qualitativ lässt sich jedoch sagen, dass Verzerrungen des Gitters eine Asymmetrie und Positions-Verschiebung der Bragg-Peaks bedeuten können. Dies ist am dünnen Film durch die Existenz von Laueoszillationen besonders gut zu beobachten. Ein asymmetrisches Peak-Profil, welches am Cu_3Au -(220)-Reflex der Probe MBE162 gemessen wurde, ist in Abbildung 4.21 gezeigt.

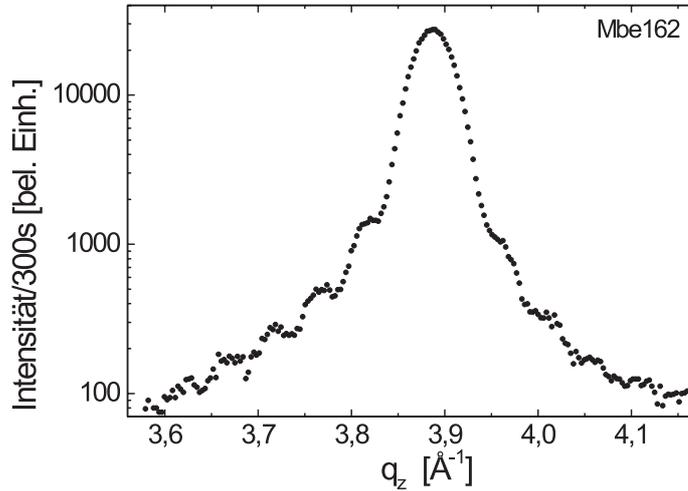


Abbildung 4.21: Scan in q_z -Richtung über den Cu_3Au -(220)-Reflex. An den Laueoszillationen lässt sich eine Peak-Asymmetrie erkennen, deren Ursache epitaktisch bedingte Verzerrungen und Fehlstellen sein können (siehe Text).

Es soll hier rein qualitativ angedeutet werden, dass eine willkürlich angenommene, exponentiell abklingende Gitterverzerrung, wie sie in Abbildung 4.22A gezeigt ist, zu einer Asymmetrie des Linienprofils der Intensitätsverteilung führt, wie sie in Abbildung 4.22B gezeigt ist.

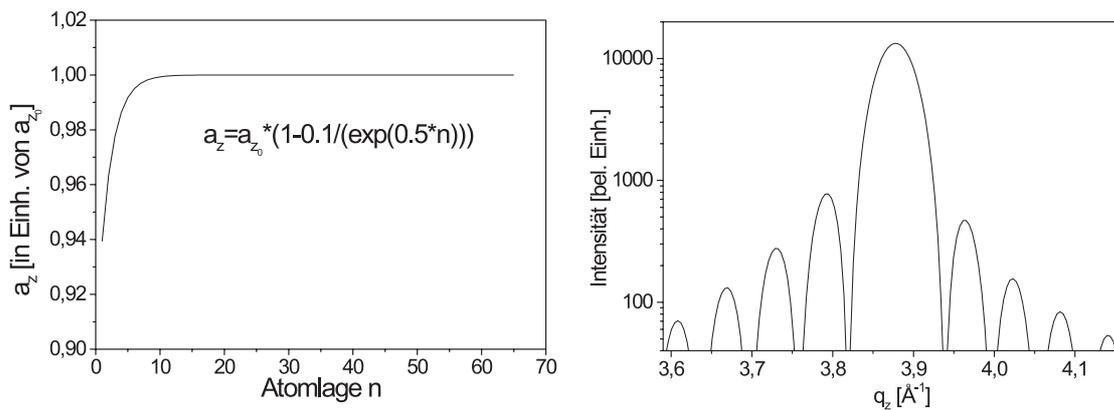


Abbildung 4.22: A: Willkürlich angenommene exponentiell abklingende Gitterverzerrung eines dünnen Cu_3Au -(111)-Films in $[111]$ -Richtung. B: Intensitätsverteilung am Cu_3Au -(220)-Reflex unter Verwendung der nichthomogenen Gitterkonstante a_z von A.

Es soll jedoch angemerkt werden, dass ein Fit mittels solch einfacher Beschreibungen für Messungen wie die obige nicht ratsam ist. Effekte wie Rauigkeit oder ein lineares oder gar sprunghaftes Abklingen der Verzerrungen können die Gestalt der hervorgerufenen Asymmetrie signifikant verändern. Die Asymmetrie der Peakform kann quantitativ mit dem Formalismus von *Vartanyans* [69] verstanden werden. Dieser ist in modifizierter Form in [39] auf dünne Cu_3Au -(111)-Filme angewandt worden.

4.3 Herstellung von binären metallischen Nanostrukturen durch elektronenstrahlolithographische Strukturierungs-Methoden

4.3.1 Auflösungsbetrachtung und Proximity-Effekt bei elektronenstrahlolithographischen Methoden

Eine generelle Auflösungsbegrenzung für die Elektronenstrahlolithographie lässt sich nicht ohne die konkrete Problemstellung angeben. Als untere Grenze existiert selbstverständlich die laterale Ausdehnung des fokussierten Elektronenstrahls. Für eine zusätzliche Begrenzung sorgt die Lackdicke, da die fokale Ausdehnung des Strahls nur für einen vertikal eingeschränkten Bereich minimiert ist. Des Weiteren führt eine Streuung der Elektronen innerhalb des Lackes zu einer Aufweitung des Strahls, was gekoppelt mit der Lackdicke weitere Einschränkungen der Auflösung zur Folge hat. Betrachtet man eine einzelne zu schreibende Struktur, so kann mit den obigen Betrachtungen, sowie den Auflösungseigenschaften des Lackes eine minimale Strukturgröße angegeben werden. Dabei spielt die molekulare Struktur des Lackes eine Rolle. Betrachtet man jedoch den Fall einer großen Dichte der zu schreibenden Nanostrukturen, wie sie im Falle dieser Arbeit vorliegt, so spielt das unter dem Lack befindliche, zu strukturierende Material eine Rolle: Von ihm werden die Elektronen teilweise zurückgestreut und führen zu einem breit aufgefächerten Kegel, der eine weitere geringe Dosis (Belichtung) im Lack hinterlässt. Im Falle vieler eng zusammenliegender Belichtungsbereiche führt eine Überlagerung dieser Kegel zu einer Ausschmierung der eigentlich zu belichtenden Strukturen. Dies bezeichnet man als **Proximity-Effekt**. Für eine durch den Proximity-Effekt hervorgerufene Auflösungseinschränkung ist also das Rückstreuvermögen des Filmmaterials wesentlich. Dieses ist bei Metallen, wie Kupfer und Gold, aufgrund der hohen Elektronendichte um ein Vielfaches höher als bei Halbleitermaterialien, wie z.B. Silizium. Dieser Unterschied ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Die zusätzliche Belichtung des Lackes durch Rückstreuung von Elektronen aus der zu strukturierenden Oberfläche ist insbesondere bei schweratomigen Materialien bedeutend. Rückstreuung und Vorwärtsstreuung im Vergleich sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Die durch die Vorwärtsstreuung im Lack bedingte Aufweitung der Intensitätsverteilung des Elektronenstrahls, sowie die breitere aber weniger intensive Komponente der Rückstreuintensität

sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Es soll nochmals betont werden, dass hauptsächlich die breit verteilte rückgestreute Intensität zu einer Verschmierung der zu schreibenden Strukturen führt.

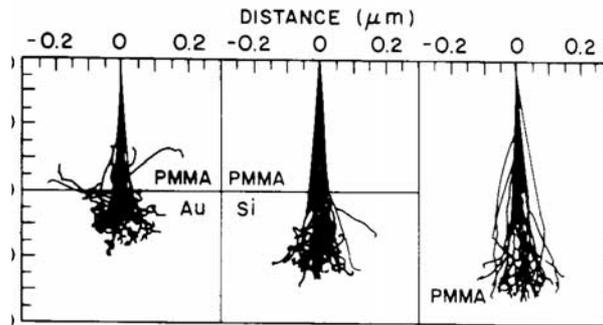


Abbildung 4.23: Zur Auswirkung der Elektronendichte des Filmmaterials und der zu strukturierenden Oberfläche auf die Auflösung des Lackes: Die rückgestreute Intensität des Elektronenstrahls ist in Gold signifikant höher als in Silizium. In PMMA tritt eine Aufweitung des Strahls praktisch nur durch Vorwärtsstreuung auf (aus[1]).

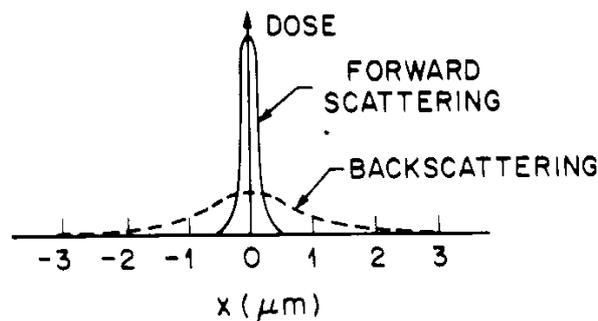


Abbildung 4.24: Laterale Intensitätsverteilung der Elektronen im Lack, bedingt durch Vorwärtsstreuung im Lack und Rückstreuung im zu strukturierenden Material. Die stark vom Oberflächenmaterial abhängige Rückstreuung bewirkt eine teilweise Belichtung des Lackes in der Umgebung der geschriebenen Strukturen (aus[1]).

4.3.2 Minimierung des Proximity-Effekts und Wahl des Lackes bei Cu_3Au

Wie bereits erwähnt, bereitet der Proximity-Effekt bei hoher zu schreibender Strukturichte sowie schweratomigen Filmen Probleme. Beides ist im Falle der Cu_3Au -Nanostrukturen der Fall. Ein Proximity-Effekt-Beispiel für den positiven PMMA-Lack auf Cu_3Au ist in Abbildung 4.25 gezeigt. Diese Vorarbeiten wurden in der Gruppe I. Mönch am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) in Dresden durchgeführt. Da es sich dabei um einen Positivlack handelt, muss zur Erzeugung von Quadraten ein Gitter von Linien geschrieben werden. Dies hat zur Folge, dass pro verbleibendem Filmquadrat drei Viertel der gesamten Filmfläche belichtet werden muss. Deutlich zu erkennen ist eine Abrundung sowie eine Schrumpfung der Strukturen in der Mitte des Schreibfeldes aufgrund des Proximity-Effektes, d.h. der Überlagerung der rückgestreuten Intensitäten. Das Material des zu strukturierenden Filmes ist also in diesem Fall limitierend für die Auflösung. Dies hat zur Folge, dass sich für Cu_3Au als

Filmmaterial und die hohe Strukturdichte, die im Falle der Quadrate zu beschreiben ist, ein Positivlack als ungeeignet erweist. Bei Verwendung eines Negativlackes muss nur ein Viertel des gesamten Schreibereiches, also die Quadrate selbst, belichtet werden.

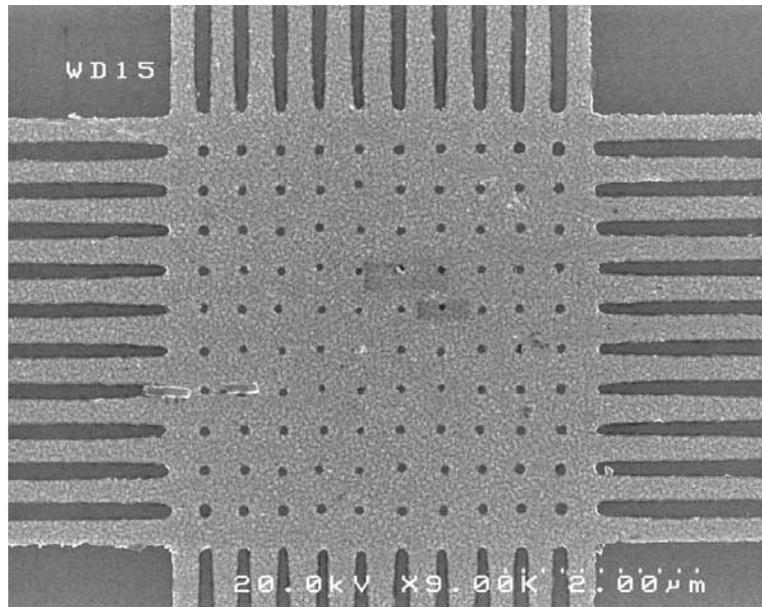


Abbildung 4.25: *Proximity-Effekt im Positivlack PMMA (Polymethylmetacrylat) auf einem Cu_3Au -Film: Es wurden 200 nm breite Linien belichtet (aus [70]).*

Dies führt zu einer Reduzierung des Einflusses des Proximity-Effektes. Abbildung 4.26 zeigt eine Struktur wie in Abbildung 4.25 jedoch unter Verwendung des Negativlackes **All Resist Negative (ARN)** der Firma All Resist. Diese Arbeiten wurden ebenso in der Gruppe von I. Mönch am IFW Dresden durchgeführt [70].

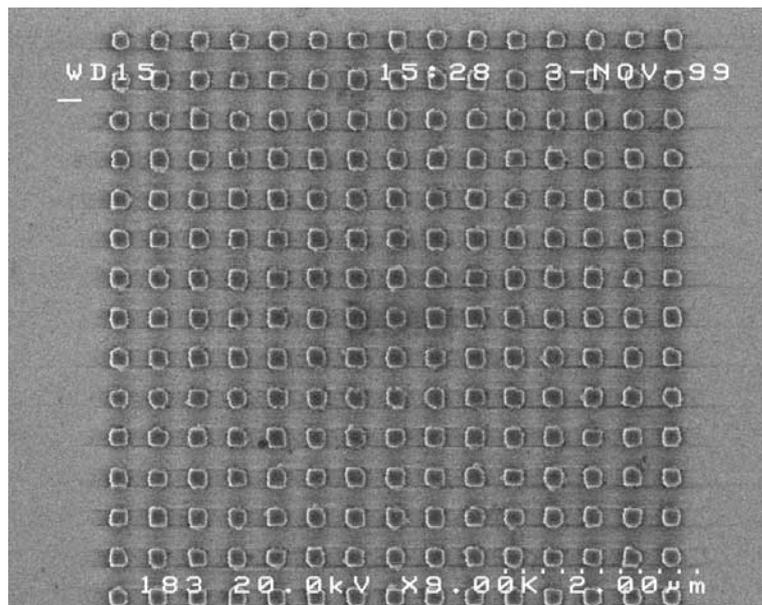


Abbildung 4.26: *Reduktion des Proximity-Effektes durch Verwendung des Negativlackes ARN (All Resist Negative). Größe der Quadrate: 200 nm Kantenlänge (aus [70]).*

4.3.3 Schreibfeldgröße und Belichtungszeit

Die Schreibposition im Nanometerbereich wird durch eine elektrostatische Auslenkung des Elektronenstrahls erreicht. Aufgrund der Strahlfokussierung sowie einem eventuellem Schiefstand der Probenoberfläche ist bei einer Strahlauslenkung die Bedingung des Schreibens mit einem auf der Lackoberfläche fokussierten, senkrecht einfallenden Strahl nur für einen kleinen Bereich lateraler Strahlauslenkung erfüllt. Die Größe des automatisch belichteten Schreibfeldes ist dadurch eingeschränkt. Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten Rasterelektronenmikroskops beträgt die maximale Schreibfeldgröße $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Für die Belichtungszeit eines solchen Schreibfeldes ist der Anteil der zu belichtenden Fläche maßgeblich. In unserem Fall betrug sie nach Optimierung der Parameter etwa 70 Minuten pro Schreibfeld. Nach jedem Schreibfeld muss die Probe mechanisch nachgefahren und der Strahlfokus manuell neu eingestellt werden. Die Strukturierungszeit für eine makroskopische Probe bewegt sich deshalb im Bereich mehrerer Tage bis Wochen. Im Falle des hier strukturierten Films war es aus mehreren Gründen wichtig, eine möglichst große strukturierte Fläche zu erhalten:

1. Die zu erwartende, integrierte Streuintensität bei Verwendung von Röntgendiffraktionsmethoden steigt in einem solchen Fall proportional zur Zahl der Streuer. Ebenso verhält es sich mit der Peak-Höhe, da die einzelnen Nanostrukturen aufgrund ihrer eingeschränkten Mosaikblockgröße bereits jede für sich das Streusignal eines ideal imperfekten Kristalls liefern (siehe Kapitel 2.1.2). Eine Erhöhung der Anzahl der Nanostrukturen erhöht also nicht die Streuamplitude eines Mosaikblocks, sondern die Zahl der Blöcke, welche proportional der Intensität I_0 im Maximum des Bragg-Peaks ist.
2. Kleine Dejustierungen, Röntgenstrahl-Instabilitäten, oder Ungenauigkeiten in der Diffraktometermechanik führen häufig zu einem Wandern des Röntgenstrahls über kleine Probenbereiche. Im Falle eines hinreichend homogenen dünnen Films wirkt sich dies nicht auf die Messung aus. Beträgt die Probenausdehnung jedoch nur einige $100 \mu\text{m}$, so kann dies zu einer Beeinflussung der gestreuten Intensität bei Bewegung der Diffraktometerkreise führen, wenn die Strahlgröße im Bereich der Strukturgröße ist.

Die zeitliche Dauer der Strukturierung des dünnen Cu_3Au -Films hing außer von der Größe der zu strukturierenden Fläche, sowie der Strukturichte insbesondere von den Parametern "Dwell-time" und "Settling-time" ab. Diese sind für jedes Mikroskop sowie jede Kombination aus Lack, Filmmaterial und zu schreibender Struktur zu optimieren. Dabei beschreibt die "Settling-time" die Wartezeit, die jeweils nach der Neupositionierung des Strahls zwischen zwei nicht miteinander verbundenen zu belichtenden Stellen verstreicht. Um die Anzahl dieser Wartezeiten gering zu halten, werden die Strukturen als Vektorgraphik geschrieben. Ist also z. B. eines der hier vorliegenden Quadrate geschrieben, so wird der Strahl elektrostatisch durch ein hierfür angebrachtes Paar von Kondensatorplatten ausgeblendet und mit

den für die Feinablenkung des Strahls zuständigen Kondensatorplatten die Startposition des nächsten Quadrates eingestellt. Ist dies geschehen, so wird die Spannung für die Strahlablenkung ausgeschaltet und, um eine Relaxation des fokussierten Strahls zu ermöglichen, eine kurze Zeitspanne abgewartet, bevor der Schreibvorgang fortgesetzt wird. Diese Zeitspanne ist die Settling-time. Die Dwell-time ist die optimale Belichtungszeit für jeden Rasterpunkt. Sie ergibt sich aus der Empfindlichkeit des Lackes sowie dem Rückstreuvermögen des Filmmaterials und der Strukturichte. Als Beispiel für den hier verwendeten Negativlack ARN und die Nanoquadrate auf Cu_3Au ergab sich die optimale Dwell-time zu $4,5 \mu\text{s}$. Die Settling-time wurde auf 10 ms optimiert. Innerhalb einer Woche konnten mit diesen Einstellungen im 24-Stunden Betrieb 106 Schreibfelder der Größe $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ belichtet werden. Dies ergab ca. 5,6 Millionen Nanoquader.

