

Teilprojekt B6: **Defektaggregation, Inkubation und laserstimulierte Desorption**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Eckart Matthias**

Dienstanschrift: **Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin,
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 838 3340 Fax: 0049 838 6059
E-Mail: matthias@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-matthias>

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Michael Reichling**

Dienstanschrift: **Institut für Physikalische Chemie, Universität München
seit 1.10.1999 Butenandtstraße 5-13 E, 81377 München**

Kommunikation: Tel: 0049 89 2180 7603 Fax: 0049 2180 7947
E-Mail: reichling@cup.uni-muenchen.de
Internet: <http://www.phys.chemie.uni-muenchen.de/Reichling>

Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Experimentalphysik, Festkörperphysik, Optik, Photothermik,
Farbzentren, Kolloide, Oberflächen, Desorption**

Keywords: **experimental physics, solid state physics, optics, photothermal
methods, colour centers, colloids, surfaces, desorption**

Summary of results in the period 1995 - 1998

Work during the period covered by this report was focused on various aspects of the interaction between laser radiation as well as low energy electrons with fluoride crystals. The main areas of investigations were:

- I. Incubation and laser stimulated desorption
- II. Electron stimulated processes
- III. Topography of surface colloid formation

Area I covered processes occurring upon irradiation of fluorides with nanosecond pulses of 248 nm laser light. At low fluences the main effect are minute structural modifications of the surface. When increasing the fluence we additionally observe cracks along the main axes in the crystal and finally the ignition of a plasma and ablation of larger amounts of material in form of crystalline tiles and small particles that also may re-condense on the surface. The minimum fluence for ablation critically depends on the type of surface polish; i.e. how many absorption centers are generated in the surface during polishing and to what extent the surface

is mechanically damaged during polishing. When irradiating surfaces that have been subject to a standard polishing procedure yielding an ablation threshold of $10 - 20 \text{ J/cm}^2$ the entire irradiated area is damaged while for novel super-polishing techniques damage occurs preferentially at localised residual defects and ablation thresholds of up to 45 J/cm^2 can be obtained. The further development of surface finish will finally be limited by the absorption properties on terraces of cleaved crystals exposed to air. We demonstrated that the topography and electronic structure of such surfaces is drastically modified due to reactions of gases from the air with the surface. Such reactions result in flat patches of oxygen compounds introducing an increase in the density of band gap states. Such surface modifications could also be produced by deliberately exposing the surface to oxygen or water. At low dosages of oxygen we were able to image dosage related defects with the scanning force microscope for the first time with atomic resolution.

Area II was devoted to the investigation of defect creation and metallisation in near surface layers of electron irradiated fluoride crystals. The energy loss of low energy electrons in a fluoride crystal was modelled. For a typical energy of 1.5 keV the penetration depth is 30 nm and the maximum energy loss occurs at a third of this depth and is twice as high as at the surface. With optical spectroscopy and an analysis of spectra with the Mie theory for metallic particles we could determine the metallisation efficiency for CaF_2 and the size of the colloids formed during irradiation while results for irradiated LiF could not be well described by the simple Mie theory. For CaF_2 we could show that the metallisation efficiency rises with the temperature during irradiation while the size of colloids prepared at a certain temperature and thereafter heated to 400 K exhibits a distinct minimum for preparation at room temperature. This phenomenon could be explained by processes of precipitation and ripening during electron exposure and annealing and can be utilised for the preparation of colloids with a narrow size distribution and a mean radius ranging from 5 to 30 nm . As an important result we found that the processes of defect creation, diffusion and aggregation are strongly influenced by electron irradiation and their efficiency is strongly enhanced. The driving force for this enhancement is an electrical field built up in a surface layer during electron irradiation. The primarily created neutral defects in form of F and H centers are transformed into charged species in form of I and V_k centers by the electronic excitation. The field enhanced diffusion of the charged species results in strong fluorine desorption and the formation of fluorine gas bubbles in a depth corresponding to the penetration depth of

electrons, and it is also the origin of a strong diffusive surface metallisation additional to colloid formation in the irradiated surface layer.

Work in **area III** was concerned with the structure and transformation of metallic clusters on $\text{CaF}_2(111)$ created by electron irradiation where a direct investigation of the surface structure was accomplished by scanning force microscopy. We developed the method for imaging reactive clusters on dielectric surfaces in the non-contact mode and worked towards Kelvin-probe microscopy that may serve as a local probe for surface stoichiometry. We demonstrated that under certain experimental conditions the aggregation of metal on the surface yields well ordered structures. In the early stages of aggregation metal atoms grow epitaxially as islands of one to two monolayers height. The shape of the cluster often adapts to the threefold symmetry of the $\text{CaF}_2(111)$ substrate. Similar phenomena have been found on the simple cubic surfaces of NaCl and LiF where clusters appear with a quadratic or rectangular shape. Such regular nanostructures may be grown with a size up to several ten nanometers. Small surface clusters are not stable even when stored in the ultra-high vacuum. Oxidation due to exposure to the residual gas yields internal stress transforming the originally flat islands into more three-dimensional objects located in the vicinity of electron irradiation induced holes in the surface.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98

Die Arbeiten im Berichtszeitraum konzentrierten sich auf verschiedene Aspekte der Wechselwirkung von Laserstrahlung und niederenergetischen Elektronen mit Fluoridkristallen, die in drei Unterprojekten bearbeitet wurden:

- I. Inkubation und laserstimulierte Desorption
- II. Elektronenstimulierte Prozesse
- III. Topographie der Kolloidbildung

Im **Unterprojekt I** ging es um Prozesse, die bei Bestrahlung von Fluoridoberflächen mit Nanosekunden-Pulsen von 248 nm-Laserlicht auftreten. Bei geringer Fluenz des Laserlichts kommt es zunächst zu kleinsten strukturellen Veränderungen in der Oberfläche, mit steigender Fluenz dann zunehmend zur Bildung von Rissen entlang ausgezeichneter Richtungen im Kristall und schließlich zur Zündung eines Plasmas und der Ablation größerer Materialmengen in Form kristalliner Bruchstücke und kleiner Partikel, die zum Teil wieder auf der Oberfläche kondensieren. Die Fluenz, ab der Ablation eintritt, und die Charakteristik der Ablation hängen stark von der Politur der Oberfläche ab; d.h. wieviel Absorptionszentren durch die Politur erzeugt wurden und in welchem Maß die Oberfläche strukturell geschädigt wurde. Bei Standardpolituren mit homogener Absorption und einer Ablationsschwelle zwischen 10 und 20 J/cm² wird der gesamte bestrahlte Bereich zerstört, während bei hochentwickelten Politurverfahren eine Oberflächenschädigung vorwiegend an residualen Defekten auftritt und Ablationsschwellen bis 45 J/cm² erreicht werden. Der bei weiterer Entwicklung der Politurverfahren maximal erreichbare Wert für die Ablationsschwelle wird durch die Absorptionseigenschaften auf Terrassen gespaltener, luftexponierter Kristalle bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Topographie und elektronische Struktur solcher Oberflächen durch Reaktionen mit Gasen aus der Luft drastisch ändert, wobei sich flache Inseln mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Verbindungen bilden, die zu einer Erhöhung der Dichte besetzter Zustände in der Bandlücke führt. Solche Oberflächenveränderungen konnten auch durch gezielte Dosierung mit Sauerstoff oder Wasser erreicht werden. Bei niedriger Dosierung konnten Oberflächendefekte, die durch die Dosierung mit Sauerstoff entstehen, mit dem Raster-Kraft-Mikroskop erstmalig mit atomarer Auflösung abgebildet werden.

Im **Unterprojekt II** wurde die Defektbildung und Metallisierung in oberflächennahen Schichten von Fluoridkristallen bei Elektronenbestrahlung untersucht. Der Energieverlust

niederenergetischer Elektronen in Fluoriden wurde modelliert. Bei einer typischen Energie von 1.5 keV beträgt die Eindringtiefe etwa 30 nm, wobei der maximale Energieverlust bei einem Drittel dieser Tiefe auftritt und etwa doppelt so hoch ist, wie an der Oberfläche. Mittels optischer Spektroskopie und einer Auswertung über die Mie-Theorie für Lichtstreuung an metallischen Partikeln konnte für CaF_2 die Metallisierungseffizienz quantitativ bestimmt und die Größe der sich bildenden Metallkolloide bestimmt werden, während die Resultate für LiF mit der einfachen Mie-Theorie nicht interpretiert werden konnten. Für CaF_2 konnte gezeigt werden, daß die Metallisierungseffizienz mit der Bestrahlungstemperatur ansteigt, während die Kolloidgröße, die sich nach Präparation bei variabler Temperatur und anschließendem Aufheizen auf 400 K einstellt, ein ausgeprägtes Minimum bei Raumtemperatur aufweist. Dieses Phänomen kann durch Prozesse der Fällung und Reifung während der Präparation und des Aufheizens erklärt werden und ermöglicht es, gezielt Kolloide mit einer sehr schmalen Größenverteilung und einem Radius von 5 bis 30 nm zu erzeugen. Es konnte gezeigt werden, daß Prozesse der Defektbildung, Diffusion und Aggregation durch die eingestrahnten Elektronen entscheidend beeinflusst und in ihrer Effizienz stark gesteigert werden. Die treibende Kraft hierfür ist das elektrische Feld, welches sich unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung in einer Oberflächenschicht aufbaut. Die primär erzeugten neutralen Defekte in Form von F - und H -Zentren werden durch elektronische Anregung in geladene I - und V_k -Zentren umgewandelt, welche vom Feld getrieben werden. Dadurch kommt es nicht nur zur Kolloidbildung in der Oberflächenschicht, sondern auch zu einer starken diffusiven Metallisierung und Fluoremission an der Oberfläche und der Bildung von Fluorgasblasen in einer Tiefe des Kristalls, die etwa der Eindringtiefe der Elektronen entspricht.

