

# **Tieftemperatur-Abscheidung und Charakterisierung von Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden und Indiumchloriden**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften der  
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II

- Physik und Mechatronik -

der Universität des Saarlandes

von

**Andreas Harald Bach**

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums: 20.09.2012

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Helmut Seidel

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Helmut Seidel

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Martin Jansen

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Rainer Birringer

Akad. Mitarbeiter: Dr. rer. nat. Martin Straub

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>I</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>KURZZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>10</b>
<b>III</b>	<b>ABSTRACT.....</b>	<b>11</b>
<b>IV</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>12</b>
1.	Stand der Forschung und Herangehensweise .....	12
2.	Themenstellung .....	20
<b>V</b>	<b>APPARATIVES UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN .....</b>	<b>22</b>
1.	Apparatives.....	22
1.1	Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage.....	22
1.1.1	Ultrahochvakuum-Präparationskammer .....	22
1.1.2	Verdampfungsarten.....	24
1.1.2.1.	Thermische Verdampfung .....	24
1.1.2.2.	Laserablation.....	26
1.2	Einbau einer Schwingquarz-Mikrowaage.....	27
1.3	Probentransferwagen mit Substrathalter .....	28
1.4	Substratmaterial .....	30
1.5	Handschuhbox .....	31
1.6	Ablauf eines Bedampfungsexperiments .....	32
1.7	Aufbau eines Multi-Temperaturzonen-Substrathalters.....	35
2.	Charakterisierungsmethoden .....	37
2.1	Röntgenpulverbeugung (XRPD).....	37
2.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	40
2.3	Ramanspektroskopie.....	41
2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	43
2.5	Elementanalyse.....	44
2.5.1	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).....	44

## INHALTSVERZEICHNIS

2.5.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	45
2.5.3	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES).....	46
2.6	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/ESCA).....	46
2.7	Leitfähigkeitsmessung.....	48
<b>VI</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>51</b>
1.	Untersuchungen an Lithiumchlorid.....	51
1.1	Einführung.....	51
1.2	Probenpräparation.....	52
1.2.1	Substratauswahl.....	53
1.3	Ergebnisse .....	56
1.3.1	Röntgenpulveruntersuchungen .....	57
1.3.2	Strukturbestimmung .....	61
1.3.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung.....	64
1.3.4	Abscheidungen mittels Laserablation .....	64
1.4	Diskussion.....	65
2.	Untersuchungen an Erdalkalimetalldifluoriden .....	70
2.1	Magnesiumdifluorid .....	70
2.1.1	Einführung.....	70
2.1.2	Probenpräparation.....	71
2.1.3	Substratauswahl.....	72
2.1.4	Ergebnisse .....	76
2.1.4.1.	Röntgenpulveruntersuchungen.....	77
2.1.4.2.	Strukturbestimmung .....	83
2.1.4.3.	Abscheidungen mittels Laserablation .....	86
2.1.4.4.	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/ESCA) .....	86
2.1.4.5.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	88
2.1.4.6.	Ramanspektroskopie.....	92

## INHALTSVERZEICHNIS

2.1.4.7.	Leitfähigkeitsmessung .....	98
2.1.5	Diskussion.....	98
2.2	Calcium-, Strontium- und Bariumdifluorid .....	103
2.2.1	Einführung.....	103
2.2.2	Probenpräparation.....	104
2.2.3	Ergebnisse .....	105
2.2.3.1.	Röntgenpulveruntersuchungen an Calciumdifluorid.....	107
2.2.3.2.	Röntgenpulveruntersuchungen an Strontiumdifluorid .....	110
2.2.3.3.	Röntgenpulveruntersuchungen an Bariumfluorid .....	113
2.2.3.4.	Transmissionselektronenmikroskopie an Calciumdifluorid .....	117
2.2.3.5.	Transmissionselektronenmikroskopie an Strontiumdifluorid.....	121
2.2.3.6.	Transmissionselektronenmikroskopie an Bariumdifluorid .....	124
2.2.3.7.	Ramanspektroskopie an Bariumdifluorid .....	127
2.2.3.8.	Abscheidungen mittels Laserablation .....	128
2.2.4	Diskussion.....	130
2.3	Untersuchungen an quasi-binären Erdalkalimetalldifluoridsystemen .....	135
2.3.1	Einführung.....	135
2.3.2	Probenpräparation.....	137
2.3.3	Ergebnisse .....	138
2.3.3.1.	Röntgenpulveruntersuchungen am System $MgF_2/CaF_2$ .....	139
2.3.3.2.	Röntgenpulveruntersuchungen am System $MgF_2/BaF_2$ .....	141
2.3.3.3.	Röntgenpulveruntersuchungen am System $SrF_2/BaF_2$ .....	143
2.3.3.4.	Röntgenpulveruntersuchungen am System $CaF_2/BaF_2$ .....	144
2.3.3.5.	Transmissionselektronenmikroskopie am System $CaF_2/BaF_2$ .....	147
2.3.3.6.	Ramanspektroskopie.....	150
2.3.4	Diskussion.....	152
3.	Untersuchungen an Indiumchloriden.....	156
3.1	Indiumtrichlorid.....	156