4.3.4 Der Ionenstrahl-Ätzprozess

Wie bereits erwähnt, wird die in den Lack geschriebene Struktur durch ein Ätzverfahren auf den Film übertragen. Dabei kommt häufig das Ionenätzen als physikalischer Ätzprozess zur Anwendung: Argon-Ionen werden beschleunigt und senkrecht auf die zu strukturierende Oberfläche geschossen. Der Lack dient dabei als Schutzmaske und das unbedeckte Material wird durch elastische Stöße mit den Ionen abgetragen. Die Schutzfunktion des Lackes erklärt sich wie folgt: Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsstruktur von Polymer und Metall ist der Wirkungsquerschnitt für einen elastischen Stoß im Metall höher. Die Elektronenverteilung im Metall hat weitgehend Kugelsymmetrie bezüglich der Atomkerne (dies gilt insbesondere für die edlen Metalle). Im Polymer befindet sich ein prozentual höherer Anteil der Elektronen fern von den Kernen, da ein höherer Anteil der Gesamtelektronen des Materials an der chemischen Bindung beteiligt ist, als im Metall. Daher ist hier der Energieverlust der Ionen sowohl in der Nähe der Kerne als auch fern von den Kernen von ähnlicher Größenordnung. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Argon-Ion seine Energie abgibt, ohne mit Kernen des Polymers zu stoßen ist hier höher als im Metall. Des Weiteren kommt hinzu, dass der Energieübertrag bei einem elastischen Stoß der Argon-Ionen mit den leichten Kohlenstoff- oder Wasserstoffkernen weitaus geringer ist als bei einem Stoß mit Kupfer- oder Goldkernen. Diese "entkommen" nach dem Stoß aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie dem Atomverband im Metall. Zusätzlich ist zu beachten, dass im Metall aufgrund der sehr geringen Eindringtiefe der Ionen die meisten elastischen Stöße an der Oberfläche stattfinden. Um das Metall zu verlassen, muss das gestreute Atom also kaum Material durchqueren. Anders verhält es sich beim Polymer: Hier liegt der Bereich des maximalen Energieverlustes durch Streuung an Kernen in größerer Tiefe. Der Energieübertrag auf die Kerne ist gering, und da diese im Volumen des Polymers gestreut werden, erfolgt sehr rasch eine Abbremsung durch weitere Streuprozesse im Volumen. Im Lack wird durch diesen Ätzprozess zwar eine Veränderung oder Zerstörung der Polymerstruktur herbeigeführt, es findet jedoch nur eine sehr geringe Materialabtragung statt. Das Argon-Ätzen der Cu_3Au -Probe wurde (zusammen mit dem Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart)

in der Gruppe von I. Mönch am Institut für Festkörper- und Werkstofforschung in Dresden durchgeführt. In Abbildung 4.27 ist das Verfahren des physikalischen Ätzens dargestellt.

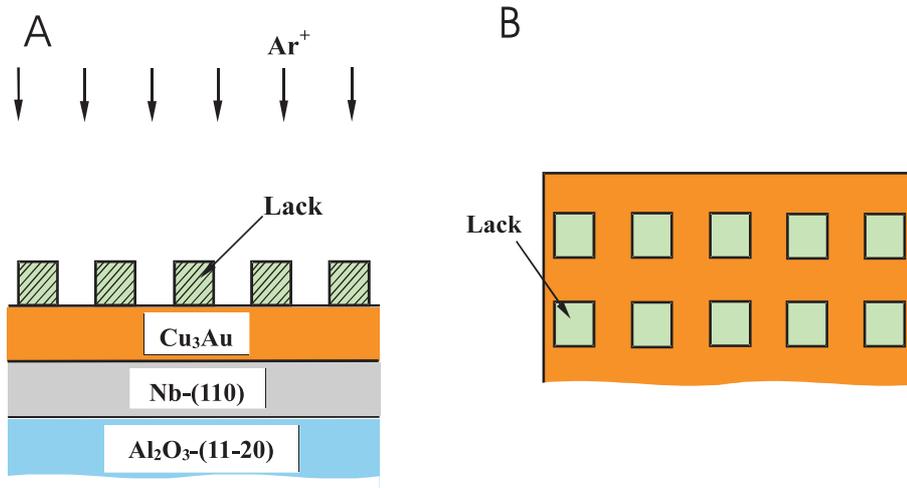


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung des Ätzens durch Beschuss mit Argon-Ionen. A: Seitenansicht. B: Draufsicht.

Die Vorteile dieses Ätzprozesses gegenüber nasschemischen Verfahren liegen auf der Hand:

- Keine unnötigen Verunreinigungen der Probe, da der Prozess im Vakuum durchgeführt wird.
- Kein Unterätzen des Lackes durch die Ätzflüssigkeit (gerichteter Ätzprozess).

4.3.5 Mikroskopische Qualität der Nanostrukturen

Die nach der Strukturierung und dem Argon-Ätzen aufgenommenen Bilder der Cu_3Au -Nanoquader im Rasterelektronenmikroskop zeigen eine unterschiedliche Qualität der Kanten der Nanoquader in verschiedenen Raumrichtungen, wie in Abbildung 4.28 dargestellt.

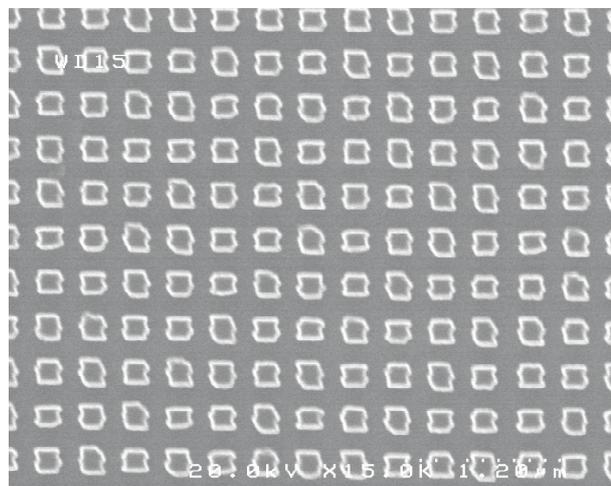


Abbildung 4.28: Die Cu_3Au Nanoquader der Probe MBE161. Aufgrund von Instabilitäten der Lithographieanlage sind die Kanten der Strukturen entlang einer Richtung "ausgefranst".

Entlang einer Richtung erscheinen die Kanten glatt, während entlang der dazu senkrechten Richtung eine ‘‘Ausfransung‘‘ zu beobachten ist. Grund für diese Ausfransung war eine Instabilität der Lithographieanlage. Die Herstellung der in Abbildung 4.28 gezeigten Cu_3Au -Nanoquader wurde (zusammen mit dem Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart) in der Gruppe I. Mönch am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden durchgeführt.

4.3.6 Cu_3Au -Verteilung auf der Nanostrukturierten Probe MBE161

Nach dem Ätzprozess war außer den geschriebenen Strukturen ein Verbleib von Filmresten am Rand der Probe unvermeidbar, denn der Probenhalter für den Argon-Ätzprozess schützte durch seine rahmenartige Form einen dünnen Streifen des Materials. Abbildung 4.29 zeigt schematisch die verbliebene Cu_3Au Bedeckung auf der Probe sowie die zu ihrer Befestigung angebrachten Tantaldrähte.

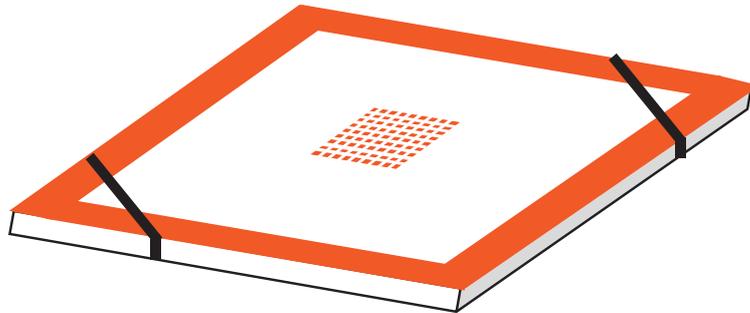


Abbildung 4.29: Die Cu_3Au Filmreste und die strukturierte Fläche auf der Probe MBE161. Eine Bedeckung des Probenrandes durch den Probenhalter während des Argon-Ätzens ermöglichte einen Verbleib eines Filmstreifens. Nahe der Probenmitte befindet sich die $1 \times 1 \text{ mm}^2$ große nanostrukturierte Fläche mit 5,6 Millionen Nanoquadern. Schwarze Striche deuten die Tantaldrähte zur Probenbefestigung während der Streuexperimente an.

4.4 Durchführung von Röntgen-Streuexperimenten an der nanostrukturierten Probe

4.4.1 Besonderheiten bei der Probenjustage und der Wahl der Röntgenenergie

Im Falle kleiner Probengrößen, wie sie bei der $1 \times 1 \text{ mm}^2$ großen nanostrukturierten Fläche der Probe MBE161 vorliegen, ist es wichtig, die Probe sehr genau ins Drehzentrum eines Diffraktometers zu bringen, da sonst bei Bewegung der Diffraktometerkreise die gestreute Intensität aufgrund von Dejustageeffekten stark variiert und somit eine Normierung der Daten unmöglich wird. Bei der hier verwendeten UHV-Kammer war eine Justage der Probe mit Hilfe eines Lasers nicht möglich, da das Berylliumfenster nur im Röntgenbereich transparent ist. In

Bezug auf die Justage der Probe im korrekten Abstand zum Drehzentrum der Probenkreise war außerdem nicht jede gewünschte Translation am Diffraktometer verfügbar, ohne die Lage relativ zum Drehzentrum der Detektorkreise zu dejustieren. Aus diesem Grund sind die verwendeten UHV-Kammern bereits so dimensioniert, dass das Zentrum der Probe, bei bekannter Probenhöhe, ungefähr ins Drehzentrum aller Diffraktometerkreise zu liegen kommt. Da sich die strukturierte Fläche jedoch nicht exakt in der Mitte der Probe befand, war eine Nachjustage durch Translationen der Probe vonnöten. Diese Nachjustage wurde auf dem spekulären Cu_3Au -(111)-Reflex nach einer Rotation um die Probennormale durchgeführt. Scans um die Probennormale wurden bei der Suche nach In-Plane-Reflexen bei richtig eingestelltem In-Plane- und Out-of-Plane-Impulsübertrag durchgeführt. Aus den oben genannten Gründen konnten diese nur in kleinen Intervallen erfolgen, zwischen denen jeweils eine Nachjustage vorgenommen wurde.

Bei der Wahl der Röntgen-Energie spielten geometrische Faktoren eine entscheidende Rolle. Während der Messungen musste sichergestellt werden, dass die gestreuten Signale ausschließlich von dem strukturierten Bereich der Probe stammen und keine Filmreste des Probenrandes zum Streusignal beitragen (siehe Abbildung 4.29). Nun hängt die beleuchtete Fläche in Strahlrichtung zum einen von der lateralen und vertikalen Ausdehnung des Strahls am Probenort ab, zum anderen vom Anstellwinkel der Probe gegen den Primärstrahl. Letzterer wird durch den Braggwinkel der Reflexe gegeben, welcher durch die Röntgenwellenlänge mitbestimmt wird. Für hohe Anstellwinkel war also eine möglichst große Wellenlänge anzustreben. Die größtmöglich wählbare Wellenlänge war jedoch durch die auf 20° eingeschränkte Winkelfreiheit für den Einfallswinkel des Berylliumfensters der UHV-Kammer bestimmt, wie in Abbildung 3.16(A) gezeigt. Diese wurde bei der ersten Synchrotronmessung der Probe MBE161 an der Beamline C1 des HASYLAB (siehe Kapitel 3.5) verwendet. Um den spekulären Cu_3Au -(111)-Reflex, der insbesondere bei der Ermittlung der Qualität der Nanostrukturen wichtig ist, dennoch mit ausreichender Winkelfreiheit ausmessen zu können, wurde bei einer Energie von $E=9,794 \text{ keV}$ gemessen. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda=1,2658 \text{ \AA}$. Die Eichung der Energie erfolgte über den Gitterparameter eines Si-(111) Kristalls. Bei einer vertikalen Ausdehnung des Strahls von 0,45 mm und dem kleinsten angestrebten Out-of-Plane-Braggwinkel von etwa $5,5^\circ$ entsprach dies einer beleuchteten Länge auf der Probe von 5,2 mm (Probengröße: 10 mm). Zusätzlich wurde während der Messung überprüft, ob eine von den Filmresten trennbare Beleuchtung der strukturierten Bereiche möglich ist. Dazu wurden sogenannte Navigationsscans durchgeführt: Nach der Optimierung eines Braggpeaks wurde die Probe über einen Bereich von etwa 12 mm entlang einer horizontalen Richtung translatiert. Ein Beispiel eines solchen Navigationsscans ist in Abbildung 4.30 gezeigt. Klar erkennbar sind die Filmreste am Rand, sowie der strukturierte Bereich in der Mitte der Probe. Das signifikante Abklingen der Intensität dazwischen zeigt, dass die Signale von Film und Nanostrukturen klar trennbar sind. Die dennoch vorhandene Intensität in den vermeintlich Cu_3Au freien Bereichen stammt zum Teil vom Ausläufer des Nb-(110)-Reflexes. Die Intensität bei $x \approx -0,3$ rührt von der erzeugten Struktur zur Fokussierung des Elektronenstrahls während der Probenherstellung her.

Unter der Messkurve in Abbildung 4.30 ist eine Seitenansicht der Probe gezeichnet, wie sie in diesem Scan abgerastert wird.

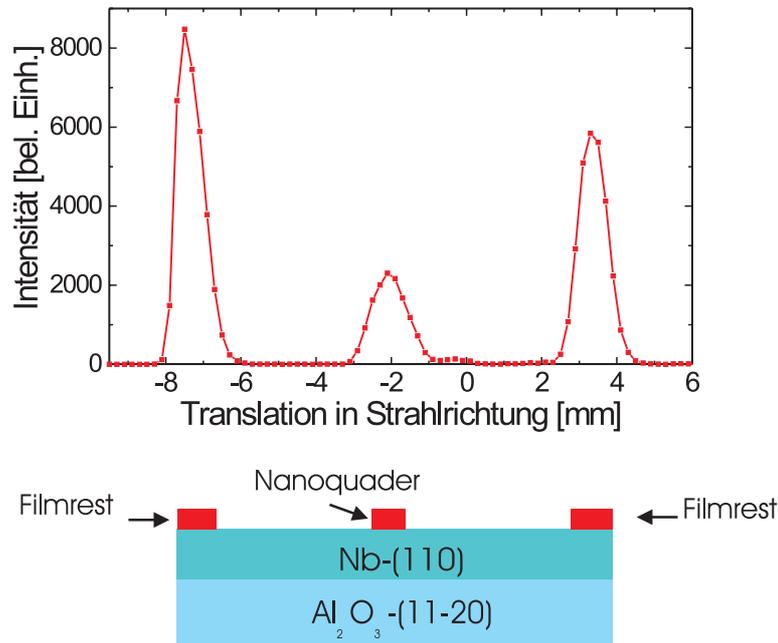


Abbildung 4.30: *Navigationsscan durch Translation der Probe in Strahlrichtung. Klar erkennbar ist die Trennung der Streusignale vom nanostrukturierten Teil der Probe in der Mitte und den Filmresten am Rand.*

4.4.2 Einfluss der periodischen Anordnung der Nanostrukturen auf die gestreute Intensitätsverteilung

Zur Überprüfung der Qualität der Nanostrukturen wurde ihr Einfluss auf die Intensitätsverteilung im reziproken Raum untersucht. Dazu wurde auf dem Cu_3Au -(111)-Reflex der nanostrukturierten Probe ein *Rocking Scan* (siehe Kapitel 3.4) aufgenommen. Ziel war eine Ausmessung der In-Plane-Modulation des Reflexes, welche durch die periodische Anordnung der Nanostrukturen hervorgerufen wird. Diese In-Plane-Messung erfolgte durch einen Rocking Scan, da aufgrund des experimentellen Aufbaus die Richtung der minimalen Strahldivergenz ausgenutzt werden konnte. Eine reine In-Plane-Messung, d.h. senkrecht zu der Richtung des Rocking-Scans wäre durch einen gekoppelten Zwei-Motorscan als zwar möglich gewesen, aufgrund der durch die Divergenz bedingten wesentlich kleineren Kohärenzlänge wäre jedoch ein Einfluss der periodischen Anordnung nicht messbar gewesen (siehe Kapitel 3.5 und 2.2).

Durch die Nanostrukturierung entstand ein zweidimensionales Gitter aus Quadern. Dadurch wird der reziproke Raum des kristallinen Gitters der Quader durch ein korrespondierendes reziprokes Übergitter aus Stäben, welche senkrecht zur Probenoberfläche stehen, überlagert. Ihr Abstand im reziproken Raum beträgt $\frac{2\pi}{4000} \text{ \AA}^{-1}$ aufgrund des Quaderabstandes von 4000

Å. Dieser Abstand ist klein verglichen mit der zu erwartenden In-Plane-Breite der Braggreflexe, welche zu einer Mosaikblockgröße von etwa 500 Å korrespondiert (gemessen an der unstrukturierten Probe). Aufgrund dieser Größenverhältnisse ist eine Modulation der Braggreflexe des kristallinen Gitters der Quader durch diese Gitterstäbe zu erwarten. Die reziproken Gitterstäbe und ihre senkrechte Orientierung zur Probenoberfläche sind in Abbildung 4.31 gezeigt.

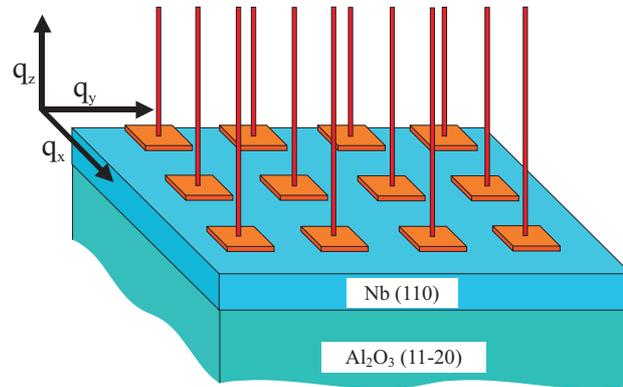


Abbildung 4.31: Reziproke Gitterstäbe aufgrund des zweidimensionalen Quader-Gitters mit einem Gitterabstand von ungefähr 4000 Å (das kristalline reziproke Gitter ist hier nicht eingezeichnet).