Unterprojekt III beschäftigte sich mit der Struktur und Transformation metallischer Cluster, die durch Elektronenbestrahlung auf $\text{CaF}_2(111)$ entstehen mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie. Hier wurde die Methode für die Abbildung reaktiver Cluster auf einer dielektrischen Oberfläche im "non-contact-mode" weiterentwickelt und erweitert in Richtung der Kelvin-Sonden-Mikroskopie, welche als lokale Sonde für die chemische Zusammensetzung der Oberfläche dienen kann. Es wurde gezeigt, daß die Aggregation von Metall in Oberflächencluster unter bestimmten experimentellen Bedingungen zu sehr geordneten Strukturen führt. In den Anfangsstadien der Aggregation erfolgt das Wachstum epitaktisch in Inseln mit einer Höhe von ein bis zwei Monolagen. Die Form der Cluster paßt sich dabei häufig der dreizähligen Symmetrie des fluoridischen Substrats an. Ähnliche Phänomene wurden auf den einfach

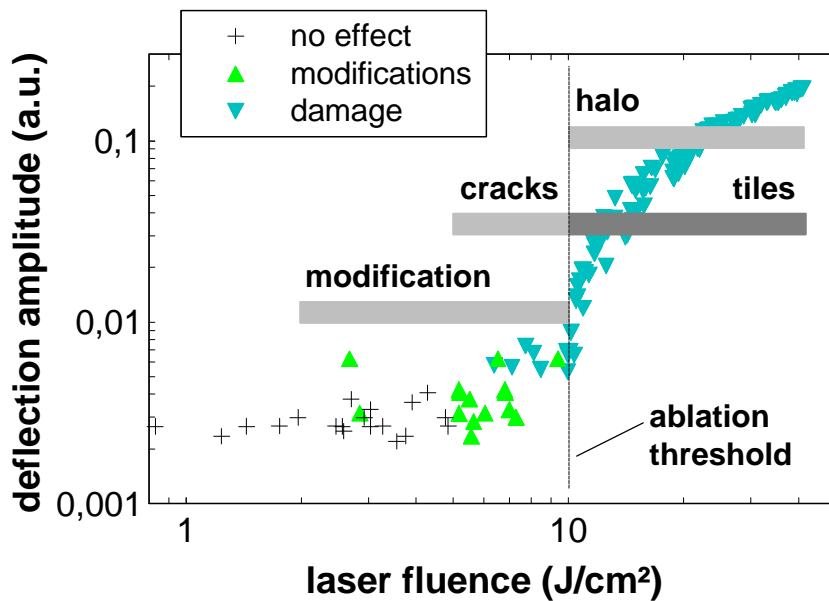
kubischen Oberflächen von NaCl und LiF gefunden, wobei statt dreieckiger Cluster hier Quadrate und Rechtecke auftreten, die in diesen Formen mit einer Größe bis zu einigen zehn Nanometern präpariert werden können. Kleine Cluster sind, selbst bei Lagerung im Ultra-Hochvakuum, in ihrer Form nicht stabil. Durch Oxidation im Restgas bauen sich innere Spannungen auf, die zu einer Transformation flacher Inseln in mehr dreidimensionale Cluster führt, die am Rand von bestrahlungsinduzierten Oberflächenvertiefungen haften.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)**UP I: Inkubation und laserstimulierte Desorption**

(Barth, Gogoll, Huisinga, Johansen, Lindner, Matthias, Puchin, Reichling, Sils, Stenzel)

In diesem Unterprojekt ging es um die Frage, welche Prozesse bei der Wechselwirkung zwischen intensiven Nanosekunden-Laserpulsen bei 5 eV Photonenenergie und Fluoridkristallen mit einer Bandlücke von typischerweise 10 eV eine Rolle spielen. Motiviert durch die Anwendung dieser Materialien in Optiken für Hochleistungslaser wurde auch der Frage nachgegangen, durch welche Methoden der Oberflächenpräparation laserinduzierte Zerstörungen verhindert werden können. Die Arbeit konzentrierte sich nicht nur auf die Untersuchung der Wechselwirkung des gepulsten Laserlichts mit Fluoridoberflächen, sondern umfaßte auch intensive Studien über Bandlückenzustände dieser Materialien und zur höchstauflösenden Abbildung von Defekten und Defektclustern auf der Oberfläche. Aus der Zusammenschau der Ergebnisse einer sehr großen Zahl an Messungen, die mit verschiedenen Techniken gewonnen werden konnten, ergab sich ein konsistentes Gesamtbild für die Laser-Material-Wechselwirkung. Eines der wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten ist, daß Mehrphotonenabsorption zwar in einigen Fällen beobachtet werden kann, für die Materialschädigung und Ablation aber keine entscheidende Rolle spielt. Der wesentliche Primärprozeß ist vielmehr die Einphotonenabsorption des Laserlichts durch Defektzustände in der Bandlücke, welche durch die Oberflächenpräparation hervorgerufen werden /RGS95, RGS96, Rei98a, Rei98b/. Ferner kann Inkubation durch Anregung mit Femtosekunden-UV-Laserpulsen über intrinsische Defektzustände erzeugt werden /Doktorarbeit Lindner, LWG99/.

Eine Übersicht über die Phänomene, die in Abhängigkeit von der Fluenz des eingestrahnten Nanosekunden-Laserlichts bei einer mit Standardmethoden abrasiver Politur präparierten Oberfläche auftreten, ist am Beispiel von CaF_2 in Fig. 1 gezeigt /GSJ96/. Die Meßkurve zeigt die fluenzabhängige Amplitude des photoakustischen Mirage-Signals, welche ein Maß für Charakter und Stärke der Laser-Oberflächen-Wechselwirkung ist /Doktorarbeit Gogoll/. Die deutlich sichtbare Schwelle bei 10 J/cm^2 kennzeichnet das Einsetzen der Ablation, d.h. der Emission größerer Materialmengen. Unterhalb der Ablationsschwelle führt die absorbierte Lichtenergie zu einer relativ gleichmäßigen Erwärmung eines Volumens nahe der Oberfläche, dessen Größe durch den Durchmesser des Laserstrahls und die für die Politur typische Schädigungstiefe gegeben ist /GSR96/. Direkt unterhalb der Ablationsschwelle ist die Erwärmung mit der Mirage-Technik als Anstieg der Amplitude detektierbar, und thermoelastische



Effekte bei der Bestrahlung einer polierten CaF_2 -Oberfläche mit 248 nm/14 ns Laserpulsen. Bei der Ablationsschwelle steigt die Amplitude des photoakustischen Mirage-Signals als Funktion der Laserfluenz stark an. Unterhalb und oberhalb der Schwelle treten unterschiedliche Phänomene der Oberflächenveränderung auf.
Fig. 1

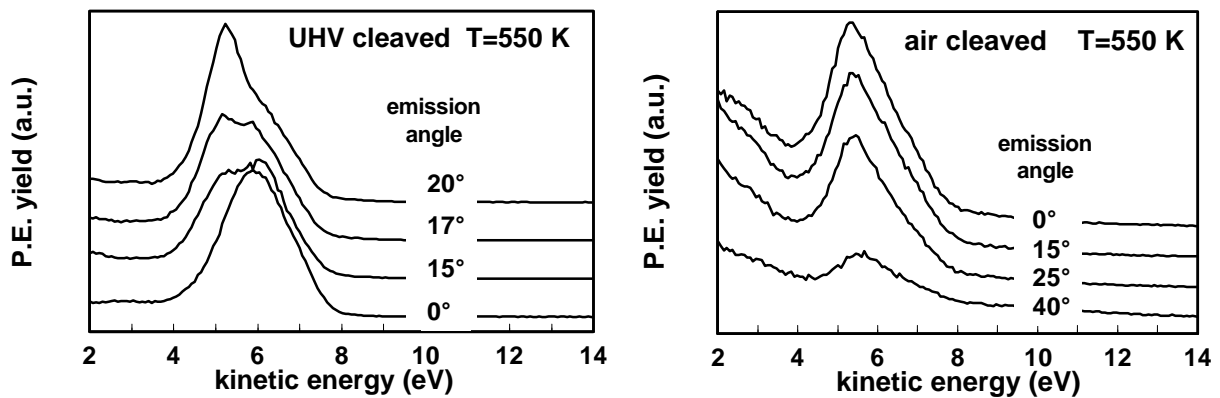
Spannungen führen in diesem Bereich teilweise zu makroskopischen Brüchen im Kristall entlang der $\{111\}$ -Ebenen. Für Fluenzen unterhalb von 7 J/cm^2 sind mit einer elektronenmikroskopischen Technik über Aufladungseffekte schon charakteristische Materialmodifikationen zu erkennen, welche wir mikrostrukturellen Veränderungen, zum Beispiel einer Zu- oder Abnahme der Dichte an Kristallversetzungen, zuschreiben /RGS96/. Der Materialabtrag oberhalb der Ablationsschwelle erfolgt entweder in Form kristalliner Bruchstücke oder feinsten Partikel. Letztere kondensieren zum Teil wieder in einem Halo um den Auftreffpunkt des Laserstrahls und lassen sich ebenfalls mit der Elektronenmikroskopie detektieren. In einer intensiven Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Halle) /Gast Johansen/ wurde die Abbildung von Oberflächenaufładungen mit dem Elektronenmikroskop zu einer höchstempfindlichen Technik zur Detektion kleinster Materialveränderungen entwickelt /JGS95a, JGS96a, JGS96b, JEG97/. Die Oberflächentopographie geschädigter Oberflächen läßt vielfältige Rückschlüsse auf den Zerstörungsprozeß zu. So läßt sich zum Beispiel klären, ob lokale Absorptionszentren eine Rolle spielen /JGS95b/ oder es läßt sich die Verteilung thermoelastischer Spannungen während der Einwirkung des Laserpulses bestimmen /GSJ96/. Der Einfluß von Defekten auf die Ablation wurde durch gezielte Verunreinigung von Fluoridkristallen mit *F*-Zentren /Doktorarbeit Stenzel, SBG97/ und Fremdatomen /TBR96, LRM98/ systematisch untersucht.

Bei Anwendung neuartiger Politurverfahren läßt sich die Ablationsschwelle wesentlich erhöhen /SGM97/. So bestimmten wir für Oberflächen, die mit einer Diamant-Polierfräse bear

beitet worden waren, Werte bis zu 30 J/cm^2 und durch eine Politur mit kolloidalem Silizium in Verbindung mit Ionenstrahlätzen ließen sich Ablationsschwellen über 45 J/cm^2 erzielen, was nach gegenwärtigem Stand der Technik die Grenze des Erreichbaren markiert /JoK98/. Bei den hochwertigen Polituren läßt sich eine Materialzerstörung immer mit Polierfehlern oder kristallzpezifischen Oberflächendefekten korrelieren, die im Elektronenmikroskop nachweisbar sind. Verbesserung der Politurmethode lassen daher eine weitere Erhöhung der Schwelle erwarten. Für gespaltene Oberflächen läßt sich keine Ablationsschwelle definieren. Das Ablationsverhalten hängt hier von der Stufendichte ab, d.h. von der Frage, ob der Laserstrahl auf Stufenkanten auftrifft oder vorwiegend Terrassenbereiche bestrahlt werden. Terrassen überstanden die Bestrahlung mit Pulsen einer Fluenz von bis zu 60 J/cm^2 , ohne, daß eine meßbare Schädigung eintrat /Gast Sils/.

Um Anhaltspunkte für die Grenze der Belastbarkeit zu erhalten, untersuchten wir absorbierende Zustände in der Bandlücke für gespaltene Kristalle. Die residuale Absorption ist hierbei so gering, daß sie sich weder über optische Transmissionsmessungen, noch über höchstempfindliche photothermische Kalorimetrie bestimmen läßt /Diplomarbeit Haase/. Zur Spektroskopie besetzter Bandlückenzustände benutzen wir daher Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) /Doktorarbeit Huisinga/, wobei für den Einsatz dieser Methode an unseren Isolator kristallen umfangreiche Vorstudien zur Ladungskompensation erforderlich waren /HRM97/.