## INHALTSVERZEICHNIS

3.1.1	Einführung.....	156
3.1.2	Probenpräparation.....	157
3.1.3	Ergebnisse .....	158
3.1.3.1.	Röntgenpulveruntersuchungen.....	158
3.1.3.2.	Ramanspektroskopie.....	162
3.1.3.3.	Abscheidungen mittels Laserablation .....	163
3.1.4	Diskussion.....	163
3.2	Indiummonochlorid .....	165
3.2.1	Einführung.....	165
3.2.2	Probenpräparation.....	166
3.2.3	Ergebnisse .....	167
3.2.3.1.	Röntgenpulveruntersuchungen.....	167
3.2.4	Diskussion.....	176
<b>VII</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>179</b>
<b>VIII</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>185</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>186</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>193</b>
	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>194</b>
	<b>PUBLIKATIONEN.....</b>	<b>195</b>
	<b>EIDESSTÄTTLICHE VERSICHERUNG .....</b>	<b>196</b>

## I Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent	EELS	Elektronen-Energieverlustspektroskopie ( <i>electron energy loss spectroscopy</i> )
°	Grad	EFZ	Effusionszelle
°C	Grad Celsius	F	Freie Energie
μ	Schermodul	f	Frequenz
μm	Mikrometer	FWHM	Halbwertsbreite ( <i>full width at half maximum</i> )
A	Fläche	g	Gramm
A	Ampere	h	Stunde
Å	Ångström	h	Plancksches Wirkungsquantum
ABD	Atomstrahlabscheidung ( <i>atomic beam deposition</i> )	hcp	hexagonal dichte Packung ( <i>hexagonal closed packing</i> )
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil ( <i>charge coupled device</i> )	HR	hoch aufgelöst ( <i>high resolution</i> )
CF	ConFlat	HT	Hochtemperatur
cm	Zentimeter	I	Strom
d	Netzebenenabstand	ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas ( <i>inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy</i> )
d.h.	das heißt	K	Kelvin
E	Energie	keV	Kiloelektronenvolt
ED	Elektronendiffraktometrie	kHz	Kilohertz
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )	kV	Kilovolt

I ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

KZ	Koordinationszahl	Q	Energiebarriere
l	Länge	QCM	Schwingquarzmikrowaage ( <i>quartz crystal microbalance</i> )
L	Kristallitgröße	r	Radius
LHe	flüssiges Helium ( <i>liquid helium</i> )	R	Gaskonstante
LN <sub>2</sub>	flüssiger Stickstoff ( <i>liquid nitrogen</i> )	R	Widerstand
LT	Tiefemperatur ( <i>low temperature</i> )	R <sub>a</sub>	Mittenrauwert
m	Masse	R <sub>Bragg</sub>	Bragg-R-Wert (Güte der Verfeinerung)
mbar	Millibar	RDF	reduzierte Verteilungsdichtefunktion ( <i>reduced density function</i> )
min	Minute	REM	Rasterelektronenmikroskop
mm	Millimeter	R <sub>p</sub>	Profil-R-Wert (Güte der Verfeinerung)
mol	Mol	RT	Raumtemperatur
mW	Milliwatt	R <sub>wp</sub>	gewichteter Profil-R-Wert (Güte der Verfeinerung)
N	Newton	s	Sekunde
nm	Nanometer	T	Temperatur
nS	Grundzustand	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
P	Druck	U	Spannung
p	Dampfdruck	UHV	Ultrahochvakuum
pm	Pikometer	V	Volumen
ppm	<i>parts per million</i>	v.a.	vor allem
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung ( <i>physical vapour deposition</i> )	W	Watt

I ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )	$\nu$	Frequenz
XRPD	Röntgenpulverbeugung ( <i>X-ray powder diffraction</i> )	$\rho$	Dichte
Z	Anzahl Formeleinheiten	$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit
$\Delta G$	Freie Energie	$\Phi$	Austrittsarbeit
$\theta$	Winkel	$\Omega$	Ohm

## II Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Feststoffen im Rahmen des Konzeptes der rationalen Syntheseplanung. Ziel ist die experimentelle Verifikation theoretisch vorhergesagter Strukturkandidaten. Dazu gehört die Untersuchung von Keimbildung, Kristallisation und Phasenumwandlungen der Verbindungen, die mittels Aufdampfen als dünne Schichten auf stark gekühlten Substraten hergestellt werden. Die experimentellen Möglichkeiten wurden durch ein *in situ*-Schichtdickenmesssystem sowie einen Multitemperaturzonen-Substrathalter weiterentwickelt, der es erlaubte, Versuche gleichzeitig bei verschiedenen Substrattemperaturen und sonst exakt gleichen Bedingungen durchzuführen. Für LiCl wurde eine neue Modifikation vom Wurtzit-Typ gefunden. Die Strukturbildung erfolgt durch Keimbildung und -wachstum. Dagegen wurden für MgF<sub>2</sub> displazive Ordnungs-Übergänge aus dem amorphen Zustand über eine neue Modifikation im CaCl<sub>2</sub>-Typ zum stabilen Rutilpolymorph beobachtet. Für SrF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> ergaben sich Hinweise auf eine neue Modifikation (PbCl<sub>2</sub>-Typ). MgF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> zeigten als Mischung verzögerte Kristallisation. SrF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> bildete Mischkristalle ebenso wie CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>, wobei eine Phasentrennung umgangen wurde. InCl konnte bei tiefer Substrattemperatur in der HT-Modifikation hergestellt werden. Diese Ergebnisse bestätigen das Potential der Tieftemperaturabscheidung zur Synthese amorpher und metastabiler Materialien und der Aufklärung ihrer Nahordnung und Strukturbildung.

### III Abstract

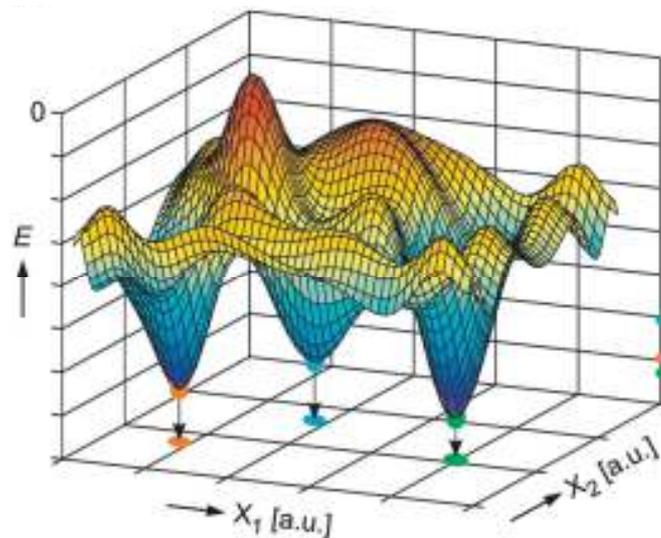
This work deals with the synthesis of material systems, according to the concept of rational synthesis planning. Main goal is the experimental verification of theoretically predicted structural candidates. This includes the investigation of nucleation, crystallization and phase transformations of the produced compounds. The materials were deposited as thin films by vapour deposition on heavily cooled substrates. In order to improve experimental conditions, an *in situ* thickness measurement system was built and a multi-zone temperature substrate holder was constructed and fabricated. It allows carrying out experiments at different substrate temperatures with otherwise identical conditions. A wurtzite type new polymorph was found for LiCl. The structure is formed by nucleation and growth. For MgF<sub>2</sub> displacive order-transitions from the amorphous state over a new modification in the CaCl<sub>2</sub>-type to the stable rutile polymorph were observed. For SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub>, there was an indication for a new modification (PbCl<sub>2</sub>-type). MgF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> were formed as a mixture and showed delayed crystallization. SrF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> formed as a solid solution as well as CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>, where a phase separation has been circumvented. At low substrate temperatures InCl was synthesized in the HT-modification. These results confirm the potential of the low-temperature deposition technique to synthesize amorphous and metastable materials and elucidate their short-range order and structure formation.