Zusätzlich zeigt der spekuläre Cu_3Au -(111)-Reflex die vom dünnen Film her bekannte Modulation der Intensität in z-Richtung, nämlich die Laueoszillationen aus Gleichung (2.13) durch die wohldefinierte Schichtdicke. Beide Intensitätsmodulationen dieses Braggreflexes sind für die q_x - q_z -Ebene bzw. für die q_x - q_y -Ebene noch einmal in Abbildung 4.32 dargestellt.

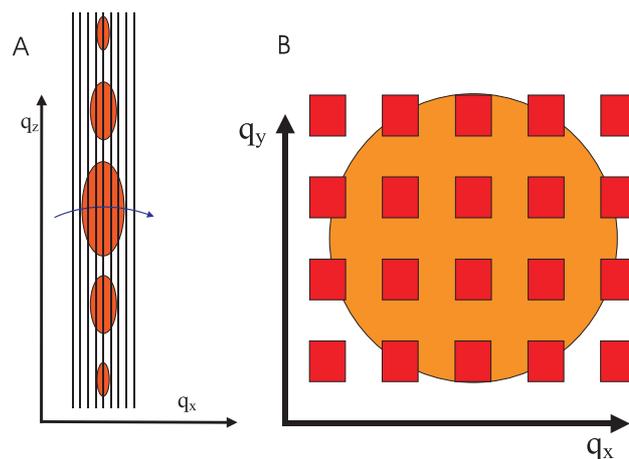


Abbildung 4.32: Zu erwartende schematische Intensitätsverteilung des nanostrukturierten Films der Probe MBE161. A: Modulation eines Braggreflexes in der q_x - q_z -Ebene. In q_z -Richtung sind schematisch Laueoszillationen dargestellt, in q_x -Richtung die reziproken Gitterstäbe aus Abbildung 4.31. Zusätzlich ist die Bewegung eines Rocking Scans als gebogener Pfeil in der q_x - q_z -Ebene eingezeichnet. B: Modulation eines Braggreflexes in der q_x - q_y -Ebene.

Prinzipiell zeigen alle Reflexe der Cu_3Au -Nanostrukturen die in Abbildung 4.32 schematisch dargestellte Intensitätsverteilung. Ein spekulärer Scan in q_z -Richtung über den Cu_3Au -(111)-Reflex ist in Abbildung 4.33 gezeigt.

Aus Intensitätsgründen sowie der optimalen Ausnutzung der Synchrotron-Strahlkohärenz lassen sich insbesondere die In-Plane-Modulationen am Cu_3Au -(111)-Reflex am besten vermessen. Hier macht sich jedoch die Nähe der spekulären, intensiven Nb -(110)- und Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0)-Reflexe störend bemerkbar. Die Oszillationen, welche die gesamte Messkurve modulieren, rühren vom benachbarten Nb -(110)-Reflex her, korrespondieren aber nicht zu der aus der Reflektivität ermittelten Schichtdicke des Nb -Films (siehe Abbildung 4.19). Zu ihrer Erklärung sind vermutlich dynamische Betrachtungen notwendig. Laueoszillationen der Cu_3Au -Nanoquader sind jedoch als langwelligere Modulation erkennbar. Zur Veranschaulichung ist die Simulation (durchgezogene Kurve) des Cu_3Au -(111)-Reflexes eines 125 \AA (58 Atomlagen des Gitterabstandes $\frac{3.73}{\sqrt{3}} \text{ \AA}$) dicken Cu_3Au -(111)-Quaders eingezeichnet.

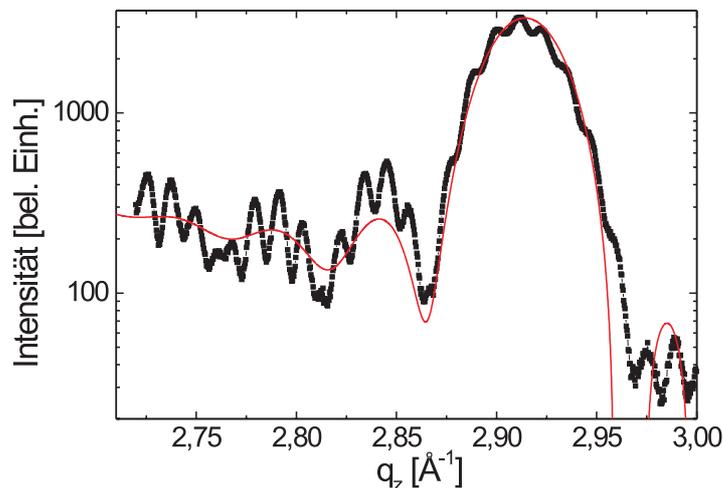


Abbildung 4.33: *Spekulärer Scan über den Cu_3Au -(111)-Reflex. Dominiert wird die gesamte Messkurve durch die Laueoszillationen des benachbarten Nb -(110)-Reflexes (kleine Periode). Die schwächer ausgeprägten Laueoszillationen der Cu_3Au -(111)-Nanoquader (große Periode) sind nur noch als Amplitudenmodulation erkennbar (siehe Text). Die genaue Lage und Periode der Cu_3Au -Laueoszillationen wird durch die eingezeichnete Simulation (durchgezogene Linie) angedeutet.*

Die In-Plane-Messung wurde, wie bereits erwähnt, aus Gründen der besseren Kohärenzeigenschaften als Rocking-Scan durchgeführt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass während des Scans eine Anregung der Braggreflexion in unterschiedlich verkippten Mosaikblöcken durch die Verkipfung der Probe erfolgt. Die Breite der Rocking Kurve korrespondiert also nicht ausschließlich zur In-Plane-Mosaikblockgröße, sondern auch zur Richtungsverteilung der Out-of-Plane-Mosaizität. Geht man davon aus, dass sich diese Verteilung durch die Strukturierung nicht wesentlich verändert hat, so ist anzunehmen, dass die Gestalt der Einhüllenden des

Rocking-Scans dieselbe Peak-Form und Breite besitzt, wie die Rocking-Kurve, welche vor der Strukturierung am dünnen Film aufgenommen wurde. Der Rocking Scan des spekulären Cu_3Au -(111)-Reflexes ist in Abbildung 4.34 gezeigt (siehe auch Abbildung 4.32).

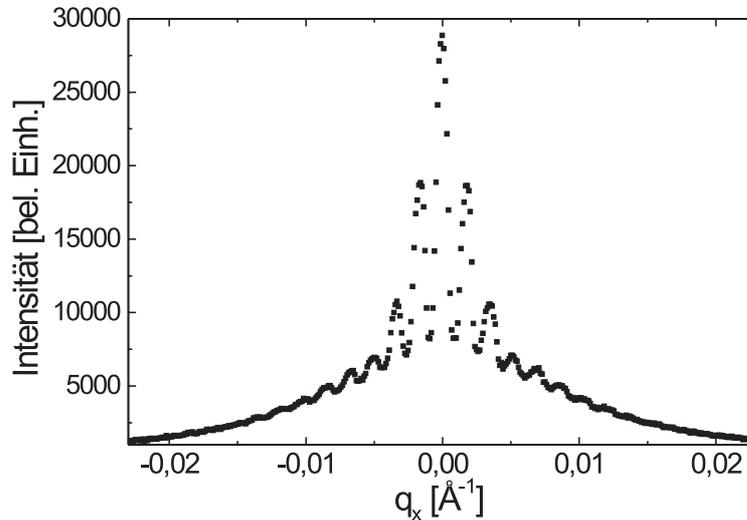


Abbildung 4.34: *Rocking Scan über den Cu_3Au -(111)-Reflex. Aufgetragen ist der nach Gleichung (3.4) berechnete In-Plane-Impulsübertrag in x -Richtung gegenüber der Intensität. Die Satelliten entstehen durch das Überlagern der beiden reziproken Gitter, wie bereits in Abbildung 4.32A gezeigt. Eine Anpassung anhand eines mathematischen Modells erfolgt in Kapitel 4.4.3.*

Der Abstand der Satelliten gibt den Abstand der Nanoquader wieder, ähnlich dem Abstand der Hauptmaxima eines optischen Gitters (siehe Kapitel 2.1.4). Eine den Laueoszillationen entsprechende Modulation in In-Plane-Richtung, wird hier aufgrund der imperfekten Kristallstruktur (Mosaikblöcke) innerhalb der individuellen Quader nicht beobachtet (siehe auch Kapitel 2.1.4 und 4.4.3). Dies wäre dann in der klassischen Optik die Fraunhofersche Spaltbeugungsfunktion, die die Interferenzfunktion des Gitters moduliert.

4.4.3 Modell der partiellen Kohärenz

Die im Kapitel 2.1.4 hergeleiteten Gleichungen (2.18 und 2.22), die die Modulation eines Braggreflexes durch die Nanostrukturierung eines perfekten kristallinen Filmes beschreibt, wird im Falle der hier untersuchten imperfekten Filme nicht beobachtet, denn die einzelnen Nanoquader stellen für sich keine perfekten Kristalle dar. Der Einfluss der Periodizität des Abstandes der Nanoquader bleibt aber trotzdem erhalten, da er durch die Qualität der Lithographiemethode (d.h. der Einhaltung des periodischen Abstandes der Nanoquader), nicht aber von der Kristallinität der Quader selbst bestimmt wird. Die Gitterbeugungsfunktion aus Gleichung (2.22) faktorisiert im Idealfall in die Interferenzfunktion, die durch die Gitterkonstante D und die Anzahl der Spalte gegeben ist, und die einhüllende Fraunhofer-Funktion.

Die Fraunhofer-Funktion beschreibt die Intensitätsverteilung, wie sie durch einen individuellen Quader hervorgerufen wird. Diese Einhüllende wird im Realfall unserer nanostrukturierten Cu_3Au -Filme aufgrund der Mosaizität in den individuellen Nanoquadern jedoch nicht beobachtet. Die Existenz mehrerer Mosaikblöcke innerhalb eines Quaders führt zu einem undefinierten Sprung in der Phase zwischen den von den unterschiedlichen Blöcken reflektierten Teilwellen. Der Teilaspekt der Verteilung der Mosaikblöcke innerhalb eines Quaders würde im Bild der Optik einer Beleuchtung eines Einzelspaltes mit inkohärentem Licht entsprechen; das Fraunhofersche Beugungsbild ließe sich dann nicht mehr beobachten. Stattdessen entspricht die Einhüllende einer Kurve, welche keine Oszillationen aufweist. Die Breite dieses Streusignals im q -Raum entspricht dann auch nicht der Quadergröße $L=2000 \text{ \AA}$, sondern korrespondiert zu einer durchschnittlichen In-Plane-Mosaikblockgröße. Dies bedeutet, dass die zu erwartende Einhüllende in q_x -Richtung keine besondere Auszeichnung gegenüber dem von einem dünnen Film zu erwartendem Signal besitzt. Ein *individuell* betrachteter Quader verhält sich in seinem Streuverhalten also wie der ursprüngliche dünne Film, da er auch aus mehreren Mosaikblöcken besteht. Dies ist schematisch in Abbildung 4.35 gezeigt.

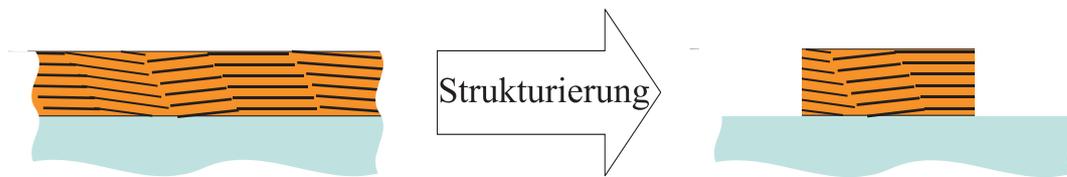


Abbildung 4.35: Zur Mosaizität: Die Größe der Mosaikblöcke ist geringer als die laterale Ausdehnung der Nanoquader. Der Charakter der Streuintensitätsverteilung in q_x -Richtung ist deshalb für einen individuellen Nanoquader nicht prinzipiell von der des dünnen Films verschieden.

Für eine quantitative Auswertung der Messung aus Abbildung 4.34 werden für die Aufstellung eines mathematischen Modells folgende Annahmen gemacht:

1. Die Rocking-Kurve in Abbildung 4.34 wird durch zwei einhüllende Kurven beschrieben. Die Begründung dafür ist folgende: Es wird beobachtet, dass die kohärente Intensität der Oszillationen wesentlich schneller abklingt als die des inkohärenten gesamten Bragg-Peaks. Es kann also von einer relativ schmalen Hüllkurve für die Oszillationen und einer relativ breiten Hüllkurve für einen nicht oszillierenden Teil ausgegangen werden. Diese Beobachtung kann anhand der Mosaizitätsverteilung des Films begründet werden: Die Verkipfung der Kristallblöcke um einen mittleren Wert bewirkt eine zum Teil inkohärente und zum Teil kohärente Überlagerung ihrer Streusignale, da bei jeweils konstantem Rocking-Winkel die entsprechend verkippten Mosaikblöcke zur Braggreflexion angeregt werden. Nur diejenigen Blöcke, deren relative Verkipfung innerhalb eines schmalen Winkelbereichs liegt, können ihre Braggreflexe kohärent überlagern. Eine Abschätzung dieser

relativen Verkipfung, welche eine kohärente Überlagerung noch zulässt, ist mit denselben Argumenten wie in Kapitel 2.2 aus Gleichung 2.37 abzuleiten. Die dort aus der Divergenz $\Delta\alpha$ berechnete Kohärenzlänge ist hier gleich dem Abstand zweier benachbarter Quader, also 4000 \AA , zu setzen, um die maximale Verkipfung zu erhalten, die eine kohärente Überlagerung noch im Abstand zweier Quader ermöglicht. Mit dem angegebenen Quaderabstand und der Wellenlänge $\lambda = 1,2658 \text{ \AA}$ ergibt sich diese maximale Verkipfung zu etwa $0,018^\circ$.

2. Prinzipiell ist auch eine kohärente Überlagerung der stärker aus der spekulären Richtung verkippten Blöcke möglich, sofern ihre Verkipfungen relativ zueinander gering genug sind. Die statistische Wahrscheinlichkeit, dass sich Blöcke mit solchen Verkipfungen im richtigen Abstand in jeweils benachbarten Quadern befinden, ist aber (sehr) gering. Diese Möglichkeit besteht mit hinreichender Wahrscheinlichkeit nur für den Bereich der höchsten Dichte der Mosaikverteilung, also im zentralen Bereich der Rocking Kurve. Da ein Quader in der Regel aus mehreren Mosaikblöcken besteht und in benachbarten Quadern somit eine Vielzahl unterschiedlicher Verkipfungen und Blockgrößen vorkommen kann, ist die Wahrscheinlichkeit, zwei Blöcke in benachbarten Quadern im mittleren Abstand von 4000 \AA vorzufinden, deren Verkipfung kohärente Überlagerung erlaubt, als relativ gering einzuschätzen. Die aus dem vorgesehenen Modell errechnete integrierte Intensität wird, soll sie physikalisch realistisch sein, unter derjenigen des inkohärenten Anteils liegen, zu welchem ausnahmslos jeder Mosaikblock beitragen kann. Des Weiteren existieren vermutlich aufgrund des physikalischen Ätzprozesses Bereiche mit sehr schlechter Kristallqualität an den Rändern der Quader. Diese sorgen für diffuse Streubeiträge, die ebenfalls zur inkohärenten Streuung beitragen. Ferner begrenzt die kohärente Überlagerung der Streusignale die limitierte Kohärenz des Strahls. Ihr genauer Einfluss ist nur im Falle einer durch Kollimationsmaßnahmen steuerbaren Veränderung des Kohärenzvolumens abzuseparieren.
3. Die beiden Hüllkurven werden analytisch als Lorentzkurven beschrieben. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der *Form* der Kurve der gemessenen Mosaikverteilung vor der Durchführung der Nanostrukturierung.
4. Wie schon in Gleichung (2.22) angedeutet und oben erwähnt, wird die kohärente Überlagerung der Quader durch die Interferenzfunktion des optischen Gitters beschrieben. Als Hüllkurve wird diese jedoch nicht mit der Fraunhoferfunktion multipliziert; diese würde In-Plane-Laueoszillationen der 2000 \AA großen Quader beschreiben. Stattdessen wird sie mit der oben diskutierten lorentzförmigen Hüllkurve des kohärenten Beitrags multipliziert. Der inkohärente Anteil der Braggstreuung wird zu diesem kohärenten Anteil hinzuaddiert. Das Gesamtergebnis wird noch mit der Auflösungsfunktion der Messanordnung gefaltet und ein konstanter Untergrund hinzuaddiert.

Die Zusammensetzung des Modells ist graphisch in Abbildung 4.36 gezeigt.