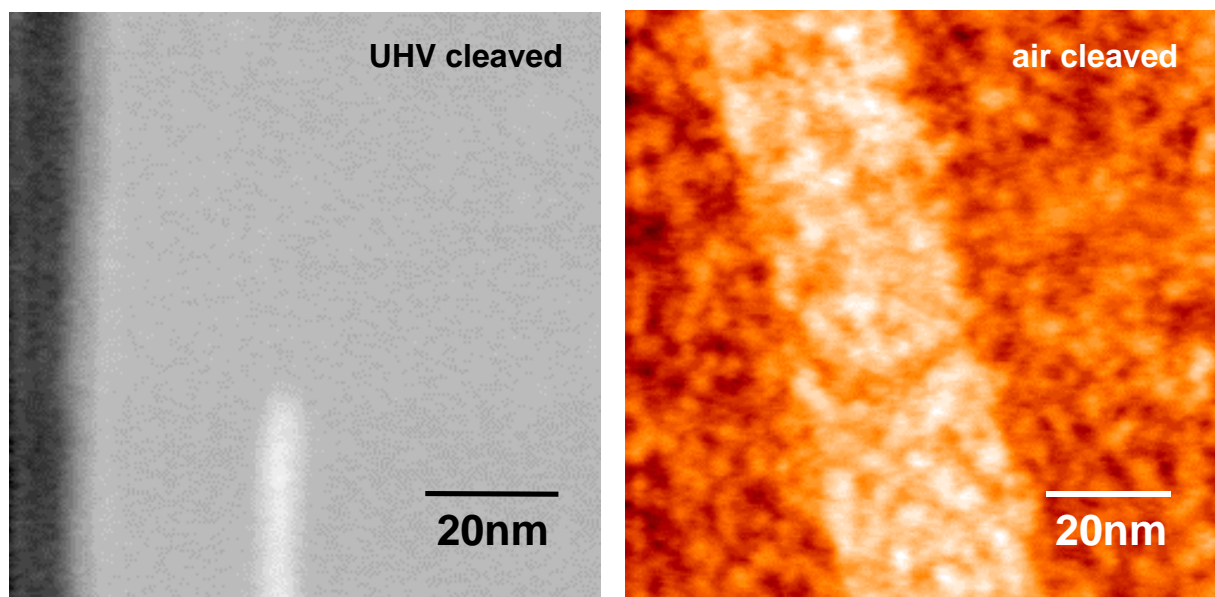
Bei den UPS-Untersuchungen zeigte sich sehr deutlich, daß der größte Anteil der Zustandsdichte in der Bandlücke für Kristalle, die an Luft gespalten wurden, durch eine Degradation der Oberfläche durch Luftbestandteile hervorgerufen wird. Solche Degradationserscheinungen definieren gegenwärtig die äußerste erreichbare Schwelle in der Reinheit tech



UV-Photoelektronenspektren der Vakuum- und luftgespaltenen $\text{CaF}_2(111)$ Oberfläche. **Fig.2**

nisch relevanter Oberflächen. Ein direkter Vergleich zwischen Photoemissionsspektren vakuum- und luftgespaltener Oberflächen ist in Fig. 2 gezeigt. In beiden Fällen dominiert die Emission aus dem F2p-Valenzband. Bei der in Luft gespaltenen Oberfläche erfolgt eine deutlich meßbare Photoemission aber auch bei höheren kinetischen Energien, d.h. aus der Bandlücke, während die Ausbeute der Bandlückenemission für den vakuumgespaltenen Kristall nahe der Detektionsgrenze liegt. Die Zustandsdichte nimmt für steigende kinetische Energien ab, wobei die Fermienergie vermutlich durch Defektzustände etwa 8.5 eV oberhalb der Valenzbandkante festgelegt wird. Die winkelaufgelöste Photoemissionsmessung zeigt weitere Unterschiede zwischen den Proben. Während die durch Vakuumsplattung erzeugte Oberfläche eine deutliche, winkelabhängige Struktur des Valenzbandes aufweist, ist diese für den luftgespaltenen Kristall nicht zu erkennen. Hier nimmt die Emissionsintensität aus dem Valenzband mit steigendem Detektionswinkel sehr stark ab, und für alle Winkel wird eine große Ausbeute an Sekundärelektronen beobachtet. Beide Effekte deuten sehr stark darauf hin, daß die Kristallstruktur im Bereich der Austrittstiefe der Photoelektronen stark gestört ist, was zu starker Streuung führt. Bei den Oberflächenmodifikationen handelt es sich um stabile chemische und strukturelle Veränderungen, denn die Photoelektronenspektren ändern sich nicht, wenn die Probe für mehrere Stunden auf 900 K aufgeheizt wird.

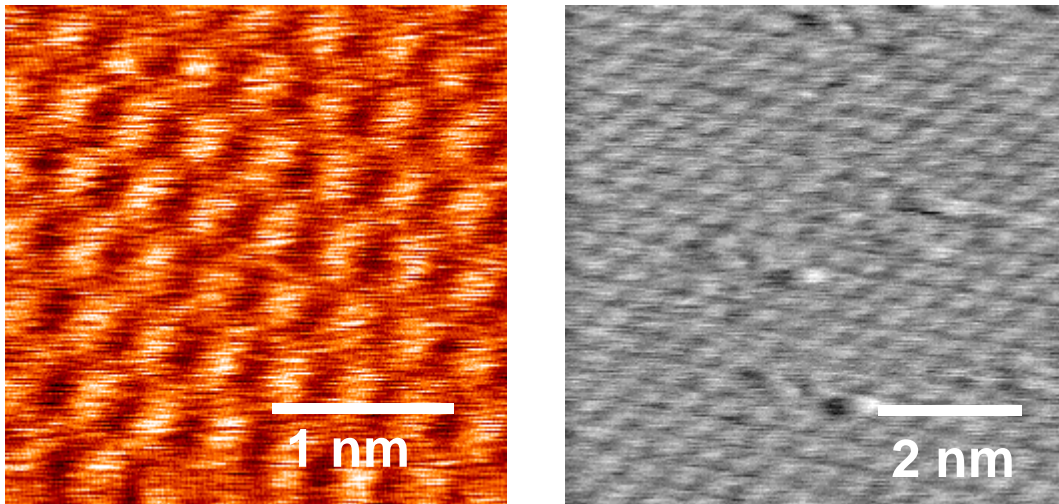
Die Raster-Kraft-Mikroskopie kann Veränderungen der Oberflächenstruktur direkt sichtbar machen /Diplomarbeit Barth/. Figur 3 zeigt einen Vergleich der Oberflächentopographie für beide Präparationsmethoden, welcher die Beobachtungen aus den Photoemissionsmessungen



Die UHV- und luftgespaltene CaF₂(111)-Oberfläche im kraftmikroskopischen Bild. **Fig. 3**

bestätigen. In beiden Bildern sind Stufen zu sehen, deren Höhe einer F-Ca-F-Tripellage entspricht. Während die Terrassenflächen für die vakuumgespaltene Oberfläche atomar glatt erscheinen, tritt bei Spaltung an Luft eine Korrugation auf. Auch in der Kraftmikroskopie erwiesen sich die Strukturen als reproduzierbar und stabil, und wir deuten sie als Cluster aus Hydroxid, Oxid und Carbonat. Ähnliche Erscheinungen waren bei der Dosierung der Oberfläche mit reinen Gasen zu beobachten; insbesondere für Sauerstoff und Wasser. Kennzeichen aller Messungen dieser Art ist, daß die Höhe der Korrugation immer geringer als eine Tripellage bleibt, und daß selbst bei sehr starker Dosierung die Oberfläche niemals vollständig bedeckt wird. Wir schließen aus diesen und anderen Beobachtungen, daß Defekte die Ursache für die Oberflächendegradation sind. Hierbei bilden Defekte auf der Oberfläche wie zum Beispiel *F*-Zentren, die während der Spaltung entstehen reaktive Zentren, welche Gasmoleküle dissoziieren und binden können. Aufgrund von Modellrechnungen /Gäste Puchina, Puchin/ vermuten wir, daß OH^- -Gruppen in die Oberfläche eingebaut werden, da es sich hierbei um die stabilste, Sauerstoff enthaltende Konfiguration handelt /PPH98a, HPR98/. An diesen Nukleationszentren können sich weitere Defekte anlagern, die wiederum Gasmoleküle binden. So wachsen flächige Cluster in der Oberfläche, wobei das Wachstum durch die Anzahl der verfügbaren Defekte begrenzt wird. Intensiv untersuchten wir auch die Oxidation von Oberflächen, die mit Elektronen oder Photonen präpariert worden waren /HPR98, RHO98/, wobei hier der Nachweis geführt werden konnte, daß Sauerstoff in den Kristall eindringt und nicht nur an der Oberfläche reagiert /Doktorarbeit Huisinga/.

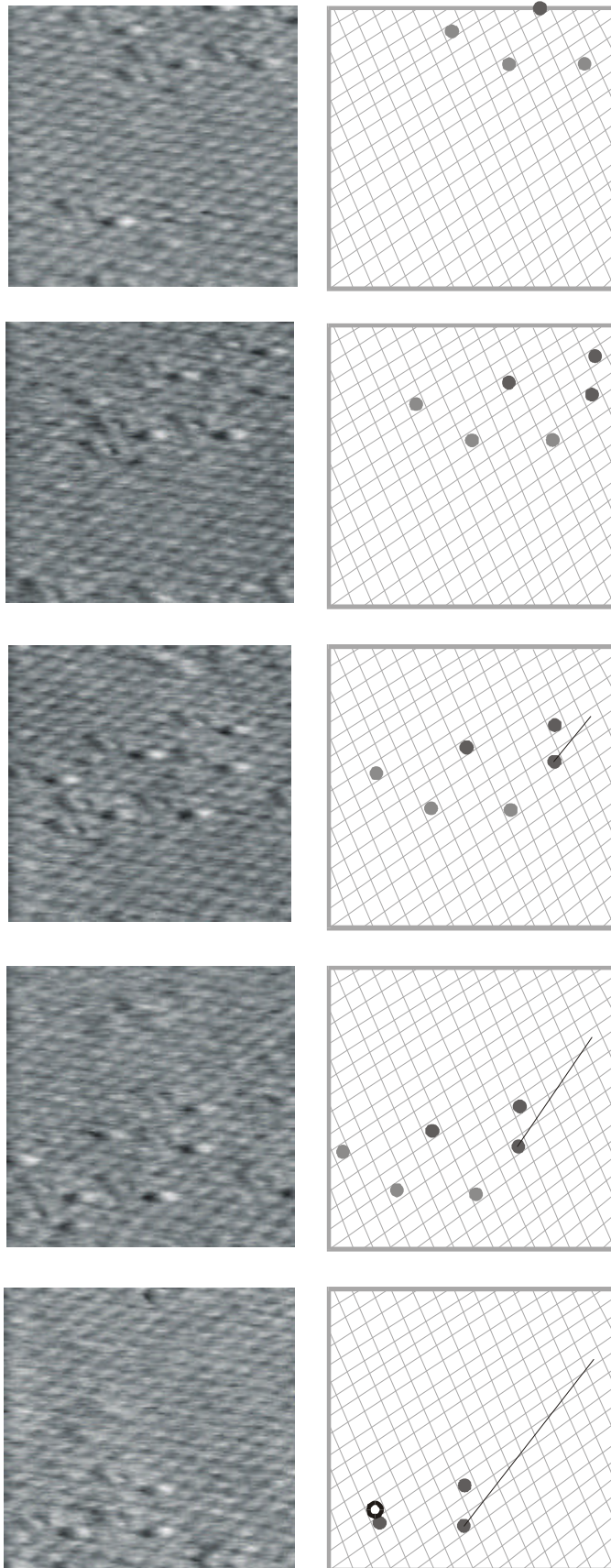
Es wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die Anfangsstadien chemischer Oberflächenveränderungen direkt sichtbar zu machen, d.h. die Auflösung in der Raster-Kraftmikroskopie zu steigern /Diplomarbeit Barth/. Im Rahmen dieser Arbeiten ist es erstmals überhaupt gelungen, eine Fluoridoberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden und auf ihr stabile Defekte atomarer Dimension nachzuweisen; Beispiele hierfür sind in Fig. 4 gezeigt. Das linke Bild zeigt die reine Fluoridoberfläche, wobei die Symmetrie und Abstände zwischen den Erhebungen mit der Erwartung für eine fluorterminierte $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche übereinstimmt. In einer Vielzahl ähnlicher Messungen wurde immer nur diese Periodizität reproduziert, aber keine Defekte atomarer Dimension. Wir führen dies darauf zurück, daß die Defekte bei Raumtemperatur, welche die einzig mögliche Arbeitstemperatur ist, mobil sind und während der rasternden Messung keinen ortsfesten Kontrast erzeugen, sondern lediglich als Bildstörung in Erscheinung treten.