## IV Einleitung

### 1. Stand der Forschung und Herangehensweise

Das Ziel der chemischen Materialforschung liegt in der Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen. Hierbei bildet die Suche nach neuen Polymorphen bekannter Feststoffe einen interessanten und herausfordernden Teilbereich. Will man ein chemisches System vollkommen hinsichtlich seiner möglichen Erscheinungsformen durchdringen, ist die Kenntnis aller möglichen Zustände im zugehörigen Konfigurationsraum unabdingbar. Eine rationale, systematische Synthesepfung, also die Vorhersage möglicher existenzfähiger Verbindungen und die Entwicklung eines entsprechenden Synthesewegs dahin, bildet dabei das Ziel der aktuellen Forschung in diesem Feld [1]. In der Molekülchemie, insbesondere der des Kohlenstoffs, sind entsprechende Konzepte schon weit fortgeschritten [2-6]. Verglichen dazu hat in der Festkörperforschung die Entwicklung einer rationalen Synthesepfung gerade erst begonnen. Hier ist es bisher noch nicht gelungen, durch eine systematische Vorgehensweise unbekannte Stoffe einer bestimmten Struktur und mit bestimmten Eigenschaften gezielt herzustellen. Es gibt lediglich empirische Regeln, die bei Vorliegen entsprechender Voraussetzungen helfen, Voraussagen über die zu erwartende Kristallstruktur zu treffen. Dazu zählt z.B. das Konzept der Radienquotienten zur Bestimmung der Kristallstrukturen von ionischen Festkörpern [7]. Hierbei werden die strukturbildenden Ionen als ideale Kugeln betrachtet und die sich bildenden Strukturen anhand geometrischer Überlegungen bestimmt. Strukturbestimmend ist dabei das Radienverhältnis von Kation und Anion. Ist das Verhältnis größer als 0,73, liegen also relativ große Kationen im Verhältnis zu den Anionen vor, können acht Anionen würfelförmig um ein Kation angeordnet werden (Koordinationszahl  $KZ$  8). Der zugehörige Strukturtyp ist der CsCl-Typ. Bei kleineren Radienverhältnissen ( $0,41 < r_{Kation}/r_{Anion} < 0,73$ ) passen sechs Anionen um das Kation ( $KZ$  6), was einem Oktaeder von Anionen um das Kation entspricht. Es resultiert der Kochsalz-Typ. Sind die Kationen sehr klein ( $r_{Kation}/r_{Anion} < 0,41$ ), ergibt sich ein Tetraeder von Anionen um das Kation ( $KZ$  4) und der Zinkblende-Typ liegt vor [7]. Allerdings ist es nicht möglich, allein mit empirischen Regeln Strukturen einer hypothetischen Verbindung abzuleiten [1]. Einen Ansatz für einen allgemeingültigen Zugang bildet die Untersuchung der Hyperfläche der potentiellen Energie, der

Energielandschaft, eines bestimmten chemischen Systems ohne jegliche Vorfestlegungen (*ab initio*). Jede mögliche stabile Konfiguration wird in der Energielandschaft als Minimum der Hyperfläche repräsentiert (Abbildung 1). Lokale Minima beschreiben metastabile Zustände und das absolute Minimum den thermodynamisch stabilen Zustand. Die Umgebung eines Minimums, die Barrierenstruktur, beschreibt die Stabilität dieses Zustands und mögliche Syntheserouten dorthin. Die einen Zustand umgebenden energetischen Barrieren verhindern den Zerfall der Verbindung und die Umwandlung in einen anderen Zustand. Die direkte quantenphysikalische Bestimmung der Energielandschaft durch Lösung der Schrödinger-Gleichung ist mit einem sehr großen Aufwand an Computerressourcen verbunden.