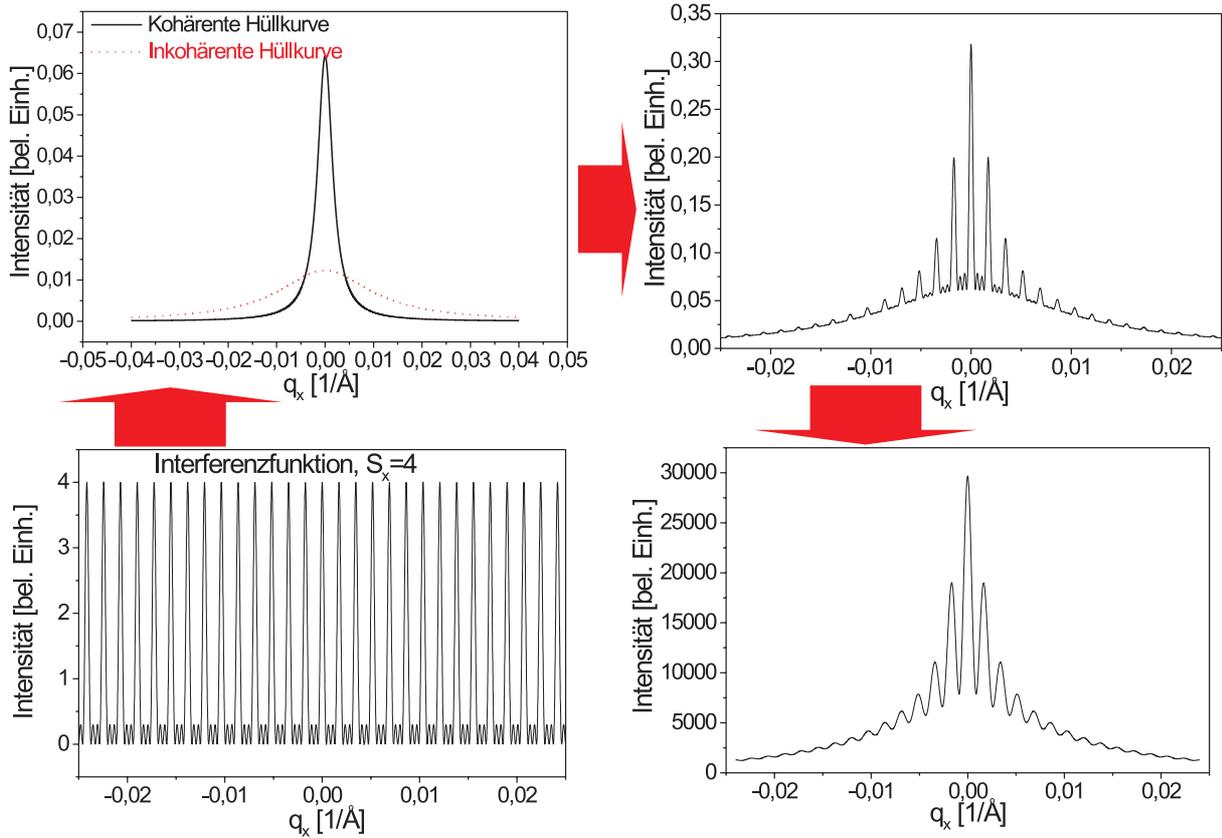


Abbildung 4.36: Zusammensetzung des im Text diskutierten Modells zur Anpassung der Daten: Die Interferenzfunktion für vier Spalte wird mit der kohärenten Hüllkurve multipliziert und zur inkohärenten Hüllkurve hinzuaddiert. Die Anpassung der Daten erfolgt nach Faltung mit der Auflösungsfunktion.

Im Folgenden soll die x-Richtung senkrecht zu den nicht ausgefransten Kanten sein. Die ungefaltete Fitfunktion, welche dem oben diskutierten Modell entspricht, hat dann für einen Scan senkrecht zu den Quaderkanten folgende Form:

$$I = [\text{Interferenzfunktion}(D) * \text{Hüllkurve}_1 + \text{Hüllkurve}_2] + \text{Untergrund} \quad (4.1)$$

Dabei ist D der Abstand zwischen den Quadern, Hüllkurve₁ beschreibt den kohärenten Anteil und Hüllkurve₂ den inkohärenten Anteil. Der Strukturfaktor $F(\vec{q})$ geht in dieser Rechnung in die Gestalt der Hüllkurven mit ein. Nimmt man diese als Lorentz-förmig an und verwendet die analytische Behandlung der Gitterbeugungsfunktion in x-Richtung im reziproken Raum aus Kapitel 2.1.4, so kann man Gleichung (4.1) als Fitfunktion schreiben:

$$I(q_x) \propto \left[\frac{\sin^2 S_x D_x \frac{q_x}{2}}{\sin S_x D_x \frac{q_x}{2}} \cdot \frac{2A_1}{\pi} \frac{w_1}{w_1^2 + 4q_x^2} + \frac{2A_2}{\pi} \frac{w_2}{w_2^2 + 4q_x^2} \right] * \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{q_x^2}{2\sigma^2}} \right] + I_R, \quad (4.2)$$

wobei “*” eine Faltung der ersten Klammer mit der Gauss-förmigen Auflösungsfunktion der Breite $2,3 \sigma$ bezeichnet (2σ ist der Abstand der Wendepunkte). S_x bezeichnet die Anzahl

der jeweils kohärent beleuchteten Quader. D_x beschreibt ihren Abstand in x-Richtung. A_i und w_i sind die Fitparameter für die integrierten Intensitäten bzw. der vollen Halbwertsbreiten der Lorentzkurven. q_x ist der Abstand vom Peak-Maximum, I_R steht für die Intensität des elektronischen Untergrundes. Die Auflösungsfunktion für einen solchen Rocking-Scan wurde am spekulären Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0) Reflex gemessen. Das in Gleichung (4.2) und Abbildung 4.36 vorgestellte Modell wurde mit dem Programm “Optimize 5.0“ an die Daten aus Abbildung 4.34 angepasst. In Abbildung 4.37 sind die Daten aus Abbildung 4.34 zusammen mit der erhaltenen Anpassung abgebildet.

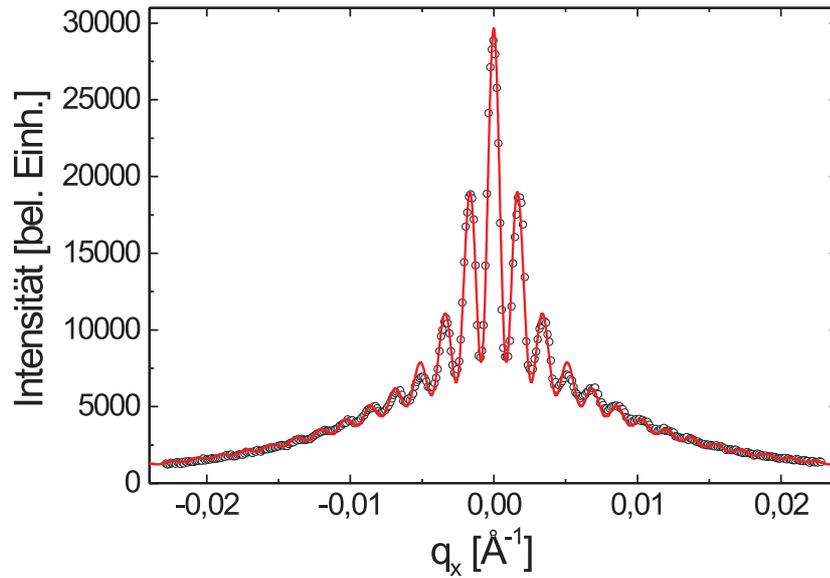


Abbildung 4.37: Rocking-Scan am Cu_3Au -(111)-Reflex. Das in Abbildung 4.36 und Gleichung (4.2) vorgestellte Fitmodell nach seiner Anpassung an die Messung aus Abbildung 4.34. Die Fitkurve ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die offenen Kreise stellen die Messung dar.

Die Fitroutine “Evolutionstrategie (1,5)“ lieferte bei festem $S_x = 2$ folgende Fitparameter:

D_x	3640 Å
A_1	0,000377 Å ⁻¹ *B.E.
A_2	0,00248 Å ⁻¹ *B.E.
w_1	0,003714 Å ⁻¹
w_2	0,023236 Å ⁻¹
σ	0,0001672 Å ⁻¹
I_R	20 B.E.

Tabelle1: Ergebnisse der Fitfunktion aus Gleichung (4.2), angewandt auf die Daten aus Abbildung 4.34. Die Einheit B.E. steht für beliebige Intensitätseinheiten.

Um den Einfluss der Kohärenzlänge des Röntgenstrahls zu ermitteln, wurde die Probe um

die Oberflächennormale gedreht, und die Rocking-Messung am Cu_3Au -(111)-Reflex wiederholt. Durch die Drehung der Probe erhöht sich der Abstand benachbarter Quader bis auf das $\sqrt{2}$ -fache in Richtung der Diagonalen. Wie jedoch bereits in Kapitel 4.3.5 erwähnt, liegen für die nanostrukturierte Probe in der Realität keine symmetrischen Qualitätsbedingungen vor. Eine Ausfransung der Kanten in einer Richtung kann (muss allerdings nicht) auch eine Ausschmierung der Periodizität des Quadergitters bedeuten. Eine Schwächung der Sichtbarkeit der Oszillationen kann also wiederum ein gekoppelter Effekt aus In-Plane-richtungsabhängiger Probenqualität und inkohärenterer Beleuchtung benachbarter Quader aufgrund der limitierten Kohärenzlänge des Strahls und wegen des größeren effektiven Abstandes der Quader sein. Die Richtungsabhängigkeit der Dämpfung dieser Oszillationen ist in Abbildung 4.38 sehr deutlich zu beobachten.

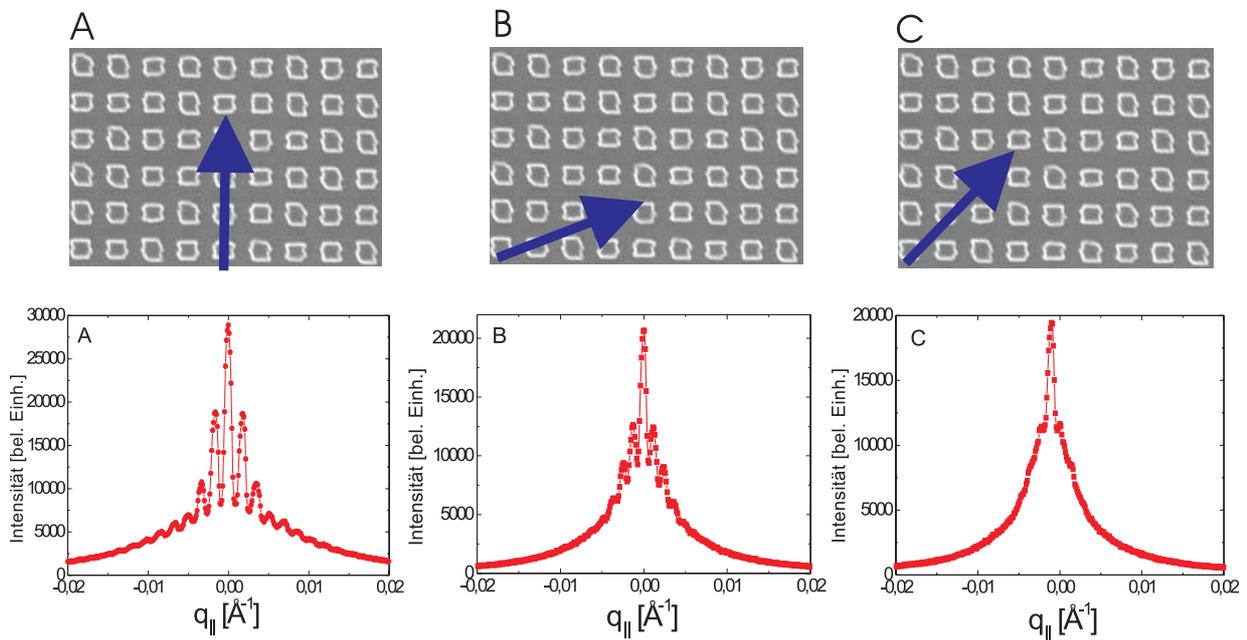


Abbildung 4.38: *In-Plane-Messungen für verschiedene Einfallsrichtungen des Primärstrahls, angedeutet durch Pfeile. Das Bild in der zweiten Zeile stellt jeweils die Synchrotronmessung der darüber liegenden Messgeometrie dar. Klar erkennbar ist in C, dass entlang der Diagonalen die Oszillationen am stärksten gedämpft werden. Dieser Effekt kann sowohl durch die limitierte Kohärenzlänge als auch die in dieser Richtung verminderte Probenqualität eintreten.*

In Richtung der Diagonalen ist die Dämpfung maximal, was auf einen durch die limitierte Kohärenz des Strahls hervorgerufenen Effekt oder der Ausfransung der Nanoquader in dieser Richtung schließen lassen könnte. Diese Vermutung kann letzten Endes jedoch nur durch Messungen mit einer verbesserten oder variierbaren Kohärenz untermauert werden. Dazu sei auf Kapitel 4.4.4 verwiesen.

4.4.4 Messung der In-Plane Probenqualität mit variabler Kohärenzlänge

Um eine Trennung der Effekte, die zur Dämpfung der In-Plane Oszillationen führt, wie in Abbildung 4.38 gezeigt, zu ermöglichen, wurde eine Messung an der Beamline ID01 an der ESRF in Grenoble durchgeführt (siehe Kapitel 3.5.4). Ziel war, die Divergenz des Strahls oder die Akzeptanz des Detektors durch Blenden so zu beeinflussen, dass die effektive Kohärenzlänge am Probenort verändert werden konnte (siehe Kapitel 2.2). Aufgrund der fokussierenden Strahl-optik konnte mit einer geringeren Strahlgröße am Probenort als an der Beamline C1 im HASYLAB gemessen werden. Dadurch war die Wahl der Röntgenenergie nicht so stark durch die Projektionslänge des Strahls auf der Probe eingeschränkt (siehe Kapitel 4.4.1). Außerdem besaß die verwendete UHV-Kammer einen Berylliumdom (siehe Abbildung 3.16), welcher eine größere Winkelfreiheit für den einfallenden und den gestreuten Röntgenstrahl erlaubte. Als Kompromiss zwischen möglichst hoher Kohärenzlänge ($\sim \lambda$) und möglichst guten sagittalen Fokussierungseigenschaften des Si-(311)-Monochromators wurde bei einer Röntgenenergie von 14 keV gemessen. Eine effektive Methode zur Steuerung der Größe des Kohärenzvolumens der Messanordnung war die Veränderung der Detektorblende. Aus dem Abstand des Detektors zur Probe und der Öffnungsweite der Detektorblenden lässt sich die Divergenzakzeptanz und somit nach Gleichung (2.37) die Kohärenzlänge bestimmen. Bei maximaler Auflösung lässt sich der inkohärente Streubeitrag klar vom kohärenten Anteil trennen. Der letztere Anteil ist dann durch die Qualität der Probe bestimmt. Es sei angemerkt, dass die gestreuten Intensitäten der Rocking-Scans leicht mit zunehmendem q_x abfallen. Dies hat vermutlich instrumentelle Ursachen aufgrund des inhomogenen Primärstrahls (Sagittalfokussierung). Zum Modell von oben wurde deshalb eine Gerade mit der Steigung m_u erweitert. Abbildung 4.39 zeigt die Messungen für die vertikalen Detektorschlitzeiten 2 mm, 0,4 mm und 0,1 mm. Der signifikante Unterschied in der Auflösung der Oszillationen ist klar erkennbar. Des Weiteren muss der Möglichkeit Rechnung getragen werden, dass für den inkohärenten Streuanteil eine Verschiebung der Nullposition um q_{i0} gegenüber dem kohärenten Anteil vorliegen kann. Dies beruht auf der Tatsache, dass in diesem inkohärenten Beitrag durchaus ein etwas verschiedener durchschnittlicher Gitterparameter aufgrund der stark gestörten Kristallinität in den geätzten Randbereichen der Nanoquader vorliegen kann. Dessen Nullposition kann aufgrund von Veränderungen in der Gitterkonstante des geätzten Materials verschoben sein. Dieser Effekt trägt, wie in Abbildung 4.39 erkennbar, aufgrund der breiten Intensitätsverteilung diffuser Streubeiträge im reziproken Raum jedoch nur für den Fall schlechter Auflösung signifikant in Erscheinung. Die zusätzliche Asymmetrie des inkohärenten Beitrags macht eine Anwendung des Modells auf die bei schlechter Auflösung gemessene Kurve unmöglich. Dennoch dient eine näherungsweise Anpassung des Modells zur Verifikation der Auflösungsfunktion, welche sich aus der intrinsischen Breite des Braggreflexes sowie der Divergenzakzeptanz der Detektorblende gemäß Gleichung (2.40) zusammensetzt.

In Abbildung 4.39 A ist eine Simulation gezeigt, die eine Abschätzung der durch die Detektorschlitze bestimmten Auflösung ermöglicht. In B und C wurde das in Gleichung (4.3)

beschriebene Modell angepasst.

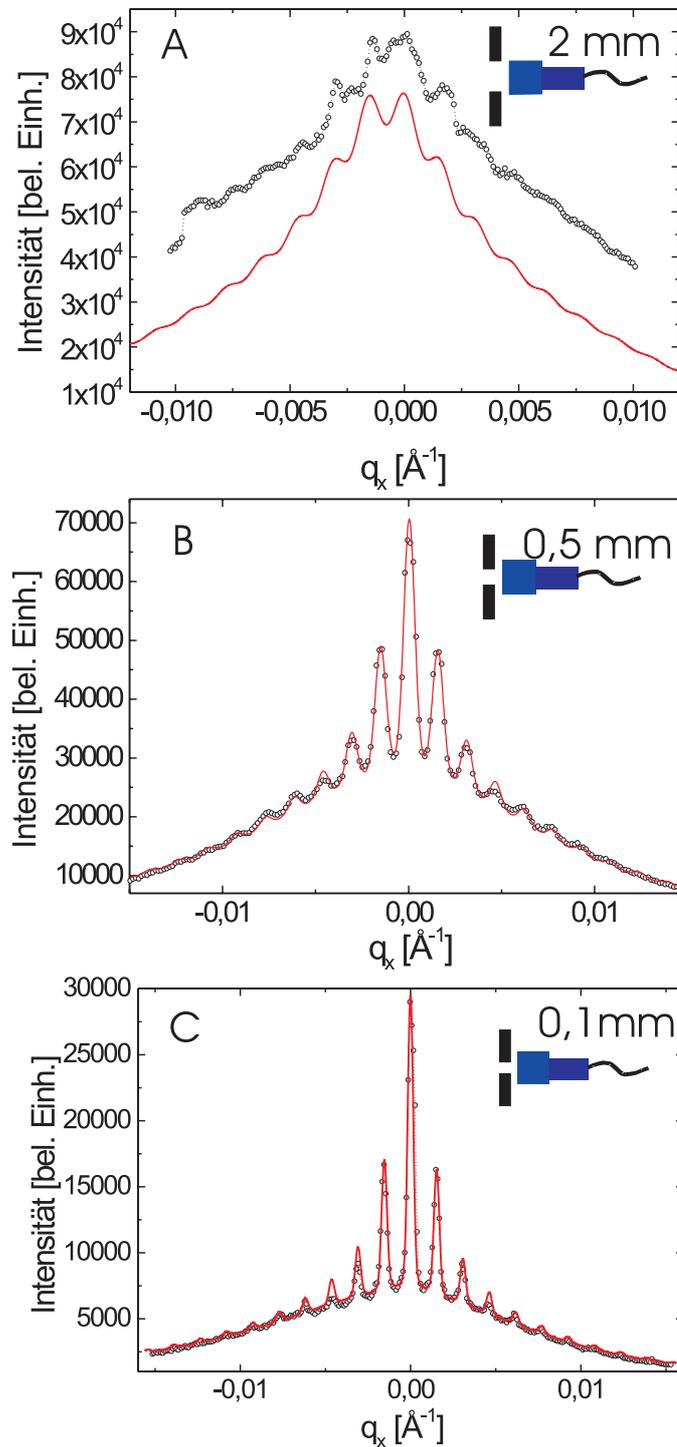


Abbildung 4.39: *Rocking Scan über den $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Reflex in q_x -Richtung (vergleiche Abbildung 4.37). Der Einfluss der vertikalen Detektorblendenöffnungen auf die Sichtbarkeit der Satelliten ist signifikant. Die Detektorblendenöffnungen betragen: A: 2 mm; B: 0,4 mm; C: 0,1 mm. In B und C wurde das im Text besprochene Modell aus Gleichung (4.3) angepasst; eine Anpassung von A versagt aufgrund der starken Asymmetrie der inkohärenten Beiträge.*

Das erweiterte Modell aus Gleichung (4.2) hat nun die folgende Gestalt:

$$I(q_x) \propto \left[\left[\frac{\sin^2 S_x D_x \frac{q_x}{2}}{\sin S_x D_x \frac{q_x}{2}} \cdot \frac{2A_1}{\pi} \frac{w_1}{w_1^2 + 4q_x^2} + \frac{2A_2}{\pi} \frac{w_2}{w_2^2 + 4(q_x - q_{i0})^2} \right] (1 + m_u q_x) \right] * \left[\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{q_x^2}{2\sigma^2}} \right] + I_R \quad (4.3)$$

Die Symbole sind bereits anhand von Gleichung (4.2) erklärt worden.