Atomare Auflösung (links) und sauerstoffinduzierte Defekte (rechts) auf der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche gemessen mit Raster-Kraft-Mikroskopie. **Fig. 4**

Stabile Defekte sind erst nach einer Wechselwirkung der Oberfläche mit einem Gas nachweisbar. Das rechte Bild in Fig.4 zeigt Defekte, die während einer Meßserie kontinuierlich aufgenommener Bilder nach einer Dosierung von 150 Langmuir erschienen sind. Der starke Kontrast in Form einer hellen und einer dunklen Region entsteht durch das Zusammenspiel aus der tatsächlichen Oberflächengeometrie und den Regeleigenschaften des Kraftmikroskops und ist inzwischen gut verstanden /ReB99/. Für die Interpretation des Defekts als OH^- -Gruppe ist wichtig festzuhalten, daß ein Defekt genau einen ionischen Gitterplatz einnimmt. Diese Beobachtung ist vereinbar mit unserer Modellvorstellung, daß der Defekt durch Substitution eines Fluorions durch ein Sauerstoffion entsteht, an das ein Proton gebunden ist, wobei die Molekülachse senkrecht auf der Oberfläche steht /PPH98a/.

Figur 5 demonstriert, daß solche Defekte ausgezeichnet reproduzierbar über mehrere hintereinander aufgenommene Bilder verfolgt werden können. Bei dieser Messung wurde die Oberfläche repetierend gerastert, und die einzelnen Aufnahmen entstanden im 5-Minuten-Takt während der Sauerstoffdosierung (Anfangsdosis 140 Langmuir). Die scheinbare Bewegung der Gruppe von Defekten über die Bildfläche entsteht durch thermische Drift, die bei einer Messung bei Raumtemperatur unvermeidlich ist. Ein Vergleich der letzten beiden Bilder der Serie zeigt aber, daß sich die Konfiguration der Defekte zwischen diesen Aufnahmen geändert hat. Einer der Defekte bewegte sich von einem Gitterplatz auf einen benachbarten. Mit diesen Messungen wurde die Grundlage für zukünftige Arbeiten geschaffen, im Rahmen derer auf molekularer Ebene chemische Vorgänge auf Oberflächen direkt abgebildet werden sollen.



Defekte auf der (111)-Oberfläche von CaF_2 , die durch Dosierung mit Sauerstoff entstehen. Die Serie zeigt Abbildungen mit dem Rasterkraft-Mikroskop, die in Abständen von 5 Minuten nacheinander (von oben nach unten) aufgenommen wurden. Die scheinbare Bewegung der Gruppen von Defekten (gerade Linie in der schematischen Darstellung, rechts) entsteht durch thermische Drift, die bei einer Messung bei Raumtemperatur unvermeidlich ist. Ein Vergleich der beiden letzten Bilder aber, da hier der Positionswechsel eines Defekts von einem Gitterplatz zum nächsten beobachtet werden konnte (offener Kreis in der letzten schematischen Darstellung, rechts).

Bildgröße: $5 \times 5 \text{ nm}^2$

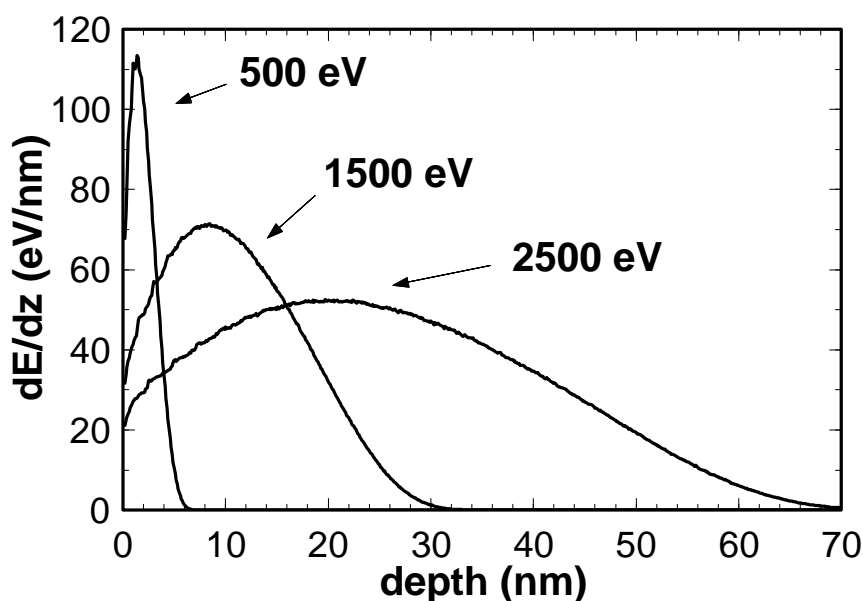
Fig. 5

UP II: Elektronenstimulierte Prozesse

(Bennewitz, Bouchaala, Huisinga, Kotomin, Matthias, Popov, Reichling, Smith)

Thema dieses Unterprojekts waren die Prozesse, die in einer dünnen, oberflächennahen Schicht ablaufen, wenn Fluoridkristalle mit niederenergetischen Elektronen (typische Energie 1 keV) bestrahlt werden. Diese Fragestellung ist in zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen bildet sie eine Grundlage für das Verständnis von elektronenstimulierten Prozessen, die in der ersten Atomlage des Kristalls ablaufen und die Thema von Unterprojekt III sind und zum anderen sind diese Arbeiten wichtig für das Verständnis der Mechanismen elektronenstimulierter Oberflächenmodifikation, die bei der Oberflächenanalyse mit Elektronenstrahlen und Elektronenstrahlolithographie auftritt.

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Arbeit mit niederenergetischen Elektronen ist ihre geringe Eindringtiefe. Daher wurde ein Modell entwickelt, mit dem sich der Energieverlust der Elektronen in den uns interessierenden Materialien als Funktion der Eindringtiefe berechnen läßt /BSR95/. Typische Beispiele für den Energieverlust in CaF_2 bei 500, 1500 und 2500 eV Primärenergie sind in Fig. 6 gezeigt. Aus diesen Kurven ist zu entnehmen, daß der maximale Energieverlust erst nach einer gewissen Abbremsung der Elektronen erreicht wird und etwa doppelt so hoch ist wie an der Oberfläche und die maximale Eindringtiefe etwa dreimal so groß ist wie die Tiefe maximaler Energieabgabe. Für die in unseren Experimenten typischerweise verwendeten Elektronenenergien von 1 bis 2.5 keV ist also in einer Tiefe von 5 bis 20 nm die maximale Anregungsdichte zu erwarten und die Dicke der primär beein-



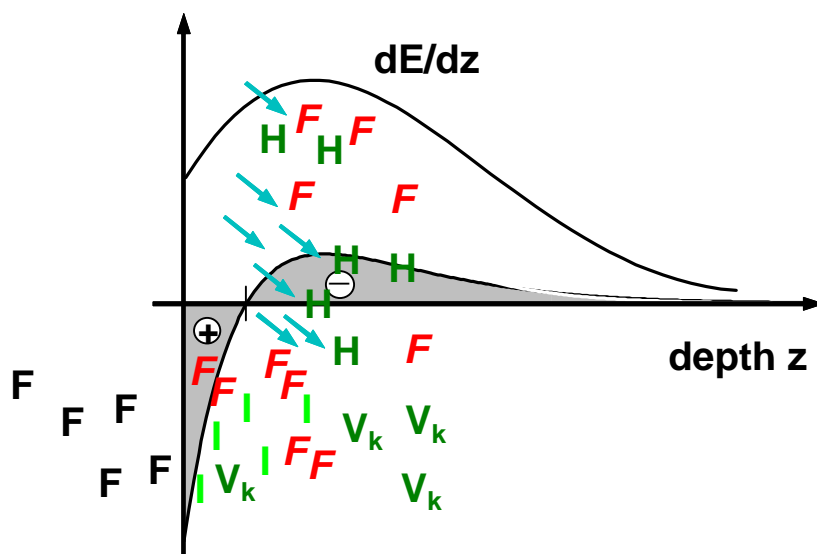
Tiefenabhängigkeit des Energieverlustes niederenergetischer Elektronen beim Eindringen in einen CaF_2 -Kristall. Die Dargestellten Kurven für verschiedene Elektronenenergien sind Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulationsrechnung.

Fig. 6

flußten Oberflächenschicht ist immer kleiner als 70 nm.

Der meßbare Effekt der Elektronenbestrahlung ist eine Metallisierung in dieser Oberflächenschicht und auf der Oberfläche; d.h. durch die elektronische Anregung werden selbstlokalisierte Excitonen (STEs) erzeugt, die in Paare von F - und H -Zentren zerfallen können. Folgeprozesse wie Diffusion und Aggregation führen dann zur Bildung metallischer Kolloide. Das zentrale Ergebnis der Studien in diesem Unterprojekt ist, daß die Prozesse der Diffusion und Aggregation nicht nur durch thermische Anregung bestimmt werden, sondern über sekundäre Anregung von Defekten durch die eingestrahnten Elektronen getrieben werden. Die treibende Kraft ist dabei ein starkes elektrisches Feld, welches sich während der Elektronenbestrahlung aufbaut /BSR99/.