**Abbildung 1: Potenzielle Energie über schematischem Konfigurationsraum einer hypothetischen Substanz mit fiktiven Koordinaten ( $X_1$ ,  $X_2$ ) für drei feste (metastabile bzw. stabile) Modifikationen [1].**

Es wird eine Reihe von Näherungen verwendet, um die Energieberechnung zu vereinfachen, und man bedient sich einer stufenweisen Herangehensweise. Im ersten Schritt, der globalen Suche, werden auf dieser vereinfachten Energielandschaft lokale Minima, also mögliche Strukturkandidaten, nur identifiziert, aber nicht genau bestimmt. Die möglichen Konfigurationen werden durchlaufen, ausgehend von einer zufälligen Anfangskonfiguration der Atome in einer Simulationszelle, und Strukturkandidaten anhand ihrer thermodynamischen und kinetischen Stabilität identifiziert. Um die Energielandschaft eines Systems möglichst genau zu erkunden, sind viele Durchläufe des beschriebenen Vorgehens notwendig. Die ausgewählten Strukturkandidaten werden anschließend detailliert in einer lokalen Optimierung

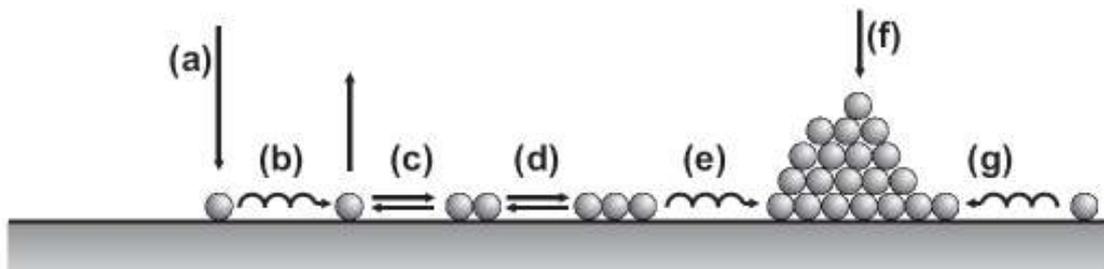
genauer hinsichtlich ihrer Energie und Stabilität untersucht. Im Ergebnis können Aussagen über bekannte und mögliche neue Strukturkandidaten und ihre energetischen Eigenschaften und Umwandlungsrouten getroffen werden. Entsprechende Erkundungen der Energielandschaft wurden unter anderem für Alkali- [8] und Erdalkalimetallhalogenide [9] durchgeführt. Hierbei wurden neben den bereits experimentell beobachteten Strukturen mögliche neue Polymorphe identifiziert. Anhand der Eigenschaften einiger gefundener lokaler Minima der Energiehyperfläche hinsichtlich ihrer Energie und Barrierenstruktur stellt sich die Synthese dieser metastabilen Modifikationen als vielversprechendes Ziel der experimentellen Arbeit dar. Dazu gehören z.B. die Wurtzit- und Zinkblendestruktur für Lithiumhalogenide oder die Anatas-,  $\text{CdI}_2$  und  $\text{CaCl}_2$ -Struktur für Magnesiumdifluorid. Hiermit sind einige Synthesziele definiert, und es kann zur Entwicklung eines durchführbaren Syntheseweges übergegangen werden. Die experimentelle Erkundung der Energielandschaft muss nun zwei Hauptbedingungen erfüllen, die als qualitative Erkenntnisse in der Festkörperchemie aus Modellsystemen gewonnen werden konnten [10-15]. Diese sind die „Erhöhung der Beweglichkeit im festen Aggregatzustand“ und die „Erzielung einer möglichst guten Durchmischung der Edukte“ [1]. Dazu wird der Ansatz verfolgt, eine makroskopische Durchmischung der Edukte mit anschließend notwendiger hoher thermischer Aktivierung zur Herstellung der Beweglichkeit vollständig zu umgehen. Da die Elementarprozesse der Diffusion im Festkörper, die lokalen Platzwechsel, nicht maßgeblich beeinflussbar sind, liegt der Ansatz in der Reduzierung der Transportlängen auf atomare Distanzen. Durch die Herstellung eines atomar dispergierten Eduktgemenges mit derselben Zusammensetzung wie das angestrebte Syntheseprodukt [16-17], werden gleichzeitig die Transportlängen reduziert und höhere Konzentrationsgradienten vermieden, die wiederum durch thermische Aktivierung verringert werden müssten. Weiterhin ist es unabdingbar, metastabile Zustände detektieren zu können. Da ein System immer das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen anstrebt, muss der Reaktions- und Umwandlungsvorgang dorthin beobachtbar sein, also in messbaren zeitlichen Größenordnungen liegen. Dies bedeutet den Einsatz von Beobachtungssonden mit entsprechender Zeitauflösung [18-19].