Die Ergebnisse der Anpassung aus Abbildung 4.39 B und 4.39 C sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Parameter	Fit von Abb.4.39 B	Fit von Abb.4.39 C
D_x	4056 Å	4059 Å
A_1	0,000109 Å ⁻¹ *B.E.	0,0000273 Å ⁻¹ *B.E.
A_2	0,004343 Å ⁻¹ *B.E.	0,001044 Å ⁻¹ *B.E.
w_1	0,00314 Å ⁻¹	0,00245 Å ⁻¹
w_2	0,0205 Å ⁻¹	0,0194 Å ⁻¹
q_{i0}	0 Å ⁻¹	0,00004 Å ⁻¹
m_u	-7,49 B.E./Å ⁻¹	-15,8 B.E./Å ⁻¹
σ	0,000270 Å ⁻¹	0,00012 Å ⁻¹
I_R	3 B.E.	2 B.E.

Tabelle 2: Ergebnisse der Fitfunktion aus Gleichung (4.3), angewandt auf die Daten aus Abbildung 4.39 B und 4.39 C. Die Einheit B.E. steht für beliebige Intensitätseinheiten.

Die bisherigen In-Plane-Scans gemessen an der ID01 an der ESRF wurden über den spekulären Cu₃Au-(111)-Reflex nur in der q_x -Richtung durchgeführt, d.h. wenn die “glatten“ Kanten (siehe Abbildung 4.29) der Nanoquader senkrecht zum Primärstrahl waren. Die Satelliten in den Abbildungen 4.34 und 4.39 beschreiben also den Reflex (10) des Quadergitters und seine höheren Ordnungen (20), (30), etc. Dreht man die Probe um ihre Oberflächennormale, so können auch Reflexe in anderen Richtungen angeregt werden. Bei einer Drehung um 45° erwartet man beispielsweise eine Anregung der Quadergitterreflexe in [11]-Richtung. Bei einer Drehung um die Oberflächennormale um $\arctan \frac{3}{2} = 33.7^\circ$ kann bei gleichbleibender Rocking Geometrie in [32]-Richtung gescannt werden. Abbildung 4.40 zeigt diese Geometrie. Bei der hier verwendeten Probe und Messgeometrie tritt jedoch eine Besonderheit auf: Die totale transversale Kohärenzlänge ist in vertikaler Richtung (q_z) wesentlich größer als in horizontaler (q_x). Dies rührt zum einen aus der Beamline Optik her (sagittale Fokussierung des Monochromators), zum anderen waren die Detektorschlitze in horizontaler Richtung auf 2 mm geöffnet, was zu einer starken Verringerung der Kohärenzlänge in dieser Richtung führt. Diese starke Anisotropie des Kohärenzvolumens wird durch die Projektion in Strahlrichtung auf die Probe

noch verstärkt: Der Einfallswinkel von etwa $11,8^\circ$ bewirkt eine Verfünffachung der effektiven vertikalen transversalen Kohärenzlänge, während in horizontaler Richtung keine Projektionsverlängerung eintritt (siehe Gleichung (2.39)). Somit findet eine kohärente Überlagerung der Streubeiträge der verschiedenen Quader praktisch nur in Strahlrichtung statt. Die Quader auf den dünn besetzten $\{32\}$ -Netzebenen liegen in der In-Plane-Richtung senkrecht zum einfallenden Strahl zu weit voneinander entfernt, als dass sie zur kohärenten Streuung beitragen könnten. Zur Veranschaulichung sind die $\{32\}$ -Netzebenen des Quadergitters als dünne parallele Linien senkrecht zum Primärstrahl in Abbildung 4.40 eingezeichnet. Bei einer von ihnen sind stellvertretend zwei weiß ausgemalte, benachbarte Quader eingezeichnet. Ihr Abstand beträgt $4000 \cdot \sqrt{13} \text{ \AA}$, also etwa 14400 \AA ; somit können sie wegen den obigen Betrachtungen nicht mehr kohärent beleuchtet werden. Es sei nochmals betont, dass zur Verdeutlichung das effektive Kohärenzvolumen auf der Probe als langgestreckter Rahmen in Verlängerung des Primärstrahls schematisch in Abbildung 4.40 eingezeichnet ist. Der Abstand zweier in Strahlrichtung aufeinanderfolgender kohärent beleuchteter Quader beträgt ebenfalls etwa 14400 \AA , so dass bei einem In-Plane-Scan in $[32]$ -Richtung diese Periodizität zu beobachten ist. Drei Stellvertreter sind ebenfalls in Abbildung 4.40 als helle, dick umrandete Quader eingezeichnet.

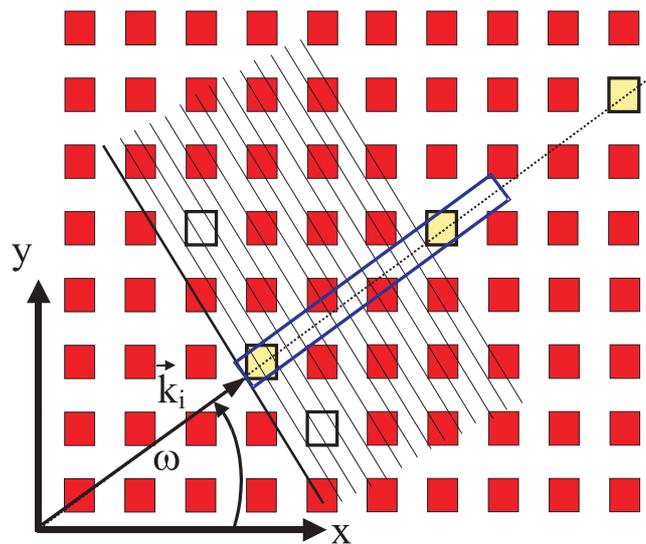


Abbildung 4.40: Schematische Darstellung der Draufsicht eines Scans in $[32]$ -Richtung des Quadergitters (Oberflächennormale aus der Zeichenebene). Der einfallende Strahl \vec{k}_i ist als Projektion in die q_x - q_y -Ebene dargestellt. Die eingezeichnete Einfallsrichtung entspricht bei einer Drehung der Probe um $\omega = 33.7^\circ$ zur x -Richtung der $[32]$ -Richtung des Quadergitters. Aufgrund des stark anisotropen effektiven Kohärenzvolumens (langgestreckter "Rahmen" in \vec{k}_i -Richtung) werden die $\{32\}$ -Netzebenen nicht kohärent angeleuchtet. Nur jede 13. von ihnen ist mit einem Quader auf der Richtung des einfallenden Strahls besetzt. Die beobachtbaren Reflexe des zweidimensionalen Quaderübergitters tragen deshalb die Indizierung $(\frac{3}{13} \frac{2}{13})$ und deren höhere Harmonische.

Man erwartet also Satellitenreflexe im Abstand von $0,000436 \text{ \AA}^{-1}$ in In-Plane-Richtung. Für den speziellen Fall der hier verwendeten nanostrukturierten Probe und des zugrundeliegenden Kohärenzvolumens tragen diese Satellitenreflexe die Indizierung $(\frac{3}{13} \frac{2}{13})$, $(\frac{6}{13} \frac{4}{13})$, ... Einen Scan,

wie er in Abbildung 4.40 schematisch dargestellt ist, zeigt Abbildung 4.41. Die als durchgezogene Linie eingezeichnete Simulation ist nur bezüglich der Periode der Satellitenreflexe optimiert. Aufgrund der in den Daten erkennbaren Schwebung im Bereich des Hauptmaximums entzieht sich diese Messung einer vollständigen Beschreibung durch das oben behandelte Modell. Die in der Simulation verwendete Periodizität beträgt 14800 \AA , was dem $\sqrt{13}$ -fachen von 4104 \AA entspricht. Dies liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem Quadergitterabstand von 4060 \AA , der durch die Messungen in $[10]$ -Richtung ermittelt wurde. Durch eine senkrechte Linie ist die Lage der 13. Harmonischen gekennzeichnet, welche dem (32) -Reflex entspricht. Die Sichtbarkeit einer großen Anzahl von Satellitenreflexen, in einer Scanrichtung, welche nicht senkrecht zu den Kanten mit guter Qualität verläuft, zeigt, dass trotz anisotroper Qualität der individuellen Nanoquader die Periodizität des Quadergitters dadurch unbeeinträchtigt bleibt. Die Frage, welche Ursache die in Abbildung 4.38 am Ende des vorigen Kapitels erkennbare Dämpfung der Sichtbarkeit der Satellitenreflexe hat, lässt sich somit beantworten. Die limitierte Kohärenzlänge erlaubte an der Beamline C1 keine Interferenz zwischen Quadern, deren Entfernung deutlich über 4000 \AA hinausgeht. Die in Abbildung 4.38 gezeigte Abnahme der Interferenz kann also zur *experimentellen Bestimmung der Kohärenzlänge* an der Probenoberfläche herangezogen werden. Ebenso kann mit Messdaten, wie den in Abbildung 4.41 gezeigten, eine Ausmessung der Anisotropie des Kohärenzvolumens am Probenort durchgeführt werden.

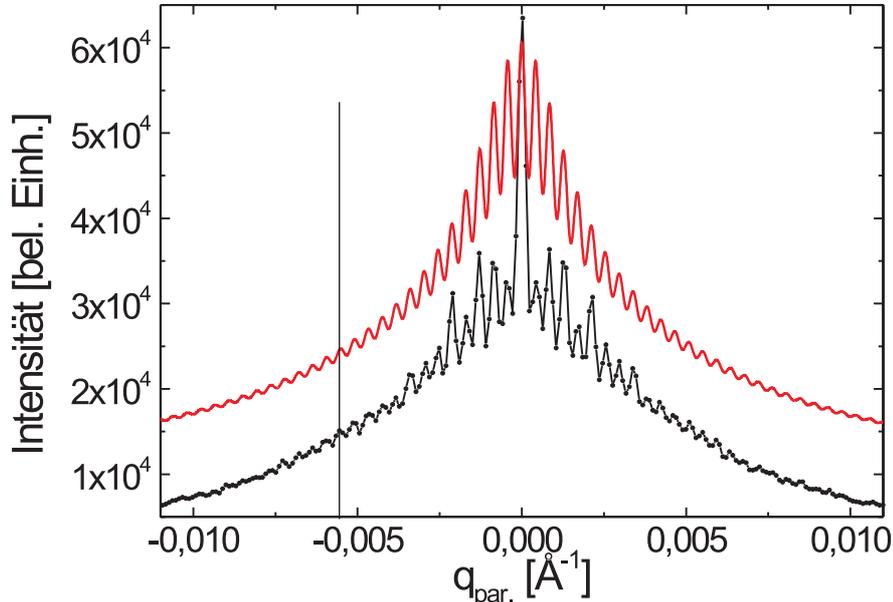


Abbildung 4.41: Scan in $[32]$ -Richtung des Quadergitters, wie bereits in Abbildung 4.40 veranschaulicht. Die Messpunkte sind als Symbole mit einer Linie verbunden. Die als durchgezogene Linie eingezeichnete Simulation korrespondiert zu einer Periodizität von 14800 \AA . Die senkrechte Linie markiert die 13. Harmonische an der Stelle -0.0055 \AA^{-1} , welche dem (32) -Reflex des zweidimensionalen, kubisch primitiven Quadergitters entspricht (siehe Text).

4.4.5 Untersuchung der Phasenumwandlungstemperatur, In-Situ-Vergleich von Nanoquadern und geschlossenem Film

Ein weiteres Ziel in der Untersuchung der binären Nanostrukturen war es, die Einflüsse der Nanostrukturierung auf das thermodynamische Verhalten des Ordnungs-Unordnungs-Phasenüberganges zu untersuchen. Ein Vergleich zum Verhalten eines dünnen Films war zum einen möglich, da in den Arbeiten von *Ern et al.* ein dünner Film am gleichen epitaktischen System Cu_3Au -(111) auf Nb-(110) auf Al_2O_3 -(11 $\bar{2}$ 0) untersucht worden war [4][39], und zum Anderen sich auf der Probe ein etwa 1 mm breiter Randstreifen eines Cu_3Au -(111)-Films befand (siehe Abbildung 4.29). Darüber hinaus kann das Phasenübergangsverhalten der Nanoquader mit den Oberflächenarbeiten [38][48][36][44] und den Studien eines Volumenkristalls [3][32][30][33] verglichen werden (s. a. Kapitel 2.4.1).

Durch eine Translation der Probe konnte während des Experimentes die Intensität des Ordnungssignals des nanostrukturierten Bereiches mit der des Filmes bei gleicher Temperatur verglichen werden. Somit war ein In-Situ-Vergleich des temperaturabhängigen Ordnungsverhaltens von Cu_3Au -Film und -Nanostrukturen möglich, und insbesondere von einem Fehler in der Messung der absoluten Temperatur unabhängig. In unserem Fall stellte sich diese Vergleichsmöglichkeit als sehr wichtig heraus, da die am Thermoelement angebrachte Keramik-Schutzhülle unzureichende thermische Abschirmung bot. Sie sollte eigentlich gewährleisten, dass die angezeigte Temperatur nicht direkt am benachbarten Heizdraht (siehe Abbildung 3.17), sondern am Molybdänblock, auf welchem die Probe befestigt war, gemessen wurde. Da bei den gemessenen Temperaturen die Keramiksutzhülle thermisch transparent war, sind die gemessenen Temperaturen als zu hoch anzunehmen. Zudem ist von einer nichtlinearen Skalierung des Thermoelements auszugehen, da die vom Tantalheizer ausgehende Strahlungsheizung ebenfalls nichtlinear mit der Temperatur ansteigt.

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der (001)-Überstruktureflexe, d.h. der Ordnung, war die Anzahl der auswertbaren Datenpunkte aus mehreren Gründen sehr gering: Die unerwartet niedrige Phasenübergangstemperatur der Cu_3Au -Nanoquader führte dazu, dass sie im ersten Temperaturzyklus bereits deutlich überschritten wurde. (Dadurch ging limitierte Synchrotron-Strahlzeit verloren, da eine langsame Abkühlung in der Nähe des Phasenüberganges gewährleistet werden musste, um eine Relaxation der Ordnung zu ermöglichen.) Erhebliche Probleme ergaben sich aus der Instabilität von Strahlage und Primärintensität der Beamline. Ursache war vermutlich der neu eingebaute, sagittal fokussierende Si-(311)-Monochromator, dessen druckluftgesteuerter Fokussierungsmechanismus ernsthafte Probleme bereitete. Dies hatte zur Folge, dass trotz einer Normierung auf das Eingangssignal die gestreuten Intensitäten z. T. erheblich schwankten, obgleich die physikalische Probensituation konstant war. Da das Eingangssignal nur auf die Schwankungen in der Intensität, nicht aber auf Schwankungen der Richtung und des Fokussierungsgrades des Primärstrahls empfindlich ist, war es durch diese Instabilitäten nicht mehr möglich, alle Scans der temperaturabhängigen Messung, die einige Tage dauerte, unter denselben Bedingungen zu normieren und zu vergleichen.

Schwankungen in der Strahlage führen zu einem Verlassen der Braggbedingung und können so die gestreute Intensität wesentlich mehr beeinträchtigen als die Primärintensität. Bei kleinen Schwankungen in der Lage des Fokalpunktes des Strahls verursachte die geringe Probengröße zusätzlich erhebliche Intensitätsschwankungen. In Abbildung 4.42 sind die Probleme bei der Signalnormierung veranschaulicht. In Abbildung 4.42 A ist die zeitliche Entwicklung der vom Cu_3Au -(002)-Reflex gestreuten Intensität bei konstanter Diffraktionsgeometrie gezeigt. Bei stabilem Strahl erwartet man, bis auf statistische Fluktuationen, eine nahezu horizontale Linie. In In Abbildung 4.42 B ist das Eingangssignal aufgetragen. Auch hier sind Schwankungen zu sehen, die jedoch keinen so hohen Anteil ausmachen wie die Schwankungen der Streuintensität in A. Deshalb treten diese erheblichen Schwankungen auch im normierten Streusignal in C auf.