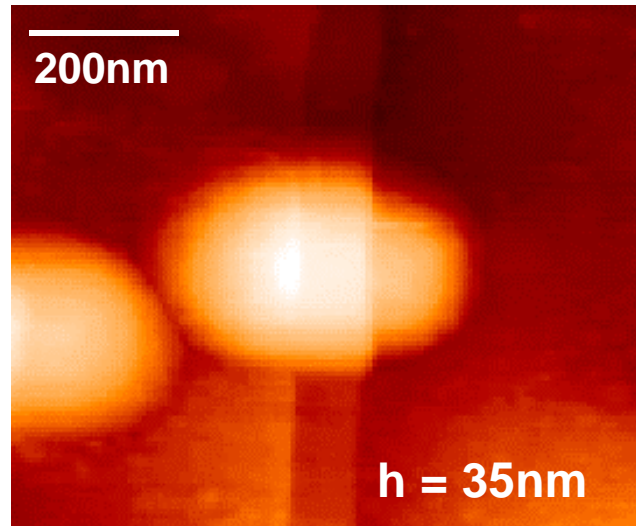
Die dabei ablaufenden Prozesse sind in Fig. 7 schematisch dargestellt. Das elektrische Feld baut sich immer dann auf, wenn, wie für CaF_2 bei den von uns verwendeten Elektronenenergien der Fall, pro einfallendem Elektron mehrere Elektronen emittiert werden. Dann ist der Kristall bis etwa zur maximalen Eindringtiefe der Primärelektronen negativ aufgeladen, während sich in einer Oberflächenschicht, deren Dicke der Austrittstiefe für die Sekundärelektronen entspricht, eine positive Ladung einstellt. Einen entscheidenden Einfluß auf die Diffusion gewinnt dieses Aufladungsprofil aber nur deshalb, weil die primär erzeugten F - und H -Zentren nach sekundärer Anregung durch abgebremste Elektronen in geladene Spezies, nämlich V_k und I -Zentren transformiert werden. Diese werden im elektrischen Feld getrennt und beschleunigt, was zu einem sehr effektiven Masse- und Ladungstransport führt; d.h. die Metallisierungsrate ist wesentlich höher als man dies für eine rein thermisch stimulierte



Schema zur Veranschaulichung der Entstehung der Ladungsverteilung und stimulierten Diffusion in der Oberflächenschicht eines Isolators während der Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen. Primär erzeugte neutrale Defekte (F , H) werden in geladene (I , V_k) konvertiert und im Feld separiert.

Fig. 7

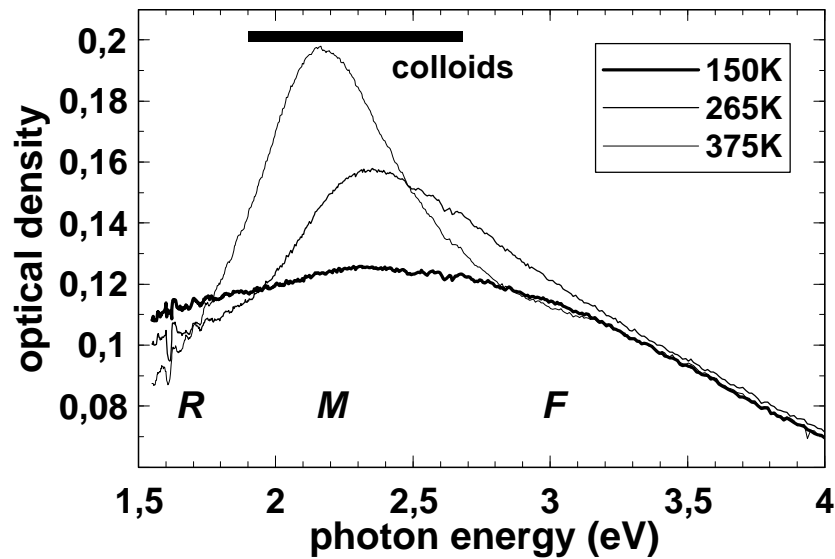
Diffusion erwarten würde. Trotzdem ist auch die elektronenstimulierte Diffusion temperaturabhängig, da die Beweglichkeit der beteiligten Defekte auch eine Funktion der Temperatur ist. Bei *I*-Zentren handelt es sich um negative Fluorionen auf Zwischengitterplätzen, die zum Nachweis für die postulierten Diffusionsprozesse herangezogen werden können. Je nach Entstehungstiefe werden sie in Richtung der Oberfläche oder in die Tiefe des



F₂-Blasen unter einer CaF₂(111)-Oberfläche. **Fig. 8**

Kristalls beschleunigt. Fluor, das zur Oberfläche getrieben wird, kann über eine bezüglich des Einsatzes der Elektronenbestrahlung verzögerte Emission nachgewiesen werden /Gast Smith, Rei95/, während sich Fluor, das in die Gegenrichtung getrieben wird, in einer Tiefe, die etwa der Eindringtiefe der Elektronen entspricht, als Gasblase sammelt. Solche Gasblasen können durch die aufgrund des Innendrucks entstehende Oberflächenaufwölbung indirekt nachgewiesen werden. Ein typisches Beispiel für solch eine Aufwölbung ist in Fig. 8 gezeigt. Mit dem Raster-Kraft-Mikroskop können solche Aufwölbungen nicht nur nachgewiesen, sondern auch quantitativ vermessen werden. Mit Hilfe eines elastischen Modells kann dann aus den Dimensionen der gezeigten Blase zum Beispiel der Innendruck zu 30 MPa berechnet werden, und man kann abschätzen, daß die gespeicherte Fluormenge etwa der aus zehn Tripellagen CaF₂ entspricht /BSR99/.

Die Kolloidbildung in der Oberflächenschicht wurde mit optischer Spektroskopie insbesondere temperaturabhängig untersucht /Diplomarbeit Bouchaala/. Figur 9 zeigt typische Spektren, wie sie nach Bestrahlung mit 2.5 keV Elektronen gemessen werden. Die Bestrahlung erfolgte bei einer Temperatur von 150 K; danach wurde kontinuierlich geheizt und sukzessive Spektren aufgenommen. Bei der niedrigen Bestrahlungstemperatur ist keine ausgeprägte spektrale Charakteristik zu erkennen. Das sehr breite Spektrum setzt sich vermutlich aus Beiträgen von *F*-, *M*- und *R*-Zentren (d.h. *F*-Zentren und Aggregaten aus zwei bzw. drei *F*-Zentren) zusammen, deren Absorptionsmaxima im vermessenen Bereich liegen. Mit steigender Temperatur setzt thermische Diffusion ein, und es bilden sich größere Aggregate, deren spektrales Kennzeichen schmalere Absorptionsbanden sind. Bei Raumtemperatur und Tempe-



Transmissionsspektren eines bei 150 K mit 2.5 keV-Elektronen bestrahlten CaF_2 -Kristalls beim anschließenden Aufheizen. Die bei tiefer Temperatur entstehenden Defekte (*F*, *M*, *R*-Zentren, Überlagerung mehrerer Banden) aggregieren während der Erwärmung zu Kolloiden (schmalere Mie-Streubande).

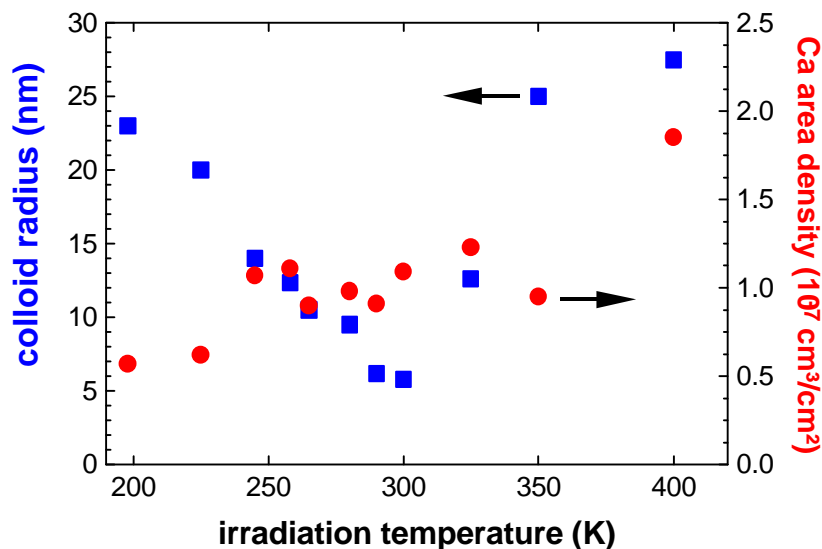
Fig. 9

raturen darüber lassen sich die Banden sehr gut durch die Lichtstreuungstheorie von Mie für kugelförmige Metallteilchen beschreiben. Daraus kann geschlossen werden, daß bei diesen Temperaturen das meiste durch die Elektronenbestrahlung freigesetzte Metall in Kolloiden kondensiert ist, und eine sehr schmale Größenverteilung vorliegt.

Der Radius der Kolloide kann durch Anpassung der Theorie an die Meßkurven ermittelt werden. Außerdem ist es möglich, die Flächendichte der Kolloide zu bestimmen und damit die Metallisierungseffizienz absolut zu bestimmen. Der Kolloidradius wie die Metallisierungseffizienz sind, wie in Fig. 10 gezeigt, stark von der Temperatur bei der Bestrahlung abhängig. Bei diesen Messungen wurde jeweils bei der auf der Abszisse angegebenen Temperatur mit sonst gleichen Parametern bestrahlt, und der Kristall nach der Bestrahlung auf eine Temperatur von 400 K aufgeheizt. Die Metallmenge (Kreise) steigt als Funktion der Temperatur kontinuierlich an, was zu erwarten ist, da eine mit der Temperatur steigende Beweglichkeit der geladenen Defekte unter Einwirkung des elektrischen Feldes der Rekombination entgegenwirkt. Ein zunächst sehr überraschendes Ergebnis erhielten wir für die Abhängigkeit des Kolloidradius (Quadrate) als Funktion der Bestrahlungstemperatur. Der Datenverlauf ist hier keineswegs monoton sondern es zeigte sich ein ausgeprägtes Minimum für Bestrahlungen um Raumtemperatur. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man die Kolloidentstehung als einen Prozeß der Fällung und Reifung betrachtet und bedenkt, daß es schon während der Bestrahlung zu einer Aggregation von Metall kommt. In der Fällungsphase aggregieren einzelne Defekte zunächst zu Clustern verschiedener Größe und Form und reifen dann durch Abdampfen und Anlagerung einzelner Defekte zu einem

Ensemble sphärischer Kolloide mit einer sehr schmalen Größenverteilung. Aufgrund der größenabhängigen Oberflächenenergie wachsen dabei große Kolloide auf Kosten kleiner. Die Größe, die nach einer endlichen, durch die Eigenschaften der thermischen Diffusion bestimmten Zeit erreicht wird, hängt kritisch von der anfänglich vorliegenden Größenverteilung ab, und genau diese variiert stark mit der Temperatur bei der Bestrahlung /HPR98/.

Bei niedrigen Temperaturen findet während der Bestrahlung praktisch keine Diffusion statt, und am Ende der Fällung liegen einzelne *F*-Zentren oder kleinste Metallcluster vor. Aus einem solchen Ensemble sehr kleiner Teilchen entwickeln sich in der Reifungsphase während des Aufheizens große Kolloide, da zufallsbedingt einige Cluster schnell stark anwachsen und Metall kleinerer Aggregate aufnehmen. Wird die Bestrahlung bei höheren Temperature durchgeführt, kommt es schon während der Bestrahlung zur Diffusion und Aggregation; d.h. es bildet sich von vornherein eine höhere Anzahl größerer Cluster mit einer schmaleren Größenverteilung. Während der Aufheizphase findet dann eine Reifung statt, das Größenwachstum wird aber durch die verfügbare Metallmenge begrenzt. Ab 300 K nimmt die Mobilität sehr stark zu /BGR95/. Für Temperaturen darüber ist die Reifung daher am Ende der Bestrahlung schon weitgehend abgeschlossen, wobei sich aus den gebildeten *F*-Zentren sofort größere Kolloide formen können. Der am Ende vorliegende Radius ist dabei durch die Bestrahlungstemperatur über die bei dieser Temperatur vorliegende Beweglichkeit und die verfügbare Metallmenge bestimmt. Die hier gefundenen Ergebnisse können zur gezielten



Mittlere Größe und Flächendichte von Metallkolloiden, die durch Elektronenbestrahlung von CaF₂ bei verschiedenen Temperaturen und nachfolgender Aufheizung auf 400 K entstehen.