Die experimentelle Realisierung geschieht durch ein Aufdampfverfahren, das in einer Ultrahochvakuum-Präparationskammer durchgeführt wird. Das zu untersuchende

Material wird in die Gasphase überführt und auf einem Substrat abgeschieden. Die Verdampfungsart ist hierbei im Rahmen der technischen Möglichkeiten und der Anforderungen des zu verdampfenden Materials auszuwählen. Als Quellen können widerstandsbeheizte Tiegel oder Effusionszellen, Elektronenstrahlverdampfer, eine Mikrowellen-Plasmaquelle für die Spaltung und Aktivierung der eingesetzten Gase und auch die Verdampfung mittels Laserablation verwendet werden. Weiterhin ist die Einstellung der Substrattemperatur durch Kühlung mittels flüssigen Stickstoffs oder Heliums und Aufheizen durch widerstandsgeheizte Substrathalter ein entscheidender Parameter der Synthese. Auch die Wahl des Substratmaterials mit seiner Oberflächenbeschaffenheit bietet weitere Einflussmöglichkeiten auf die Strukturbildung. Durch die Überführung der Proben im Vakuum und unter Kontrolle der Substrattemperatur in einem speziellen Transfersystem ist praktisch eine *in situ*-Charakterisierung der Proben möglich. Mit dieser Methode, die als Tieftemperatur-Atomstrahl-Abscheidung (LT-ABD, *low temperature atomic beam deposition*) bekannt ist, wurden bereits erfolgreiche Fallstudien durchgeführt. Hierzu zählen z.B. die Ergebnisse an AgO, Na<sub>3</sub>N und LiBr. Im ersten Fall konnte kristallines AgO hergestellt werden [16], das sonst nur durch Synthese aus der Lösung zugänglich ist. Die lange gesuchte Verbindung Na<sub>3</sub>N [17] konnte im vorhergesagten anti-ReO<sub>3</sub>-Typ synthetisiert werden. Auch die vorhergesagte und erstmals gefundene Wurtzitmodifikation von LiBr konnte durch diese Methode erhalten werden [20-21]. Die beschriebene Beschichtungstechnologie, die LT-ABD-Methode, kann in die Kategorie der PVD- (*physical vapour deposition*) [22-23] und der *layer-by-layer*-Depositionsmethoden [24] eingeordnet werden. Hierbei sind neuartige Schichtstrukturen unter besonderer Beachtung und Steuerung der Keimbildung und des Keimwachstums synthetisiert worden. Nach der Ostwaldschen bzw. Vollmerschen Regel kristallisiert bei hohen Übersättigungen zunächst die Modifikation mit der geringsten Dichte [25]. Ein Einfluss auf die Keimbildung ist möglich durch Kontrolle der Temperatur, des Drucks und der Übersättigung.

Zur grundlegenden Beschreibung der Ober- und Grenzflächenprozesse, die zu Änderungen des Phasenzustandes bzw. zu Kristallisationsvorgängen [26] führen, ist die Thermodynamik in Zusammenspiel mit der Kinetik der Oberflächenvorgänge zu betrachten. Durch die gewählten Abscheideparameter und den Versuchsaufbau der LT-ABD-Methode spielen sich die Kristallisationsvorgänge nicht im thermodynami-

schen Gleichgewicht ab. Die thermodynamische Betrachtungsweise des Schichtwachstums durch Dampfphasenabscheidung muss dabei die ablaufenden Prozesse außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts sowie die Nukleationsvorgänge im atomaren Bereich betrachten. Es ergeben sich mehrere Einzelprozesse auf der Substratoberfläche (Abbildung 2). Hierzu zählen die Adsorption, bei der die Spezies aus der Gasphase am Substrat durch Energieabgabe an das Substratgitter anhaftet und der entgegengesetzte Prozess der Desorption, bei dem die Spezies die Substratoberfläche wieder verlässt. Auf der Substratoberfläche können adsorbierte Spezies diffundieren, wenn sie thermalisiert und an die Oberfläche gebunden sind (Diffusion thermalisierter adsorbierter Spezies).