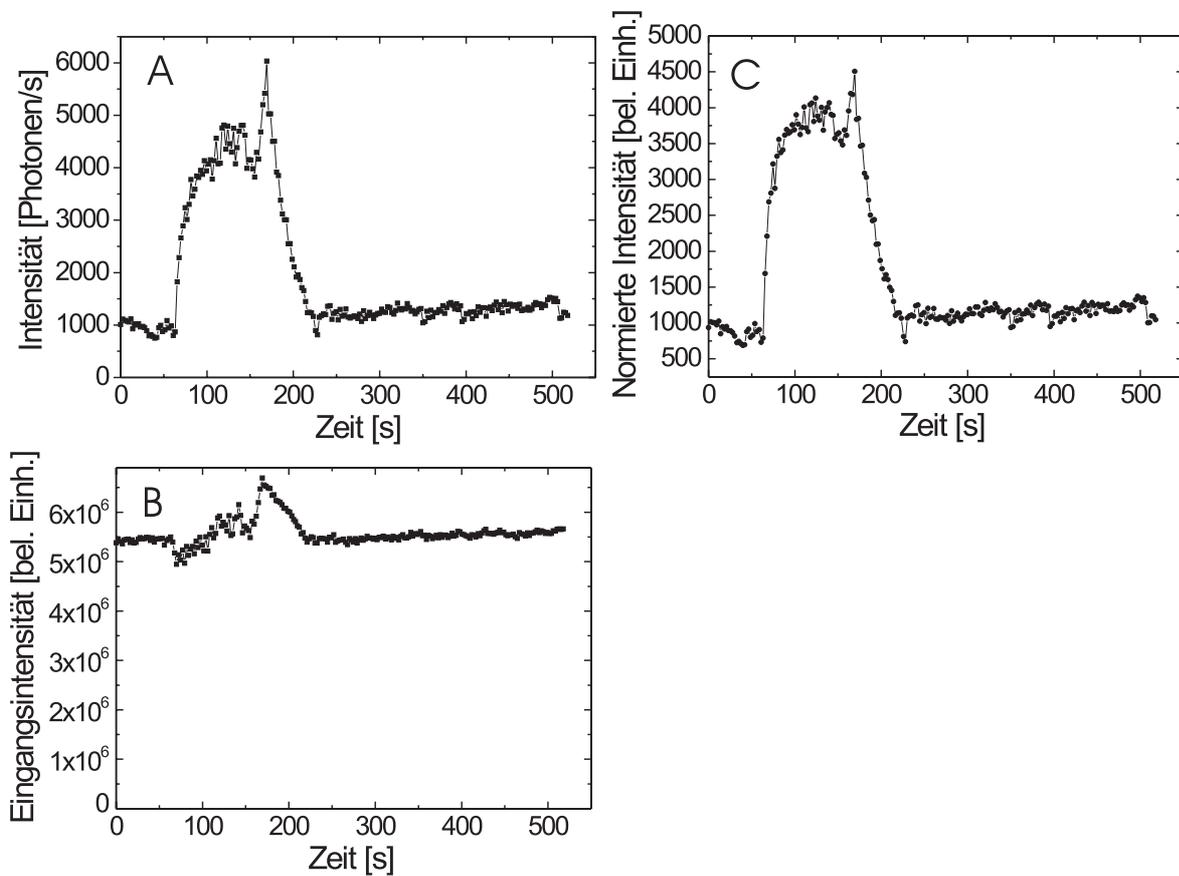


Abbildung 4.42: *Instrumentell bedingte zeitliche Schwankung der Intensität. A: Streuintensität des Cu_3Au -(002)-Reflexes. B: Instabilität des Eingangssignals. C: Streuintensität aus A auf das Eingangssignal aus B normiert. Die Anfälligkeit der Streusignale auf Instabilitäten der Strahlage ist klar erkennbar.*

Die Temperaturabhängigkeit wurde zunächst für den Cu_3Au -(001)-Überstruktureflex und den Cu_3Au -(002)-Fundamentalreflex der Nanoquader bestimmt. Ein Verschwinden der Überstrukturintensität trat bei einer Temperatur von etwa 284°C ein. Im Bereich des Phasenübergangs der Nanoquader zeigt der Fundamentalreflex der Nanoquader keine bedeutenden Veränderun-

gen. In Abbildung 4.43 sind Scans in q_z -Richtung für beide Reflexe dargestellt.

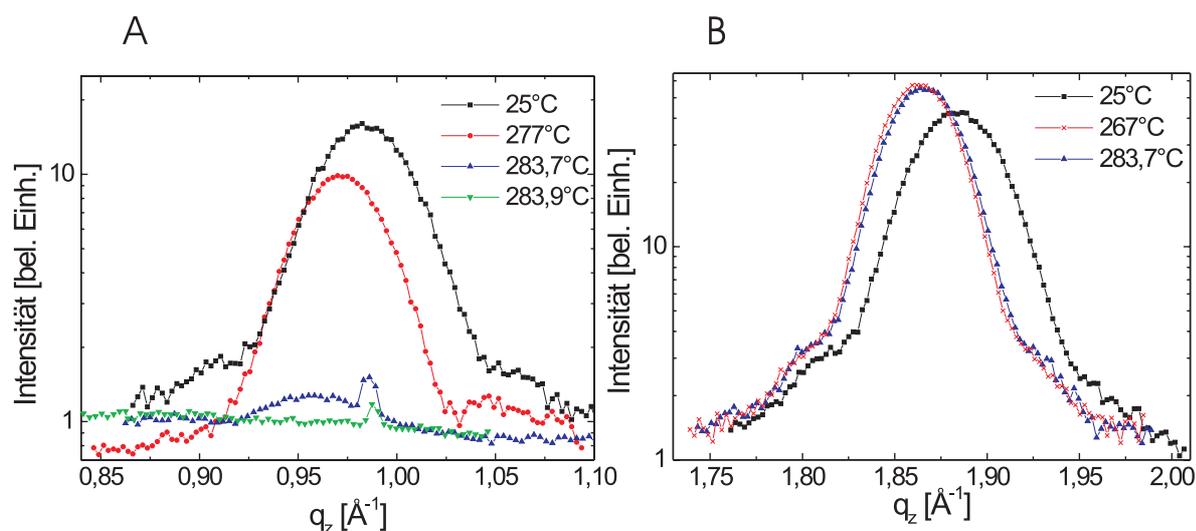


Abbildung 4.43: Temperaturabhängigkeit der Intensitäten des Cu_3Au -(001)-Überstrukturreflexes (A) und des Cu_3Au -(002)-Fundamentalreflexes (B) der Nanostrukturen. Während die des Überstrukturreflexes bei ca. 284°C verschwindet, zeigt der Fundamentalreflex in diesem Bereich keine wesentlichen Veränderungen.

Erkennbar ist in Abbildung 4.43 die thermische Ausdehnung des Kristallgitters der Nanoquader durch eine Verschiebung der Maximal-Positionen des Reflexes. Beide Reflexe zeigen Laueoszillationen, aus denen sich eine Quaderdicke zu etwa 130 \AA abschätzen lässt (siehe auch Abbildung 4.19).

Nach dem Verschwinden der Ordnung in den Nanoquadern wurde die Ordnung im Film, welcher sich am Probenrand befand, untersucht. Es stellte sich heraus, dass diese erst bei sehr viel höheren Temperaturen abzunehmen begann. Im folgenden soll eine wichtige Beobachtung eingefügt werden: Die gemessene Temperatur des Übergangs ist abhängig von der Isolation des Thermoelements gegenüber dem Heizdraht (s. a. Abbildung 3.17). Da mit der hier verwendeten Probenstation bereits mehrere temperaturabhängige Messungen durchgeführt wurden, gab es Anhaltspunkte, wieweit die Temperatur mit der Abschirmung des Thermoelements variiert. Zu erwarten war eine Temperaturanzeige des Eurotherm-Temperaturreglers am Phasenübergang des dünnen Films von etwa 410°C bei guter Abschirmung und etwa 595°C bei keiner Abschirmung. Die als Ersatz zur defekten ursprünglichen Tantalabschirmung angefertigte Keramikhülse stellte sich im Nachhinein als ungeeignet heraus. Grund hierfür war vermutlich die Transparenz der Keramik im Infrarotbereich, wo sich das Abstrahlungsmaximum des Heizdrahtes bei diesen Temperaturen befindet. Nach diesem Einschub ist es verständlich, dass die Phasenübergangstemperatur des dünnen Films bei einer Anzeige des Temperaturkontrollers von etwa 585°C lag. Der Temperaturbereich, in dem der Zerfall der Intensität des Überstrukturreflexes stattfand, erstreckte sich erwartungsgemäß über einen Temperaturbereich von etwa 100°C , was in guter Übereinstimmung mit den Messungen von [39] steht. Dieser kontinuierlich erscheinende Zerfall der Überstrukturintensität des dünnen Films wird

durch das Phänomen einer “Disordered Wetting Layer“, welche von der Oberfläche ins Volumeninnere wächst, hervorgerufen. Es konnte in [39] gezeigt werden, dass bereits ca. 100°C unterhalb der Phasenübergangstemperatur eine ungeordnete Schicht an der Filmoberfläche entsteht, welche einem Potenzgesetz folgend kontinuierlich mit der Temperatur in den Film hineinwächst. In Abbildung 4.44 sind die Intensitäten des Cu_3Au -(001)-Überstrukturefflexes in q_x -Richtung (A) und des Cu_3Au -(002)-Fundamentalreflexes in q_z -Richtung (B) für den dünnen Film am Rand der Probe aufgetragen. Der kontinuierliche Zerfall der Intensität über einen weiten Temperaturbereich ist klar erkennbar. Aus Gründen der sehr begrenzten Synchrotron-Messzeit konnten im höheren Temperaturbereich nicht bei allen Temperaturen Überstrukturefflexe aufgenommen werden. Die hier dargestellten Fundamentalreflexe zeigen, wie erwartet, kaum eine Temperaturabhängigkeit.

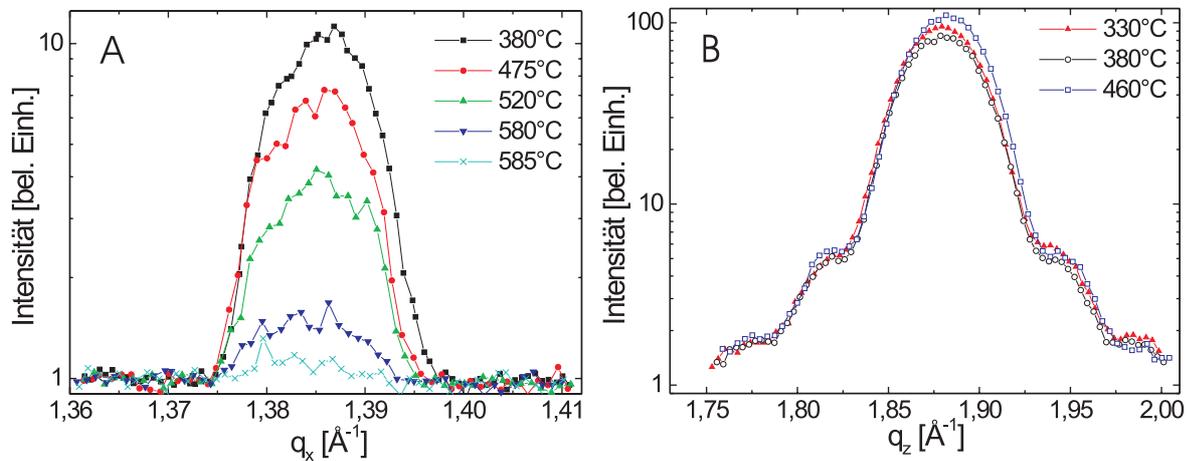


Abbildung 4.44: Temperaturabhängigkeit der Intensitäten des (A) Cu_3Au -(001)-Überstrukturefflexes und des (B) Cu_3Au -(002)-Fundamentalreflexes des dünnen Films. Die Phasenübergangstemperatur liegt bei etwa 585°C. Der Zerfall der Intensität des Überstrukturefflexes erstreckt sich im dünnen Film über einen weiten Temperaturbereich.

Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur und des Phasenübergangsverhaltens ist die Änderung der integrierten Intensität des Überstrukturefflexes für den nanostrukturierten Teil der Probe und für den dünnen Film, in Abbildung 4.45 aufgetragen. Aufgrund der instrumentellen Probleme, wie oben ausführlich diskutiert, erlaubt die geringe Anzahl auswertbarer Messungen, welche in Abbildung 4.45A gezeigt sind, jedoch keine Aussage über den genauen Verlauf des Phasenüberganges in den Nanoquadern. Deren Phasenumwandlungstemperatur im Rahmen dieser Messanordnung konnte jedoch mit ca. 284°C relativ genau ermittelt werden. In Abbildung 4.45 B ist der “kontinuierliche“ Zerfall der integrierten Intensität des Überstrukturefflexes des dünnen Films aufgetragen. Die Temperatur des Phasenüberganges liegt hier etwa bei angezeigten 585°C. Sieht man von der Bestimmung des genauen Verhaltens des Ordnungs-Unordnungs-Phasenüberganges in den Nanoquadern ab, so kann als wichtigstes Ergebnis dieses Kapitels eine dramatische Verringerung der Phasenübergangstemperatur um

mehr als 200 K der Nanoquader gegenüber dem geschlossenen Film festgehalten werden. Es sei nochmals angemerkt, dass es sich hierbei um eine In-Situ Messung handelt.

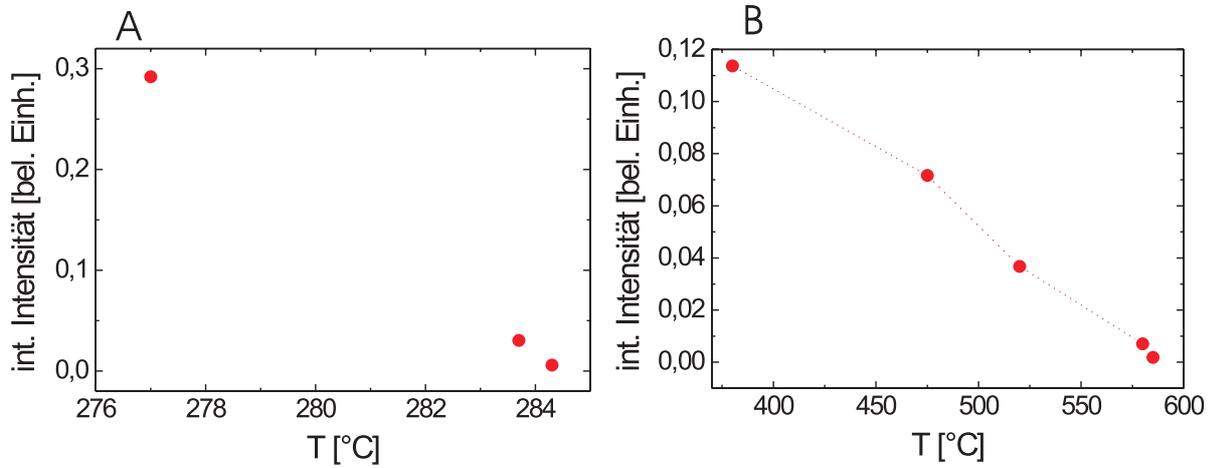


Abbildung 4.45: Temperaturabhängiger Zerfall der integrierten Intensität des Cu_3Au -(001)-Überstrukturreflexes in den Nanostrukturen (A) und im dünnen Film (B). Die Datenpunkte sind aus den Fits der Daten aus den Abbildungen 4.43 A und 4.44 B entnommen.

Um letztendlich das genaue Verhalten des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs in Cu_3Au -Nanoquadern bestimmen zu können, müssen temperaturabhängig z. B. die (001) und (002)-Reflexe parallel zu q_x und q_z vermessen werden. Da ein kurz vor der Abgabe dieser Arbeit durchgeführtes Synchrotronexperiment an der Beamline W1 in Hamburg zeigte, dass das oben beschriebene ID01-ESRF Experiment die Probe wahrscheinlich wegen Nb- Cu_3Au -Interdiffusion zerstörte, muss dazu eine neue nanostrukturierte Probe hergestellt werden. Eine detaillierte theoretische Betrachtung, welche das dramatische Absinken der Phasenumwandlungstemperatur in den Nanoquadern behandelt, ist gegenwärtig in Bearbeitung.

Anhang

A Grundlagen der Röntgenstreuung in Materie

A.1 Röntgenstreuung an Elektronen

In der klassischen Elektrodynamik wird Röntgenlicht durch ein mit der Frequenz ν oszillierendes elektromagnetisches Feld $\vec{E}(t)$ beschrieben. Dabei wird die Polarisationsrichtung sowie die Amplitude des Feldes durch den Vektor \vec{E}_0 festgelegt. Bis auf eine beliebige Phasenverschiebung ϕ ist das Feld an einem beliebigen Raumpunkt gegeben durch die Funktion

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t + \phi).$$

ϕ kann als Phasenfaktor durch geeignete Wahl des Zeitnullpunktes gleich Null gesetzt werden. Für unpolarisiertes Licht zeigt \vec{E}_0 in alle Raumrichtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. In einer zweidimensionalen Betrachtung breitet sich Röntgenlicht in x-Richtung aus. \vec{E}_0 zeige in z-Richtung. Im Ursprung wird das Feld also mit Hilfe des z-Einheitsvektors \vec{e}_z beschrieben durch

$$\vec{E}(t) = \vec{e}_z E_0 \sin(2\pi\nu t). \quad (\text{A.1})$$

Es befinde sich ein Elektron der Ladung e und der Masse m im Ursprung. Durch das momentane Feld wirkt auf das Elektron eine beschleunigende Kraft

$$\vec{f} = \vec{e}_z e E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (\text{A.2})$$

und erfährt somit die Beschleunigung a_z in z-Richtung

$$a_z = \frac{f_z}{m} = \frac{eE_{0z}}{m} \sin(2\pi\nu t). \quad (\text{A.3})$$

Eine beschleunigte Ladung strahlt ein ebenso in z-Richtung polarisiertes elektromagnetisches Feld ab, dessen Amplitudenvektor nur die z-Komponente E_{s_z} enthält. Mit c als Vakuumlichtgeschwindigkeit und R als Entfernung vom streuenden Teilchen (hier: Elektron) der Ladung e besitzt es nach der klassischen Elektrodynamik die folgende Stärke:

$$E_{s_z} = \frac{ea_z \cos \zeta}{c^2 R}, \quad (\text{A.4})$$

wobei ζ der Winkel zwischen Einfallsrichtung des anregenden Feldes, in diesem Falle der x-Richtung, und der Richtung des Vektors \vec{R} vom Ladungsort zum Beobachtungsort P ist. R

ist der Betrag des Abstandes der Ladung zum Beobachtungsort P. Mit Gleichung (A.3) ergibt dies

$$E_{s_z} = \frac{e^2 E_{0_z} \sin(2\pi\nu t) \cos \zeta}{m c^2 R}. \quad (\text{A.5})$$

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung A.1 dargestellt.

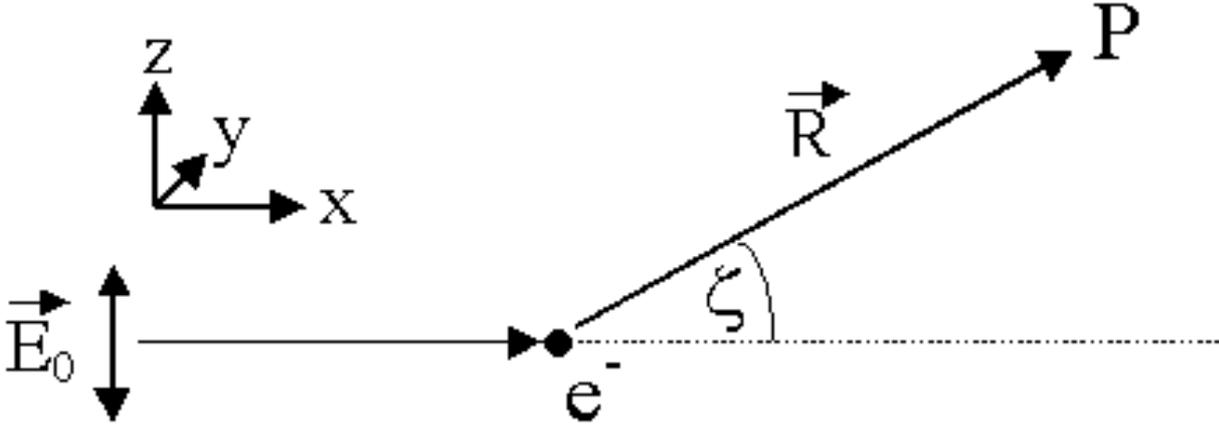


Abbildung A.1: Streuung eines linear polarisierten elektromagnetischen Feldes an einer freien Elektronen.