Fig. 10

Präparation von Kolloiden angewandt werden. Mit dem hier demonstrierten Verfahren lassen sich sehr stabile, monodisperse kolloidale Schichten herstellen, bei denen der Kolloidradius sehr einfach zwischen 5 und 30 nm eingestellt werden kann. Durch Wahl anderer Elektronenenergien und -dosen läßt sich dieser Bereich sicher erweitern.

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Universität Riga /Gäste Kotomin, Popov, Puchina/ wurden die experimentellen Studien zur Defektbildung und -diffusion im Volumen von CaF_2 von theoretischen Untersuchungen begleitet, bei denen mit ab-initio-Methoden zunächst einige wesentliche Parameter für die Diffusion bestimmt wurden /PPK98/. Die Kinetik der Kolloidbildung wurde dann mit einem Ansatz modelliert, der sowohl mikroskopische wie mesoskopische Aspekte berücksichtigt. Damit konnten die wesentlichen Beobachtungen der Experimente reproduziert und verstanden werden /HBR98/. Komplementäre Berechnungen wurden auch für LiF-Kristalle durchgeführt /BKK98/, die Deutung der Meßergebnisse ist in diesem Fall aber sehr viel schwieriger als für CaF_2 ; d.h. die Absorptionsspektren können nicht einfach mit der Mie-Theorie für sphärische Kolloide interpretiert werden /Diplomarbeit Bouchaala/. Wir vermuten, daß die Metallcluster in diesem Fall als sehr flache Ellipsoide vorliegen, und sich hierin starke Unterschiede in der Struktur der Systeme Ca/ CaF_2 und Li/LiF manifestieren. Während die Gitterstrukturen für das Ca-Untergitter in CaF_2 und Ca-Metall identisch und die Gitterkonstanten fast gleich sind, trifft dies für das Li/LiF-System nicht zu. Nach Entfernung des Fluors durch die Elektronenbestrahlung bleibt in CaF_2 das Ca-Untergitter und bildet mit wenig Energieaufwand Kolloide, während bei der Kolloidbildung in LiF strukturelle Veränderungen stattfinden, die von starken inneren Spannungen begleitet sind. Als Bestätigung für die Hypothese der sehr einfachen Kolloidbildung in CaF_2 werten wir auch die Beobachtung, daß in LiF einzelne F-Zentren auch bei Raumtemperatur beobachtet werden /Diplomarbeit Bouchaala/, während dies für CaF_2 nur für Bestrahlung bei sehr tiefen Temperaturen der Fall ist /Doktorarbeit Huisinga/. Diese Übereinstimmung in strukturellen Eigenschaften von CaF_2 und Ca-Metall verleiht dem CaF_2 -System gegenüber anderen Fluoriden herausragende Eigenschaften, die auch für die im folgenden diskutierten elektronenstimulierten Prozesse an der Oberfläche von CaF_2 eine große Rolle spielen.

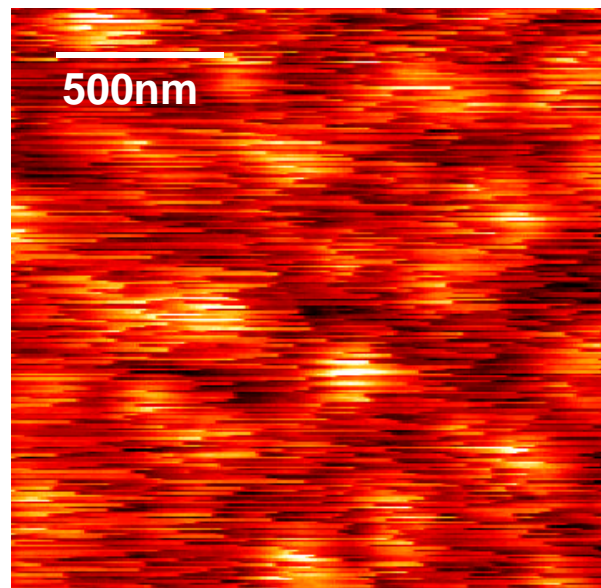
UP III: Topographie der Kolloidbildung

(Bennewitz, Matthias, Reichling, Williams, Wilson)

Die Untersuchung der Oberflächentopographie von Fluoriden nach Elektronenbestrahlung ist für das Gesamtverständnis der elektronenstimulierten Prozesse in vielfacher Hinsicht von Bedeutung. Erstens, gibt es oberflächenspezifische Prozesse (zum Beispiel Desorption), die im Volumen nicht oder nur in sehr unterschiedlicher Form ablaufen. Zweitens, führen einige Volumenprozesse (zum Beispiel diffusive Metallisierung der Oberfläche) zu Oberflächenveränderungen, durch die sie charakterisiert werden können. Drittens, lassen Meßtechniken, die empfindlich auf Volumeneffekte sind (zum Beispiel die optische Spektroskopie) nur sehr begrenzt, und indirekt über Modelle Rückschlüsse auf das tatsächliche physikalische Geschehen zu, während Oberflächenerscheinungen mit Raster-Sonden-Verfahren in höchster Auflösung direkt abgebildet werden können. Für die Arbeit mit ionischen Isolator-kristallen kommt besonders die Raster-Kraft-Mikroskopie in Frage. In der Anfangsphase des Berichtzeitraums stand daher die Entwicklung dieser Technik für unsere Zwecke und Implementierung eines Ultra-Hochvakuum-kompatiblen Geräts im Vordergrund /Doktorarbeit Bennewitz/.

Zunächst wurden aber in Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe der Wake Forest University (Winston-Salem, USA) /Gäste Williams, Wilson/ Pilotmessungen mit einem an Luft im "contact mode" betriebenen Kraftmikroskop durchgeführt, die zeigten, daß an Luft oxidierte Oberflächenkolloide sehr gut abgebildet werden können, und daß bei Elektronenbestrahlung von CaF_2 ein Fülle weiterer interessanter Phänomene auftritt /BGR96/. In systematischen Messungen konnte gezeigt werden, daß für niedrige Elektronenintensitäten die an der Oberfläche auftretende Metallmenge quadratisch mit der Bestrahlungszeit wächst, was einen ersten wichtigen Hinweis auf das oben beschriebene Phänomen der elektronenstimulierten Diffusion lieferte /RWB96/.

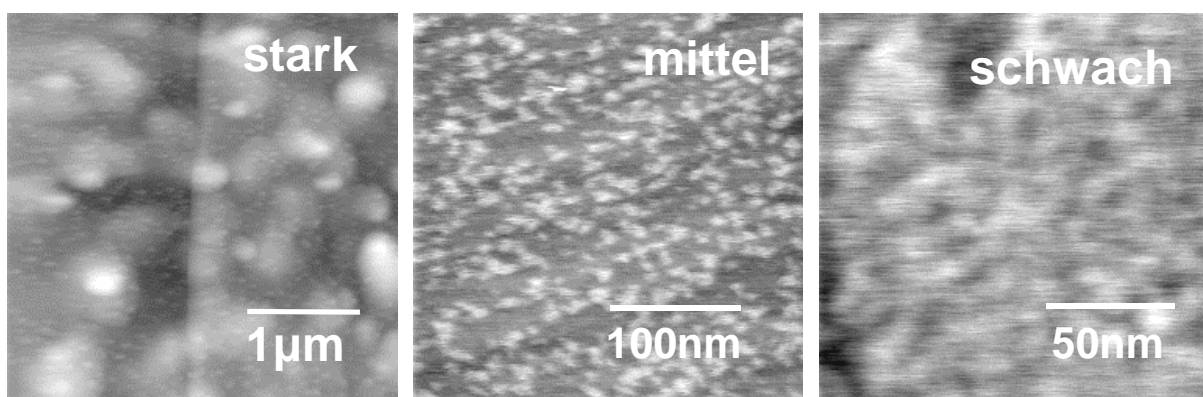
Nach Inbetriebnahme des Raster-Kraft-Mikroskops im Ultra-Hochvakuum zeigte



Artefakte bei der Abbildung von Ca-Clustern auf CaF_2 mit dem Kraftmikroskop. **Fig. 11**

sich, daß hier eine Abbildung von Kolloiden im "contact mode" selbst mit geringer Auflösung nicht möglich ist. Wie im Beispiel aus Fig. 11 zu erkennen führen starke Adhäsionskräfte, die zwischen der Spitze und den sehr reaktiven Ca-Kolloiden wirken, zu erheblichen Störungen in der Abbildung, die nur mit äußerst großem Aufwand unterdrückt werden können /ReB97/. Es fiel daher sehr bald die Entscheidung, alle weiteren Messungen nur noch im "non-contact-mode" durchzuführen, obwohl diese Technik prinzipiell wesentlich schwieriger zu beherrschen ist. Der "non-contact-mode" bietet aber die Vorteile, daß Oberflächenveränderungen durch den Rastervorgang praktisch ausgeschlossen sind und daß diese Technik eine Abbildung mit atomarer Auflösung gestattet, was die höchstaflösenden Arbeiten im Unterprojekt I erst ermöglichte. Eine wichtige Weiterentwicklung war auch die Implementierung der Kelvin-Probe-Technik, mit der Prozesse der Ladungsrelaxation in Fluoriden untersucht wurden und es erstmals gelungen ist, die elektrische Leitfähigkeit von CaF_2 bei Raumtemperatur zu bestimmen /RBM97/. Weiterhin wurde ein vielversprechender Ansatz entwickelt, mit dem sich diese Methode in Zukunft zur lokalen Abtastung der Oberflächenstöchiometrie verwenden läßt /Doktorarbeit Bennewitz/.

Figur 12 zeigt typische Beispiele für Oberflächenerscheinungen, die nach Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen auftreten und mit der Raster-Kraft-Mikroskopie im Vakuum zu detektieren sind /Doktorarbeit Bennewitz/. Um die wesentlichen Phänomene vorzustellen wurde hier eine qualitative Klassifizierung in starke, mittlere und geringe Bestrahlung eingeführt, was über die Bestrahlungsdosis und -temperatur gesteuert werden kann. Bei mittlerer Bestrahlung treten vorwiegend Metallkolloide mit einer Größe von einigen Nanometern auf, die ohne erkennbare Regelmäßigkeit auf der Oberfläche angeordnet sind. Wir gehen davon aus, daß die Nukleation von Kolloiden an Oberflächendefekten erfolgt, und diese eventuell Stellen bevorzugter Erosion darstellen, an denen auch eine Zersetzung des Kristalls in die



Kolloid- und Blasenbildung auf/in CaF_2 bei Elektronenbestrahlung variabler Stärke. **Fig. 12**

Tiefe erfolgt. Es wäre möglich, daß Metall, das in der Tiefe freigesetzt wird, durch Kanäle zur Oberfläche diffundiert. Diese Interpretation wird gestützt durch rastermikroskopische Aufnahmen strahlungsgeschädigter Oberflächenbereiche. Bei schwacher Bestrahlung, insbesondere bei hoher Temperatur, sind keine Kolloide zu beobachten, da in diesem Fall das Metall abdampft oder sich an Stufen anlagert. Deutlich erkennt man aber Vertiefungen und Löcher in der Oberfläche. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen entstehen Löcher mit einer größeren Tiefe als sie die Spitze des Kraftmikroskops abtasten könnte BRM97/. Bei sehr starker Bestrahlung entstehen zusätzlich zu den Kolloiden die oben diskutierten Gasblasen in der Tiefe, welche in der kraftmikroskopischen Abbildung als mikrometergroße Erhebungen erscheinen.