Einer Messung zugänglich ist nur das zeitliche Mittel des Amplitudenquadrates $\langle E_{s_z}^2 \rangle$. Mit $\langle E_{0_z}^2 \rangle = \langle (E_z \sin(2\pi\nu t))^2 \rangle$ ergibt sich aus Gleichung (A.5)

$$\langle E_{s_z}^2 \rangle = \frac{e^4 \langle E_{0_z}^2 \rangle \cos^2 \zeta}{m^2 c^4 R^2}. \quad (\text{A.6})$$

Nun sei die Einschränkung der Polarisation des einfallenden Feldes und die zweidimensionale Betrachtungsweise aufgehoben. Die Einfallsrichtung bleibe entlang der x-Achse und die Polarisationsrichtung nehme alle Orientierungen in der y-z-Ebene mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein. Alle diese Orientierungen lassen sich jedoch in einen y- und z-Anteil aufteilen. Somit gilt in jedem Moment für das einfallende Feld:

$$E_0^2 = E_{0_y}^2 + E_{0_z}^2$$

und damit auch im zeitlichen Mittel:

$$\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{0_y}^2 \rangle + \langle E_{0_z}^2 \rangle. \quad (\text{A.7})$$

Des Weiteren gilt aufgrund der Gleichberechtigung aller Polarisationsrichtungen

$$\langle E_{0_y}^2 \rangle = \langle E_{0_z}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Analog zum Winkel ζ beschreibe der Winkel ϕ eine Abweichung der Richtung des Ortsvektors \vec{R} von der x-Richtung in der x-y-Ebene. Zur Veranschaulichung ist dies in Abbildung A.2 gezeigt.

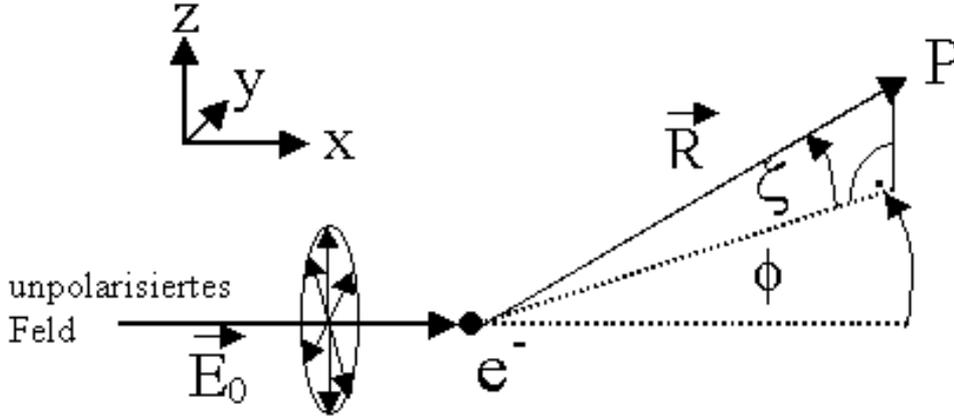


Abbildung A.2: Streuung eines unpolarisierten elektromagnetischen Feldes an einem freien Elektron.

Betrachtet man die im Punkt P gemessene Intensität, so erhält man aus den Gleichungen (A.6) und (A.8) die Gleichungen

$$\langle E_{s_z}^2 \rangle = \frac{e^4 \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle}{m^2 c^4 R^2} \cos^2 \zeta \quad (\text{A.9})$$

und analog

$$\langle E_{s_y}^2 \rangle = \frac{e^4 \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle}{m^2 c^4 R^2} \cos^2 \phi. \quad (\text{A.10})$$

Mit Gleichung (A.7) ergibt sich für die Messgröße $\langle E_s^2 \rangle$

$$\langle E_s^2 \rangle = \frac{e^4 \langle E_0^2 \rangle}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{\cos^2 \zeta + \cos^2 \phi}{2} \right). \quad (\text{A.11})$$

Um die Intensität in cgs-Einheiten anzugeben, muss Gleichung (A.10) noch mit dem Faktor $\frac{c}{8\pi}$ multipliziert werden. Man erhält dann für die gestreute Intensität:

$$I = \frac{c}{8\pi} \langle E_s^2 \rangle = \frac{c}{8\pi} \langle E_0^2 \rangle \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{\cos^2 \zeta + \cos^2 \phi}{2} \right) = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{\cos^2 \zeta + \cos^2 \phi}{2} \right). \quad (\text{A.12})$$

Diese Gleichung beschreibt die gestreute Intensität im gesamten Raum an einem einzelnen freien Elektron gemäß der klassischen Elektrodynamik. Bewegt man P nur in der x-y-Ebene, so ist $\zeta = 0$ und somit $\cos^2 \zeta = 1$. Für den zweiten Faktor in Gleichung (A.12) erhält man dann den Wert

$$\frac{1 + \cos^2 \phi}{2}. \quad (\text{A.13})$$

Dieser wird auch als *Polarisationsfaktor* bezeichnet. Für spätere Betrachtungen zeigt dies, dass für einen unpolarisierten Primärstrahl und kleine Beugungswinkel ϕ der Polarisationsfaktor

etwa eins beträgt. Für einen Beugungswinkel $\phi = 90^\circ$ wird nur der linear in z-Richtung polarisierte Anteil der Primärstrahlintensität berücksichtigt. Aufgrund der Gleichberechtigung aller Schwingungsrichtungen ist die gestreute Intensität deshalb proportional zu $\frac{1}{2}I_0$ und das unter 90° zum Primärstrahl gestreute Licht ist vollständig linear polarisiert. Diese Betrachtung des Polarisationsfaktors gilt jedoch nur für vollständig unpolarisierte Strahlungsquellen, wie z.B. Röntgenröhren. Es ist zu bedenken, dass im Falle eines linear polarisierten Primärstrahls, wie er u. a. bei der Synchrotronstrahlung vorliegt, der Polarisationsfaktor zu Null werden kann, falls ein Streuwinkel von 90° in der Schwingungsebene des Feldvektors vorliegt.

A.2 Röntgenstreuung an Atomen

Betrachtet man nun die Streuung durch mehrere Elektronen in einem Atom, so kann im einfachsten Fall zunächst die Behandlung wie für freie Elektronen fortgesetzt werden. Man betrachtet also ein Atom als eine Ansammlung von n punktförmigen Elektronen an den Orten \vec{r}_n im Raum und erweitert dieses Bild später auf die Ladungsdichteverteilung. Die Streuung durch den Atomkern spielt aufgrund der größeren Masse und der damit verbundenen geringeren Beschleunigung keine Rolle, wie man aus den Gleichungen (A.3) und (A.4) erkennt. Im Folgenden wird die komplexe Schreibweise für das elektrische Feld verwendet, da sie für die Messgröße der Intensität dieselben Ergebnisse liefert [3]. Man betrachte nun eine ebene Wellenfront die mit einer Phasenverschiebung bei den unterschiedlichen Elektronen eintrifft:

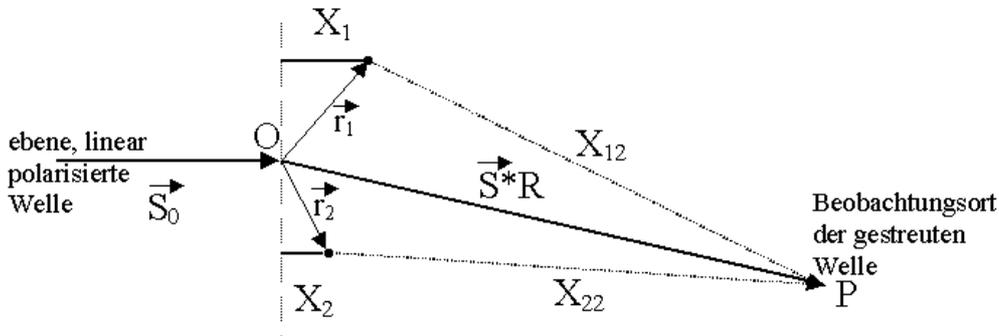


Abbildung A.3: Streuung einer ebenen linear polarisierten Welle an mehreren Elektronen. X_i sind die Projektionen der Ausbreitungsrichtung der Primärwelle auf die Ortsvektoren \vec{r}_i der einzelnen Elektronen. X_{i2} sind die Laufwege der gestreuten Wellen der Elektronen zum Beobachtungsort P.

Zur Vereinfachung sei die Welle senkrecht zur Papierebene polarisiert, der Polarisationsfaktor braucht dann nicht beachtet zu werden. \vec{S}_0 und \vec{S} sind die Richtungseinheitsvektoren von einfallendem und gestreutem elektromagnetischen Feld. Der Phasenunterschied an den Orten \vec{r}_n der Elektronen lässt sich durch die Koordinaten x_n und die Wellenlänge λ ausdrücken. Für die Primärstrahlamplituden gilt dann:

$$E = E_0 e^{i(2\pi\nu t - \frac{2\pi x_n}{\lambda})}. \quad (\text{A.14})$$

Verwendet man nun den klassischen Streufaktor einer Ladung e der Masse m aus Gleichung (A.5), so erhält man die im Punkt P verursachte Streuamplitude für jedes Elektron in komplexer Schreibweise:

$$E_{n_p} = \frac{E_0 e^2}{m c^2 x_{n2}} e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{x_n + x_{n2}}{\lambda} \right)}. \quad (\text{A.15})$$

Für Entfernungen R zu den Aufpunkten P, die sehr groß gegen die r_n sind, lassen sich folgende Vereinfachungen durchführen:

1. Im Nenner des Amplitudenfaktors: $x_{n2} \rightarrow R$; hier interessiert nur der Betrag von R , man ist also nicht empfindlich gegen kleine Richtungsänderungen.
2. Im Exponenten steht die Summe $(x_n + x_{n2})$. Hier ist x_n die Projektion des jeweiligen Ortsvektors auf die Richtung des Primärstrahls: $x_n \rightarrow \vec{r}_n \vec{S}_0$.
3. x_{n2} entspricht der Differenz aus dem Abstand R vom Ursprung zum Aufpunkt P und der Projektion des jeweiligen Ortsvektors auf den gebeugten Strahl: $x_{n2} \rightarrow R - \vec{r}_n \vec{S}$
Somit vereinfacht sich $x_n + x_{n2} = \vec{r}_n \vec{S}_0 + R - \vec{r}_n \vec{S}$.

Aus Gleichung (A.15) wird dann

$$E_{n_p} = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{R}{\lambda} + \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0) \vec{r}_n}{\lambda} \right)}. \quad (\text{A.16})$$

Gleichung (A.16) beschreibt den Streubeitrag für ein Elektron am Ort \vec{r}_n . Nun können Elektronen im Atom nicht als lokalisierte Ladungen betrachtet werden. Stattdessen ordnet man jedem Elektron eine Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ zu, mit der Nebenbedingung $\int_{V_{Atom}} \rho dV = 1$ in Einheiten der Elementarladung. Man geht also in Gleichung (A.16) von der Betrachtung einer Ladung e bei \vec{r}_n über zum Integral:

$$E_{n_p} = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{R}{\lambda} \right)} \int_{V_{Atom}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \vec{r}} \rho(\vec{r}) dV, \quad (\text{A.17})$$

wobei der letzte Faktor

$$f_e = \int_{V_{Atom}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \vec{r}} \rho(\vec{r}) dV \quad (\text{A.18})$$

als *Streufaktor* eines Elektrons bezeichnet wird. Erkennbar ist hier, dass dieser Faktor eine Fouriertransformierte vom direkten Raum der Variablen \vec{r} in einen reziproken Raum der Variablen $\frac{2\pi(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda}$ darstellt. Betrachtet man nun die abgeschlossenen inneren Schalen eines Atoms, so besitzt deren Gesamtladungsverteilung in guter Näherung Kugelsymmetrie. Dies ist insbesondere für die Gesamtladungsverteilung schwerer Atome erfüllt, da sich an interatomaren Wechselwirkungen und Bindungen nur ein kleiner Bruchteil aller Elektronen beteiligt. Bei metallischer Bindung in Kristallen, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, ist diese Näherung ausreichend erfüllt. Betrachtet man die Geometrie der Streuung in der Ebene des Primärstrahls und des gestreuten Strahls in Abbildung A.4, so lässt sich das Integral (A.18) weiter umformen:

Da \vec{S}_0 und \vec{S} Einheitsvektoren sind gilt:

$$|(\vec{S} - \vec{S}_0)| = 2 \sin \theta.$$

Somit folgt aus Abbildung A.4:

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) \vec{r} = |\vec{S} - \vec{S}_0| r \cos \phi = 2r \sin \theta \cos \phi.$$

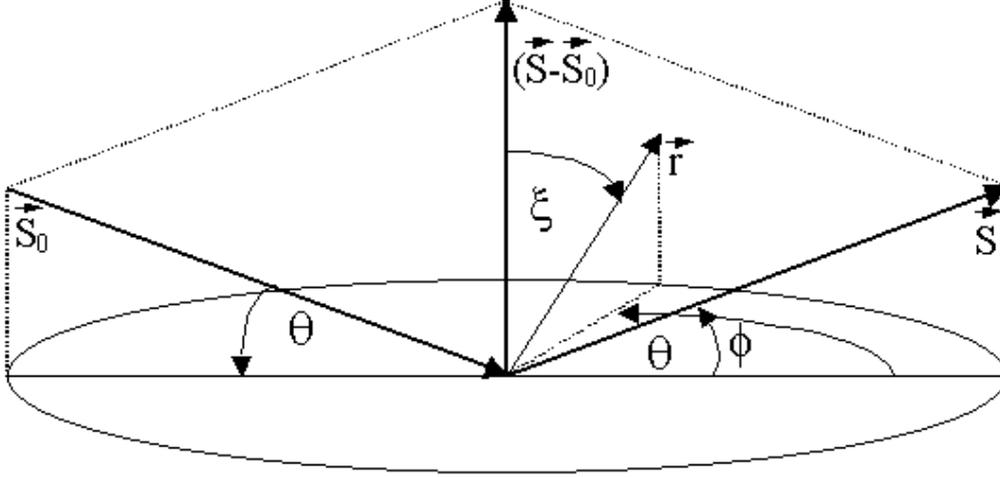


Abbildung A.4: Zur Herleitung des Atomformfaktors.

Für die Wellenzahl q des *Streuvektors* verwendet man die Abkürzung

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \quad (\text{A.19})$$

Außerdem erhält man für Gleichung (A.18) nach Transformation auf Kugelkoordinaten r , ϕ , ξ , wie in Abbildung A.4 gezeigt, und nach Integration über ξ und ϕ , welche Tabellenwerken entnommen werden können:

$$f_e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (\text{A.20})$$

Dies ist nun der Streuteil pro Elektron einer insgesamt kugelsymmetrischen Ladungsverteilung. Für ein Atom der Ordnungszahl Z muss über alle Z Elektronen aufsummiert werden:

$$f_{\text{Atom}} = \sum_{n=1}^Z \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (\text{A.21})$$

Für ein bestimmtes Atom benötigt man nur noch die radiale Abhängigkeit der Ladungsdichten $\rho_n(r)$.

Für kleine Streuwinkel θ erhält man kleine q , womit sich durch Linearisierung das Integral in Gleichung (A.21) vereinfacht:

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \rightarrow \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) dr. \quad (\text{A.22})$$

Dies bedeutet aber, dass über alle Beiträge der radialen Ladungsdichte aufsummiert und das Integral eins wird. Der *atomare Streufaktor*, auch *Atomformfaktor* genannt, ist für kleine Streuwinkel folglich gleich der Ordnungszahl Z des Atoms.

Literatur

- [1] S. M. Sze, “*Semiconductor Devices*“, John Wiley, New York (1985).
- [2] M. Born, E. Wolf, “*Principles of Optics*“, Pergamon Press, Oxford (1975).
- [3] B. E. Warren, “*X-Ray Diffraction*“, Dover, New York (1990).
- [4] C. Ern, Max-Planck-Institut für Metallforschung, D-70569 Stuttgart, Germany, private Mitteilungen (1999).
- [5] Q. Shen, S. Kycia, “*Determination of Interfacial Strain Distribution in Quantum-Wire Structures by Synchrotron X-ray Scattering*“, Phys. Rev. B, **55**, 15791 (1997).
- [6] H. Schilling, “*Optik und Spektroskopie*“, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt (1980).
- [7] H. Kiessig, “*Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen*“, Ann. d. Phys., **10**, 715 (1931).
- [8] B. Lengeler, in “*Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung*“, Vorlesungsmanuskripte des 18. IFF-Ferienkurses in der Kernforschungsanlage Jülich (1987).
- [9] U. Klemradt, “*Charakterisierung epitaktischer GaAs/AlGaAs-Schichtsysteme mittels Streuung harter Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall sowie Röntgenbeugung*“, Dissertation, Forschungszentrum Jülich (1994).
- [10] H. Kiessig, “*Interferenzen von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*“, Ann. d. Phys., **10**, 769 (1931).
- [11] L. Névot, P. Croce, “*Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l’étude du polissage de verres silicates*“, Revue Phys. Appl., **15**, 761 (1980).
- [12] P. Raths, “*Untersuchung optisch selektiver TiN_xO_y -Schichten mit Hilfe der Röntgenreflektometrie*“, Lehramtsarbeit, München (1992).
- [13] V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach, “*High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*“, Springer Verlag, Berlin (1999).
- [14] E. Hecht, “*Optik*“, Addison-Wesley, München (1991).
- [15] I. A. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, “*Taschenbuch der Mathematik*“, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt (1993).
- [16] L. H. Schwartz, J. B. Cohen, “*Diffraction from Materials*“, Springer, New York (1987).
- [17] F. Livet, F. Bley, A. Létoublon, J. P. Simon, J. F. Béjar, “*Coherent Small-Angle Scattering on a Bending-Magnet Beamline at the ESRF*“, J. Synchrotron Rad., **5**, 1337 (1998).

- [18] S. Brauer, G. B. Stephanson, M. Sutton, “*Perfect Crystals in the Asymmetric Bragg Geometry as Optical Elements for Coherent X-ray Beams*“, J. Synchrotron Rad., **2**, 163 (1995).
- [19] M. Francon, S. Slansky, “*Cohérence en optique*“, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1965).
- [20] K. Wille, “*Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*“, Teubner Verlag, Stuttgart (1996).
- [21] Y. Takayama, R. Z. Tai, T. Hatano, T. Miyahara, W. Okamoto, Y. Kagoshima, “*Measurement of the Coherence of Synchrotron Radiation*“, J. Synchrotron Rad., **5**, 456 (1998).
- [22] Y. Suzuki, A. Momose, H. Sugiyama, “*Characterisation of Windows and Filters for Coherent X-ray Beamlines*“, J. Synchrotron Rad., **5**, 596 (1998).
- [23] S. K. Sinha, M. Tolan, A. Gibaud, “*Effects of Partial Coherence on the Scattering of X-rays by Matter*“, Phys. Rev. B, **57**, 2740 (1998).
- [24] J. M. Yeomans, “*Statistical Mechanics of Phase Transitions*“, Clarendon Press Oxford (1992).
- [25] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, “*The Theory of Critical Phenomena*“, Clarendon Press, Oxford (1998).
- [26] W. Nolting, “*Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie und Thermodynamik*“, Zimmermann-Neufang, Ulmen (1991).
- [27] K. Kopitzki, “*Einführung in die Festkörperphysik*“, Teubner Verlag Stuttgart (1993).
- [28] C. J. Smithells, E. A. Brandes, “*Metals Reference Book*“, Butterworths, London (1976).
- [29] H. Bakker (Coordinating Editor), “*Diffusion in Solid Metals and Alloys*“, Springer, New York (1991).
- [30] P. C. Clapp, S. C. Moss, “*Correlation Functions of Disordered Binary Alloys. II*“, Phys. Rev., **171**, 754 (1968).
- [31] B. Redel, O. Madelung, “*Phase Equilibria of Binary Alloys*“, Springer, New York (1991).
- [32] P. C. Clapp, S. C. Moss, “*Correlation Functions of Disordered Binary Alloys. I*“, Phys. Rev., **142**, 418 (1965).
- [33] S. C. Moss, P. C. Clapp “*Correlation Functions of Disordered Binary Alloys. III*“, Phys. Rev., **171**, 764 (1968).

- [34] H. Reichert, S. C. Moss, K. S. Liang, “*Anomalous Temperature Dependence of the X-Ray Diffuse Scattering Intensity of Cu_3Au* “, Phys. Rev. Lett., **77**, 4382 (1996).
- [35] H. Dosch, “*Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*“, Springer Verlag, Heidelberg (1992).
- [36] H. Dosch, L. Mailänder, H. Reichert, J. Peisl, “*Long-range Order Near the $Cu_3Au(001)$ Surface by Evanescent X-ray Scattering*“, Phys. Rev. B, **43**, 13172 (1991).
- [37] H. Reichert, H. Dosch, “*Surface Segregation in $Cu_3Au(001)$* “, Surf. Sci., **345**, 27 (1996).
- [38] Y. Huang, M. Gajdardziska-Josifovska, J. M. Cowley, “*REM in a UHV TEM for the Observation of Dynamic Phase Transformation Processes on the $Cu_3Au(111)$ Surface*“, Ultramicroscopy, **57**, 391 (1995).
- [39] C. Ern, W. Donner, H. Dosch, B. Adams, D. Nowikow, “*Temperature-Dependent Interfacial Stiffness of the Disorder Layer in a Thin Cu_3Au Alloy Film*“, Phys. Rev. Lett. **85**, 1926 (2000).
- [40] S. W. Bonham, C. P. Flynn, “*Control of Heteroepitaxial Stacking by Substrate Miscut*“, Phys. Rev. B, **58**, 10875 (1997).
- [41] P. Eckerlin, H. Kandler, “*Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen*“, Springer, New York (1971).
- [42] P. Weinberger, V. Drchal, L. Szunyogh, J. Fritscher, “*Electronic and Structural Properties of Cu-Au Alloys*“, Phys. Rev. B, **49**, 13366 (1994).
- [43] Z.-W. Lai, “*Theory of Ordering Dynamics for Cu_3Au* “, Phys. Rev. B, **41**, 9239 (1990).
- [44] H. Reichert, “*Röntgenstreuexperimente zur Oberflächensegregation an $Cu_3Au(001)$* “, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Univ. München (1995).
- [45] W. Schweika, D. P. Landau, K. Binder, “*Surface-Induced Ordering and Disordering in Face-Centered-Cubic Alloys: A Monte Carlo Study*“, Phys. Rev. B, **53**, 8937 (1996).
- [46] M. Hayoun, V. Pontikis, C. Winter, “*Computer Simulation Study of Surface Segregation on Cu_3Au* “, Surf. Sci., **398**, 125 (1998).
- [47] M. Hou, M. El Azzaoui, “*A Monte Carlo Study of the Thermal Properties of Cu_3Au Low Index Surfaces*“, Surf. Sci., **380**, 210 (1997).
- [48] S. W. Bonham, C. P. Flynn, “*Resonant Rheed Study of $Cu_3Au(111)$ Surface Order*“, Surf. Sci., **366**, L760 (1996).
- [49] P. Bardhan, J. B. Cohen, “*A Structural Study of the Alloy Cu_3Au above its Critical Temperature*“, Acta Cryst., **A32**, 597 (1976).

- [50] D. E. Gray (Coordinating Editor), “*American Institute of Physics Handbook*“, McGraw-Hill, New York, 14-298 (1972) .
- [51] S. Krimmel, “*Röntgenstreuexperimente zum Ordnungsverhalten von Eisenlegierungen in Oberflächennähe*“, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal (1997).
- [52] P. Ziemann, H. Jex, “*Forschungsbericht 1995-1998 der Abteilung Festkörperphysik Universität Ulm*“, Ulm (1998).
- [53] J. P. Spatz, S. Mößmer, M. Möller, T. Herzog, A. Plettl, P. Ziemann, “*Functional Nanostructures by Organized Macromolecular-Metallic Hybrid Systems*“, *Journal of Luminescence* **76 & 77**, 168 (1998).
- [54] J. P. Spatz, P. Eibeck, S. Mößmer, M. Möller, T. Herzog, P. Ziemann, “*Ultrathin Diblock Copolymer/Titanium Laminates-A Tool for Nanolithography*“, *Adv. Mater.*, **10**, 849 (1998).
- [55] O. Hellwig, H. Zabel, “*Oxidation of Nb(110) Thin Films on A-Plane Sapphire Substrates: an X-ray Study*“, *Physica B*, **283**, 228 (2000)
- [56] L. G. Parratt, “*Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*“, *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- [57] A. Pimpinelli, J. Villain, “*Physics of Crystal Growth*“, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [58] G. Gutekunst, J. Mayer, M. Rühle, “*Atomic Structure of Epitaxial Nb-Al₂O₃ Interfaces*“, *Philosophical Magazine A*, **75**, 1329 (1997).
- [59] K. Theis-Bröhl, “*Interplay Between Structure and Magnetism in Epitaxial Rare Earth Thin Films*“, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum (2000).
- [60] B. Wölfling, K. Theis-Bröhl, C. Sutter, H. Zabel, “*AFM and X-ray Studies on the Growth and Quality of Nb(110) on α -Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)*“, *J. Phys. Condens. Matter*, **11**, 2669 (1999).
- [61] K. A. Ritley, “*Growth and Magnetoelastic Behaviour of B-Axis-Oriented Dysprosium*“, PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois (1998).
- [62] A. Gibaud, R. A. Cowley, D. F. McMorrow, R. C. C. Ward, M. R. Wells, “*High-Resolution X-ray-Scattering Study of the Structure of Niobium Thin Films on Sapphire*“, *Phys. Rev. B*, **48**, 14463 (1993).
- [63] R. I. Barabash, W. Donner, H. Dosch, “*(Un)usual X-ray Scattering from Misfit Dislocations in Heteroepitaxial Films: the Case of Nb(110) on Al₂O₃*“, to be published (2000).
- [64] J. H. van der Merve, D. L. Tönsing, P. M. Stoop, “*Elastic and Structural Properties of f.c.c. {111} Thin Films Part 2. A Monolayer on a {110} b.c.c. Substrate*“, *Thin Solid Films*, **237**, 297 (1994).

- [65] H. Tsunematsu, Y. Gotoh, “*Initial Stage of Ni Growth on the Mo-(110) Surface*“, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 2899 (1999).
- [66] S. Boukari, E. Beaurepaire, H. Bulou, B. Carriere, J. P. Deville, F. Scheurer, R. Baudoing-Savois, M. De Santis, “*Strain Induced Epitaxial Relationships of Cr on Co/Pd(111)*“, Surf. Sci., **430**, 37 (1999).
- [67] O. Hellwig, K. Theis-Bröhl, G. Wilhelmi, H. Zabel, “*Growth of fcc-(111) on bcc-(110): Influence of Growth and Annealing Temperature on Epitaxy and Surface Morphology for Pd on Cr*“, Surf. Sci., **410**, 362 (1998).
- [68] O. Hellwig, K. Theis-Bröhl, G. Wilhelmi, A. Stierle, H. Zabel, “*Growth of fcc-(111) on bcc-(110): New Type of Epitaxial Transition Observed for Pd on Cr*“, Surf. Sci., **398**, 379 (1998).
- [69] J. A. Pitney, I. A. Vartaniants, I.K. Robinson, “*Phase Retrieval in Coherent Diffraction from Cu_3Au Antiphase Domains*“, in SPIE Conference on Digital Image Recovery and Synthesis IV, Denver, Colorado (1999).
- [70] Arbeiten in der Gruppe I. Mönch am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (2000).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Lauesche Gleichung	8
2.2	Lauesche Gleichung (2)	8
2.3	Ewaldkonstruktion	9
2.4	Interferenzfunktion des optischen Gitters	11
2.5	Der ideal imperfekte Kristall	12
2.6	Der dünne Film	13
2.7	Laueoszillationen eines dünnen Films	13
2.8	Intensitätsverteilung im reziproken Raum eines dünnen Cu_3Au - (111)-Films.	14
2.9	Nanostrukturierter Cu_3Au -Film	15
2.10	Streusignal perfekt kristalliner Nanostrukturen.	17
2.11	Reflexion an einer Grenzfläche	19
2.12	Reflexion an einem Film	20
2.13	Addition zweier frequenzungleicher Sinuswellen	22
2.14	Fouriertransformierte von Lorentz- und Gausskurven	23
2.15	Geometrische Veranschaulichung der transversalen Kohärenzlänge	24
2.16	Phasendiagramm des Systems Cu - Au	27
2.17	Gitterzelle der Cu_3Au Struktur	28
2.18	Antiphasengrenzen in Cu_3Au	29
2.19	Reziproke Gitterzelle von Cu_3Au in der geordneten Phase	31
2.20	Intensitätsverteilung im reziproken Raum einer Cu_3Au -(111)-Oberfläche	32
2.21	Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang eines Cu_3Au -(111)-Volumenkristalls	33
3.1	Mittlere freie Weglänge	36
3.2	MBE-Anlage	37
3.3	Elektronenstrahlithographie	39
3.4	Elektronenlacke	40
3.5	Der Vierkreisdiffraktometer	41
3.6	Der Sechskreisdiffraktometer	42
3.7	Der spekuläre Scan	43
3.8	Der radiale Scan	44
3.9	Der In-Plane Scan	45
3.10	Der Rocking Scan	46
3.11	Die flussoptimierte Stehanode	47
3.12	Fotographie des Huber-Vierkreisdiffraktometers	48
3.13	Die Beamline C1 am HASYLAB	49
3.14	Die Beamline W1 am HASYLAB	50
3.15	Die Beamline ID01 an der ESRF	51
3.16	Schematische Zeichnung der verwendeten UHV-Kammern	52
3.17	Photographie eines Molybdänblockes und einer Probenstation	52

4.1	Herstellung der Gold Nanopartikel	54
4.2	AFM der Gold Nanopartikel auf der Probe MBE159	55
4.3	Reflektivität der Probe MBE159	56
4.4	Gemessene Reflexe der Gold Nanopartikel	57
4.5	Scangeometrie zur Charakterisierung der Gold-Nanopartikel	58
4.6	Diffusionsinduzierte Legierungsbildung	59
4.7	Cu-Au Legierungspeaks in Nanopartikeln	60
4.8	Au und Cu_3Au Peaks von Nanopartikeln	60
4.9	STM-Aufnahme und Realrauminterpretation der Probe MBE159	61
4.10	Die kkommensurable Grenzfläche	63
4.11	Die inkommensurable Grenzfläche	64
4.12	Relaxation der Gitterkonstante	64
4.13	Das System Niob-Saphir.	65
4.14	In-Plane Struktur-Ähnlichkeit von bcc-(110) und fcc-(111)	66
4.15	Orientierungsmöglichkeiten von Nb-(110)- Cu_3Au -(111)-Ebenen	67
4.16	In-Plane Orientierung von MBE192	68
4.17	In-Plane Orientierung von MBE161	69
4.18	Reziproker Raum des Systems Cu_3Au auf Nb auf Al_2O_3	70
4.19	Reflektivität der Proben MBE161 und MBE162	71
4.20	Cu_3Au -(111) Reflexe der Proben MBE161 und MBE162	72
4.21	Cu_3Au -(220) Reflex der Probe MBE162	73
4.22	Simulation eines spekulären Scans über Cu_3Au -(220) bei nichthomogener Gitterkonstante.	73
4.23	Elektronenrückstreuung von Gold und Silizium	75
4.24	Intensitätsverteilung von Vorwärts- und Rückstreuung	75
4.25	Proximity-Effekt in Cu_3Au	76
4.26	Reduktion des Proximity-Effektes in Cu_3Au	76
4.27	Ionen-Ätzen	79
4.28	Mikroskopische Qualität der Nanostrukturen	79
4.29	Cu_3Au Verteilung auf der Strukturierten Probe	80
4.30	Translationsscan zur Navigation auf der Probe	82
4.31	Reziproke Gitterstäbe durch die Nanostrukturierung	83
4.32	Intensitätsmodulationen In-Plane und Out-of-Plane	83
4.33	Laueoszillationen des Nanostrukturierten Cu_3Au -(111)-Filmes	84
4.34	In-Plane Oszillationen des Quadergitters	85
4.35	Mosaizität der Nanostrukturen	86
4.36	Fitmodel für den In-Plane Scan des spekulären Cu_3Au -(111) Reflexes	88
4.37	Gefittete Messkurve des Cu_3Au -(111) Rocking Scans	89
4.38	Einfluss von Kohärenzlänge und Probenqualität auf die Sichtbarkeit der Oszillationen	90

4.39	Einfluss der Detektorblenden auf die Auflösung der Oszillationen	92
4.40	(32)-Scanrichtung des Quadrigitters auf dem spekulären Cu_3Au -(111)-Reflex .	94
4.41	Scan in (32)-Richtung des Quadrigitters auf dem spekulären Cu_3Au -(111) Reflex.	95
4.42	Zeitliche Schwankung des Eingangssignals und der gestreuten Intensität	97
4.43	Temperaturverhalten von Cu_3Au -(001)- und Cu_3Au -(002)- Reflexe der Nanostrukturen	98
4.44	Temperaturverhalten von Cu_3Au -(001)- und Cu_3Au -(002)- Reflexe des dünnen Films	99
4.45	Temperaturabhängiger Zerfall der Ordnung in Nanostrukturen und dünnem Film	100
A.1	Streuung durch ein Elektron	102
A.2	Streuung eines unpolarisierten Feldes	103
A.3	Streuung an mehreren Elektronen	104
A.4	Streuung an einem Atom	106

Danksagungen

Dank in Anbetracht der Fertigstellung dieser Ausarbeitung meiner Diplomarbeit des vergangenen Jahres schulde ich allen Menschen, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben. Dazu zählen auch viele, die hier nicht genannt werden. Besonders danken möchte ich

- **Herrn Prof. Helmut Dosch**, der mir die Möglichkeit dieser interessanten Arbeit aufzeigte und mich sehr dazu motivierte
- **Herrn Dr. Johann Trenkler**, der mich hervorragend betreute und auf dessen Unterstützung ich mich zu allen Tages- und Nachtzeiten verlassen konnte
- **Herrn Dr. Wolfgang Donner**, von dem ich vieles über die Technik und Physik der Röntgenstreuung lernte
- **Herrn Christian Ern**, der mir den Einstieg in die experimentellen Details der MBE-Technik erleichterte und durch die Diskussionsbereitschaft im Rahmen seiner parallel ausgeführten Doktorarbeit an dünnen Cu_3Au -Filmen sehr zum Gelingen der Arbeit beitrug
- **Herrn Andreas Schöps**, der zu jedem Computerproblem eine Lösung parat hatte
- **Herrn Prof. Paul Ziemann** und **Herrn Dr. Johannes Eisenmenger** von der Abteilung Festkörperphysik der Universität Ulm, die Gold-Nanopartikel auf die Probe MBE159 aufbrachten
- **Herrn Dr. Ingolf Mönch**, **Herrn Stefan Tegen** und **Herrn Dr. Claus Schneider** sowie allen Beschäftigten der Gruppe Mönch des Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden, deren umfangreiche Vorarbeiten und deren persönlicher Einsatz zum Erfolg der Nanostrukturierung des Cu_3Au -Films MBE161 führten
- **Herrn Dr. Bernhard Adams**, der die Beamline C1 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB betreute
- **Herrn Dr. David Le Bolloc'h**, **Herrn Dr. Angel Mazuelas** und **Herrn Dr. Hartmut Metzger**, die die Beamline ID01 an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF betreuten und uns bei den Messungen maßgeblich unterstützten, insbesondere Herr Le Bolloc'h
- **Herrn Dr. Oliver Seeck** für die Betreuung der Beamline W1 am HASYLAB
- **Herrn Plenert**, stellvertretend für alle Angestellten der Feinmechanikwerkstatt, die stets schnelle und professionelle Lösungen auch für unsere unkonventionellen Probleme realisierten und insbesondere im Zeitdruck vor Synchrotron-Messreisen das Unmögliche möglich machten

- meinen Kommilitonen **Daniel, Ingo, Jochen, Sven, Heiko** und **Frank**, die mir durch Höhen und Tiefen meines Studiums halfen
- dem **Kloster Untermarchtal** für die exzellente Möglichkeit zur Prüfungsvorbereitung
- meinen Eltern **Marianne und Rolf Schülli**, die mir mein Studium ermöglichten
- meiner Freundin **Tanja** die meine häufige Abwesenheit ertragen musste und mir bei meinen zahlreichen Problemen der (neuen) deutschen Orthografie eine wichtige Hilfe war.