In unseren Untersuchungen richteten wir das Hauptaugenmerk auf den Bereich der Clusterbildung, mit dem Ziel, die Mechanismen der Aggregation an der Oberfläche besser zu verstehen. Das wichtigste Ergebnis das hierbei erzielt wurde war, daß die Oberflächencluster nicht, wie Fig. 12 auf den ersten Blick suggeriert, unregelmäßig sondern auf atomarer Skala wohlgeordnet aufwachsen.

Figur 13 demonstriert das Wachstum in geordneten Lagen. Dieses Bild zeigt einen Ausschnitt einer bestrahlten Oberfläche, mit fünf Terrassen, die durch Stufen der Höhe einer Tripelage voneinander getrennt sind. Die Topographie der auf den Terrassen verteilten Cluster ist gekennzeichnet durch ein Plateau mit der Dicke einer Atomlage, auf dem ein kleinerer, ebenfalls einlagiger Cluster aufgewachsen ist. Aufgrund der oben beschriebenen Kompatibilität

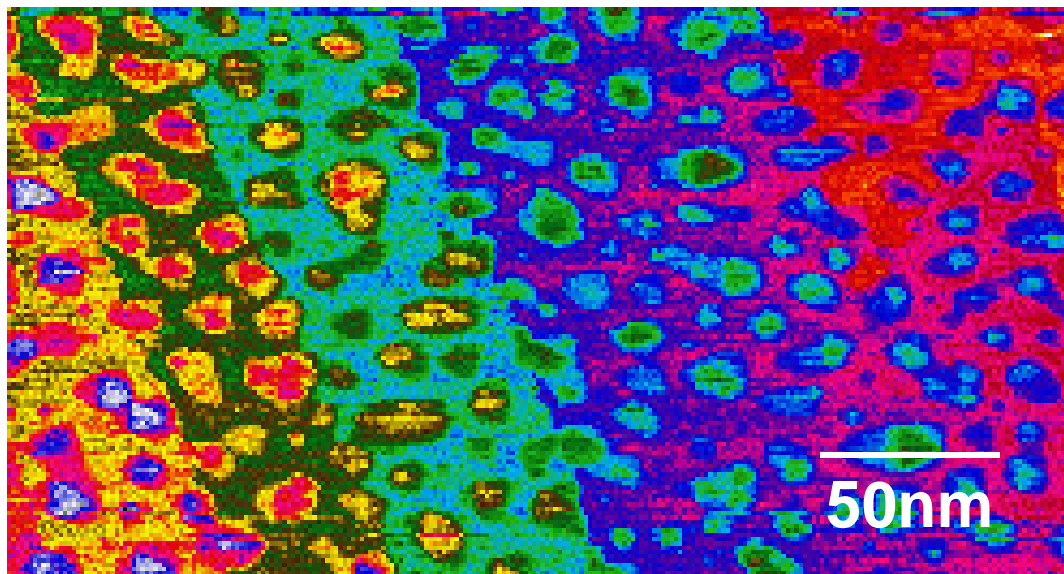
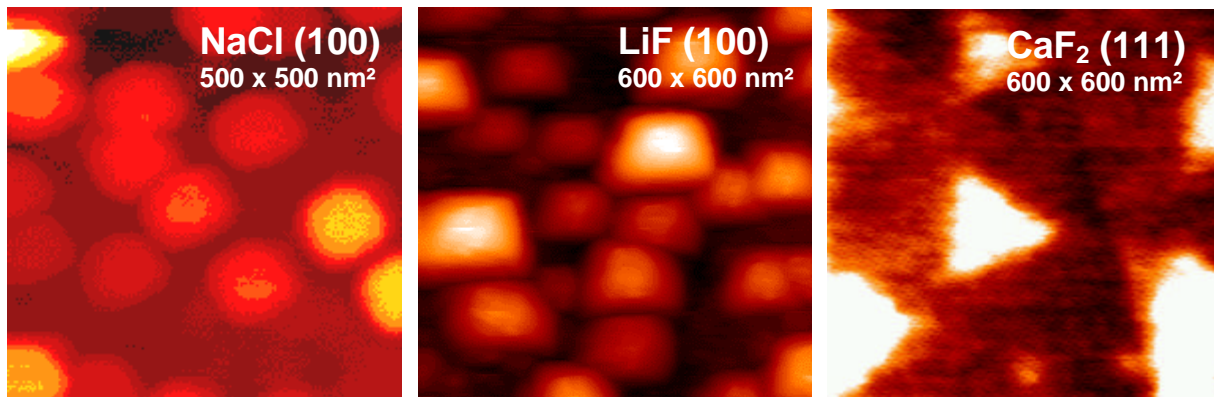


Fig. 13

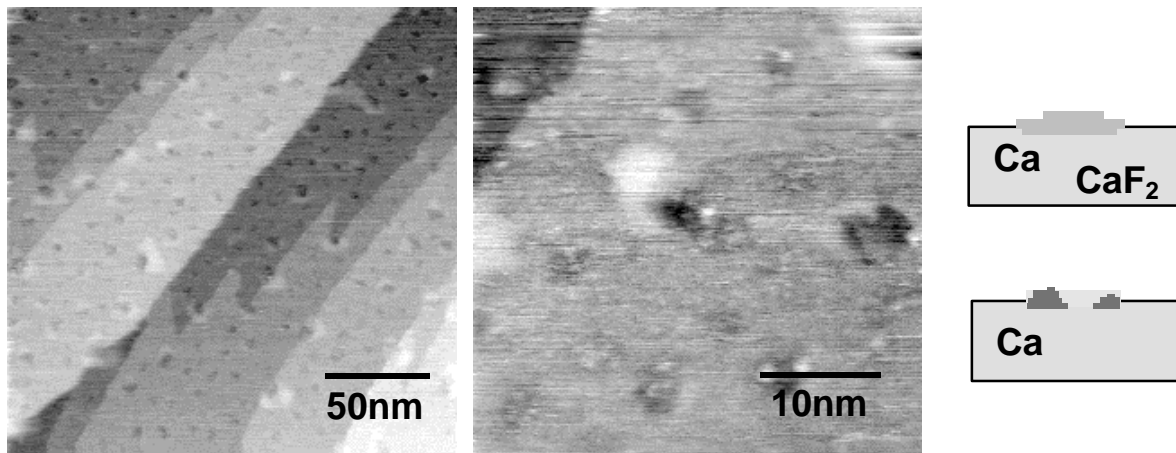
Epitaktisches Wachstum von Ca-Kolloiden auf fünf Terrassen einer $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche.



Ausrichtung von Na-, Li- und Ca-Kolloiden auf den Spaltflächen der Halogenide. **Fig. 14**
der Ca-Untergitter in CaF_2 und Ca-Metall erscheint das Plateau jeweils in der gleichen Färbung wie die nächst höhere Stufe und der aufsitzende kleinere Cluster wie die übernächste /ReB99/.

Eine genaue Untersuchung kleiner Cluster zeigt auch einen hohen Grad an Ordnung beim individuellen Wachstum im Anfangsstadium der Metallisierung. Unter geeigneten Präparationsbedingungen nehmen Cluster auf einem Plateau die Form eines Dreiecks an, wobei die Seiten des Dreiecks entlang der Schnittlinien von $\{111\}$ -Ebenen auf der Oberfläche verlaufen während das Plateau unregelmäßig geformt ist /ReB99/. Solche Formen resultieren vermutlich aus einer starken Wechselwirkung der Metallatome im Cluster mit der Oberfläche, welche dem Cluster die Oberflächensymmetrie aufzwingt im Zusammenspiel mit der Dynamik des Abdampfens und der Anlagerung von Metallatomen an niedrig koordinierten Plätzen im Cluster. Die dreieckige Form des Clusters entsteht also als die Form mit der geringsten Anzahl niedrig koordinierter Plätze, die mit der Oberflächensymmetrie kompatibel ist. Solche Phänomene lassen sich ausnutzen, um gezielt Oberflächencluster mit bestimmter Form und Ausrichtung zu präparieren. Figur 14 demonstriert, daß dieses Verfahren bei passend gewählter Elektronendosis und Kristalltemperatur auch zur Präparation größerer Cluster geeignet ist, und sich die Symmetrie auch hierbei vom Substrat auf den Cluster überträgt. Während auf den einfach kubischen Kristallen NaCl und LiF Rechtecke und Quadrate wachsen, bilden sich auf CaF_2 große Dreiecke.

Eine Frage, die für die Anwendung solcher Präparationstechniken von Bedeutung ist, ist die nach der Stabilität der Oberflächencluster. Cluster mit typischen Dimensionen einiger Hundert Nanometer erwiesen sich als sehr stabil, selbst wenn sie der Atmosphäre ausgesetzt werden. Bei Exposition an Luft bildet sich eine Oxidschicht, welche die Form nicht erkennbar beeinflusst /RWB96/. Kleinere Cluster erwiesen sich aber selbst bei Lagerung im Ultra-Hoch-



Erosion und Metallaggregation auf $\text{CaF}_2(111)$ bei schwacher Elektronenbestrahlung. **Fig. 15**

vakuum keineswegs als stabil, sondern unterliegen unter dem Einfluß von Gasen drastischen Änderungen ihrer Topographie. Typische Beispiele für die Gestalt nach 40 Stunden im Ultra-Hochvakuum sind in Fig. 15 dargestellt. Während die Cluster unmittelbar nach der Präparation flach auf der Oberfläche liegen, erscheinen sie später als höhere Erhebungen in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Vertiefung in der Oberfläche. Wie im linken Bild von Fig. 15 zu sehen können die Erhebungen und zugehörigen Vertiefungen sogar über eine Stufe voneinander getrennt sein. Die Paare aus Erhebungen und Vertiefungen treten in unterschiedlichen Konfigurationen auf. Das Metall erscheint entweder als ellipsoidaler Cluster neben der Vertiefung, die Vertiefung halbkreisförmig umschließend oder in Form mehrerer kleiner Cluster, verteilt um die Vertiefung.

Ein Modell zur Erklärung der Transformation der Cluster ist rechts in Fig. 15 skizziert. Wir gehen davon aus, daß der Cluster zunächst auf einem Erosionskanal sitzt, der ihn mit Metall speist. Solche Kanäle entstehen bei stärkerer Bestrahlung, sind wegen der Metallabdeckung unmittelbar nach der Präparation aber nicht zu sehen. Während der Wartezeit im Vakuum reagiert der Cluster mit Sauerstoff oder Wasser aus dem Restgas. Dies erklärt plausibel die Bildung etwa einer Monolage Oxid innerhalb eines Tages bei dem typisch vorliegenden Restgasdruck. Da die atomaren Strukturen von Ca-Metall und CaO aber nicht kompatibel sind, entstehen während der Oxidation im Cluster Spannungen, die, da die Metallmenge sehr gering ist, zu einer Deformation, manchmal auch Teilung des Clusters führen. Die neue Form ist eine Form minimaler Energie, wobei nicht nur die Oberflächenenergie zu berücksichtigen ist, sondern auch die Adhäsion an die CaF_2 -Oberfläche. Während die erste Wechselwirkung zur Bildung von Sphäroiden führt, entstehen aufgrund der zweiten auch ringförmige Strukturen um den Kanal.

Material zum Teilprojekt**Publikationen****1995**

- BGR95 R. Bennewitz, C. Günther, M. Reichling, E. Matthias, S. Vijayalakshmi, A.V. Barnes, N.H. Tolk
Size evolution of low energy electron generated Ca colloids in CaF₂
Appl. Phys. Lett. **66**(3), 320 (1995)
- BSR95 R. Bennewitz, D. Smith, M. Reichling, E. Matthias, N. Itoh, R.M. Wilson
Electron-Stimulated Desorption from CaF₂: Penetration Depth of Electrons and Sample Charging
Nucl. Inst. Meth. B **101**, 118 (1995)
- JGS95a H. Johansen, S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling
Scanning Electron Microscopical Inspection of Uncoated CaF₂ Single Crystals
phys. stat. sol. (a) **150**, 613 (1995)
- JGS95b H. Johansen, S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling, E. Matthias
SEM-Analysis of fracture features formed in excimer laser induced surface damage of CaF₂
Rad. Eff. Def. Sol. **136**, 1061 (1995)
- MSP95 E. Matthias, J. Siegel, S. Petzoldt, M. Reichling, H. Skurk, O. Käding, E. Neske
In-situ investigation of laser ablation of thin films
Thin Solid Films **254**, 139 (1995)
- RBK95 M. Reichling, A. Bodemann, N. Kaiser
A new insight into defect-induced damage in UV multilayer coatings
in: H.E. Bennett, A.H. Guenther, M. Kozlowski, B.E. Newnam, M.J. Soileau (eds.):
Laser-Induced Damage in Optical Materials 1994, SPIE Vol. **2428**,
Bellingham 1995, p. 307
- Rei95 M. Reichling
The Role of Defect Diffusion and Metallization for Electron-Stimulated Desorption from CaF₂
Nucl. Inst. Meth. B **101**, 108 (1995)
- RGS95 M. Reichling, S. Gogoll, E. Stenzel, H. Johansen, M. Huisinga, E. Matthias
Laser-damage processes in cleaved and polished CaF₂ at 248nm
in: H.E. Bennett, A.H. Guenther, M. Kozlowski, B.E. Newnam, M.J. Soileau (eds.):
Laser-Induced Damage in Optical Materials 1995, SPIE Vol. **2714**,
Bellingham 1996, p. 260

1996

- AMS96 C.N. Afonso, E. Matthias, T. Szörényi (eds.)
Laser Processing of Surfaces and Thin Films
Proceedings of the 1996 E-MRS Spring Conference, Strasbourg, Frankreich
(Juni 96).
- BGR96 R. Bennewitz, C. Günther, M. Reichling, E. Matthias, R.M. Wilson, R.T. Williams
Bulk and Surface Metallization of CaF₂ under Low Energy Electron Irradiation
Rad. Eff. Def. in Solids **137**, 1245 (1996)

- GSJ96 S. Gogoll, E. Stenzel, H. Johansen, M. Reichling, E. Matthias
Laser-Damage of Cleaved and Polished CaF₂ at 248 nm
Nucl. Instr. Meth. B **116**(1-4), 279 (1996)
- GSR96 S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling, H. Johansen, E. Matthias
Laser Damage of CaF₂(111) Surfaces at 248nm
Appl. Surf. Sci. **96-98**, 332 (1996)
- JGS96a H. Johansen, S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling, E. Matthias
Charging phenomena in low-voltage electron microscopy of laser-fractured fluoride surfaces
J. Appl. Phys. **80**(9), 4928 (1996)
- JGS96b H. Johansen, S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling, E. Matthias
Laserinduzierte Ablation an CaF₂ bei 248nm: Eine REM-Oberflächenanalyse
in: H. Vettors (ed.), Rastermikroskopie in der Materialprüfung, DVM-Bericht 517,
Deutscher Verband für Materialforschung- und Prüfung, Berlin 1996, p. 43
- RGS96 M. Reichling, S. Gogoll, E. Stenzel, H. Johansen, M. Huisinga, E. Matthias
Laser-damage processes in cleaved and polished CaF₂ at 248nm
in: H.E. Bennett, A.H. Guenther, M. Kozlowski, B.E. Newnam, M.J. Soileau (eds.):
Laser-Induced Damage in Optical Materials 1995, SPIE Vol. **2714**,
Bellingham 1996, p. 260
- RWB96 M. Reichling, R.M. Wilson, R. Bennewitz, R.T. Williams, S. Gogoll, E. Stenzel,
E. Matthias
Surface colloid evolution during low-energy electron irradiation of CaF₂ (111)
Surf. Sci. **366**(3), 531 (1996)
- TBR96 L.Trinkler, B. Berzina, M. Reichling, J. Sils
Characterization of impurities in BaF₂ scintillators by absorption and luminescence spectroscopy
in: P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk (eds.), Proceedings of the International Conference
on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT95, Delft University Press,
Delft 1996, p. 519

1997

- BRM97 R. Bennewitz, M. Reichling, E. Matthias
Force microscopy of cleaved and electron-irradiated CaF₂(111) surfaces in ultra-high vacuum
Surf. Sci. **387**(1-3), 69 (1997)
- HRM97 M. Huisinga, M. Reichling, E. Matthias
Ultraviolet-photoelectron spectroscopy and photoconductivity of CaF₂
Phys. Rev. B **55**(12), 7600 (1997)
- JEG97 H. Johansen, W. Erfurth, S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling, E. Matthias
Scanning Electron Microscopy Imaging of Microcracks and Charging Phenomena on a Laser-Damaged CaF₂ Surface
Scanning **19**, 416 (1997)
- ReB97 M. Reichling, R. Bennewitz
Scanning Force Imaging of Colloids on CaF₂(111) in the Ultra-High Vacuum
in: G.E. Matthews, R.T. Williams, Defects in Insulating Materials ICDIM 96,
Materials Science Forum, Trans Tech Publications 239-241, Zürich 1997, p. 657

- SBG97 E. Stenzel, N. Bouchaala, S. Gogoll, Th. Klotzbücher, M. Reichling, E. Matthias
Defect Generation in CaF₂ by Al-K_a X-ray Irradiation
in: G.E. Matthews, R.T. Williams, Defects in Insulating Materials ICDIM 96,
Materials Science Forum 239-241, Trans Tech Publications, Zürich 1997, p. 591
- SGS97 E. Stenzel, S. Gogoll, J. Sils, M. Huisinga, H. Johansen, G. Kästner, M. Reichling,
E. Matthias
*Laser damage of alkaline-earth fluorides at 248nm and the influence of polishing
grades*
Appl. Surf. Sci. **109-110**, 162 (1997)

1998

- BKK98 N. Bouchaala, E.A. Kotomin, V.N. Kuzovkov, M. Reichling
F center aggregation kinetics in low energy electron irradiated LiF
Sol. State Comm **108-109**, 629 (1998)
- BSR99 R. Bennowitz, D. Smith, M. Reichling
Bulk and surface processes in low-energy electron induced decomposition of CaF₂
Phys. Rev. B **59**(12), 8237 (1999)
- HBR98 M. Huisinga, N. Bouchaala, R. Bennowitz, E.A. Kotomin, M. Reichling,
V.N. Kuzovkov, W. von Niessen
The kinetics of CaF₂ metallization induced by low energy electron irradiation
Nucl. Instrum. Meth. B **141**(1-4), 79 (1998)
- HPR98 M. Huisinga, V.E. Puchin, M. Reichling
Photoemission from pure and electron irradiated CaF₂
Nucl. Instrum. Meth. B **141**(1-4), 528 (1998)
- JoK98 H. Johansen, G. Kastner
*Surface quality and laser-damage behaviour of chemo-mechanically polished CaF₂
single crystals characterized by scanning electron microscopy*
J. of Mat. Sci. **33**(15), 3839
- LRM98 R. Lindner, M. Reichling, E. Matthias
*H. Johansen, Luminescence and damage thresholds of cerium-doped LaF₃ for ns-
pulsed laser excitation at 248 nm*
Appl. Phys. B **68**(2), 233 (1999)
- LWG99 R. Lindner, R.T. Williams, J. Güdde, M. Reichling
*Multi-photon excited self-trapped-exciton luminescence and transient absorption in
CaF₂, BaF₂ and SrF₂*
Excitonic processes in condensed matter EXCON '98, Electrochemical Society
Proceedings Volume 98-25,
The Electrochemical Society Inc., Pennington 1998, p. 549
- PPH98a A.V. Puchina, V. E. Puchin, M. Huisinga, R. Bennowitz, M. Reichling
Theoretical modelling of steps and surface oxidation on CaF₂ (111)
Surf. Sci. **402-404**, 687 (1998)
- PPH98b V. Puchin, A. Puchina, M. Huisinga, M. Reichling,
Theoretical modelling of steps on the CaF₂(111) surface,
Phys. Rev. B, eingereicht

- PPK98 A.V. Puchina, V.E. Puchin, E.A. Kotomin, M. Reichling
Ab-initio study of the F centers in CaF₂: calculations of the optical absorption diffusion and binding energies
Sol. State Comm. **106**(5), 285 (1998)
- RBK98 M. Reichling, A. Bodemann, N. Kaiser
Defect induced laser damage in oxide multilayer coatings for 248nm
Thin Solid Films **320**(2), 264 (1998)
- ReB99 M. Reichling, C. Barth,
Scanning force imaging of atomic size defects on the CaF₂(111) surface,
Phys. Rev. Lett. **83**(4), 768 (1999)
- Rei98a M. Reichling
Laser Ablation in Optical Components and Thin Films
in: J.C. Miller, R.F. Haglund (eds.), Laser Desorption and Ablation,
Experimental Methods in the Physical Sciences Vol. **30**,
Academic Press, San Diego 1998, p. 573
- Rei98b M. Reichling
Nanosecond UV laser pulse interactions with dielectric single crystals
in: J.J. Dubowski, P.E. Dyer (Eds.), Laser Applications in Microelectronic and
Optoelectronic Manufacturing III
SPIE Proc. **3274**, Bellingham 1998, p. 2
- RHO98 M. Reichling, M. Huisinga, D. Ochs, V. Kempter
*Electron- and photon-stimulated metallization and oxidation of the CaF₂(111)
surface*
Surf. Sci. **402-404**, 145 (1998)

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 95-98

Dr. Roland Bennowitz, Dr. Stephan Gogoll, Dr. Marten Huisinga, Dr. Hinrich Johansen (Gast), Prof. E. Kotomin (Gast), Dipl.-Phys. Ralf Lindner, Prof. Dr. Eckart Matthias, Dr. Michael Reichling, Dr. Vladimir Puchin (Gast), Mag.-Phys. Alla Puchina, Dr. Anatoli Popov (Gast), Mag.-Phys. Janis Sils (Gast), Cand.-Phys. David Smith (Gast), Dr. Elmar Stenzel, Dr. Peter West, Prof. Richard Williams (Gast), Dr. Mark Wilson (Gast)

Diplomanden: Clemens Barth, Nicolas Bouchaala, Barbara Haase