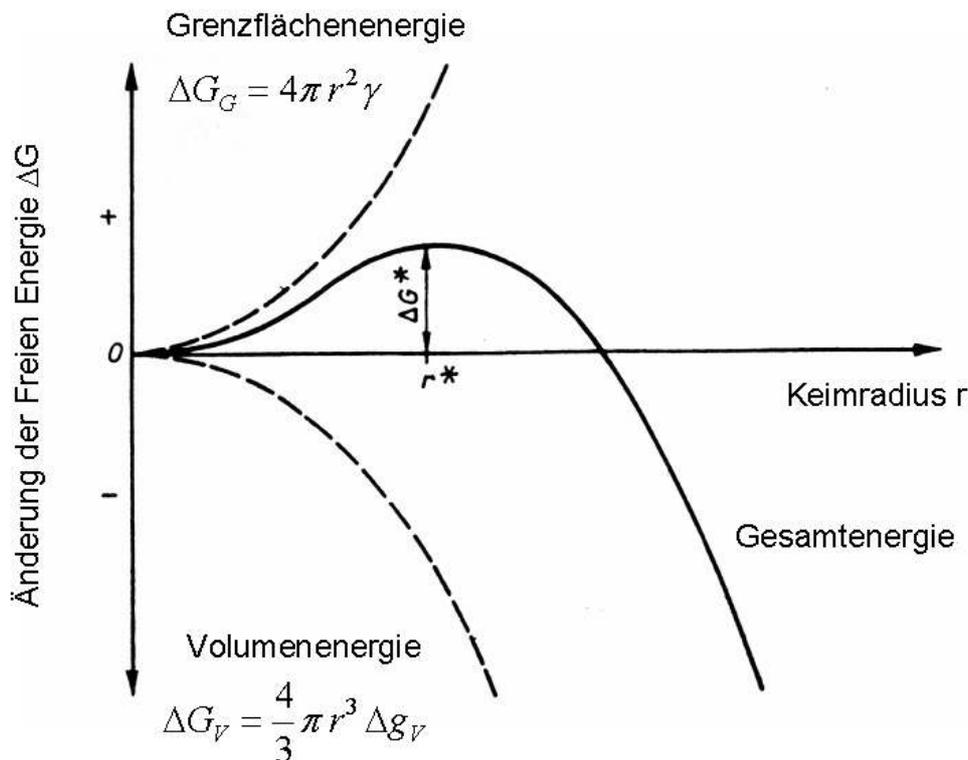
**Abbildung 2: Schematische Darstellung der Prozesse zur Nukleation und Keimbildung, (a) Adsorption, (b) Oberflächendiffusion nach Thermalisierung und Desorption, (c) Bildung von unterkritischen Keimen, (d) Bildung von kritischen Keimen, (e) Ostwald-Reifung, (f) Adsorption auf Keimen und (g) Keimwachstum.**

Die Oberflächenbeweglichkeit ist dabei von der Substrattemperatur, der eingetragenen (kinetischen) Energie der auftreffenden Atome und den Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Spezies abhängig. Ein Maß für die Beweglichkeit ist der Diffusionskoeffizient. Die Diffusion wird als Abfolge von Sprüngen betrachtet. Zur Durchführung jedes Sprunges wird die Überwindung der Energiebarriere  $Q$  durch die Zuführung einer Aktivierungsenergie benötigt, was bei höherer Temperatur  $T$  leichter möglich ist als bei niedriger. Die Wahrscheinlichkeit für einen erfolgreichen Sprung wird durch einen Exponentialausdruck beschrieben. Der Diffusionskoeffizient für Oberflächendiffusion ist in Gleichung (1) mit dem Parameter  $D_0$ , der zur Sprungfrequenz proportional ist, und der Gaskonstanten  $R$  gegeben

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right). \quad (1)$$

Dieser Prozess nimmt entscheidenden Einfluss auf die Keimbildung und

das -wachstum, da (zunächst unterkritische) Keime durch Oberflächenmigration kondensieren und durch weitere Anlagerung bis zur kritischen Keimgröße wachsen können. Die Freie Energie der Keime setzt sich als Summe eines Volumen- und eines Oberflächenanteils zusammen (in Abbildung 3 unter Annahme kugelförmiger Keime dargestellt). Durch die Keimbildung wird der Volumenanteil frei, wohingegen der Oberflächenanteil überwunden werden muss. Dadurch ergibt sich ein kritischer Keimradius, ab dem das Keimwachstum energetisch günstiger als der Zerfall ist.



**Abbildung 3: Grafische Darstellung der Energiebilanz der Freien Energie  $\Delta G$  der Keimbildung für kugelförmige Keime in Abhängigkeit des Keimradius  $r$ .**

Unterkritische Keime sind thermodynamisch nicht stabil. Sie können wieder zerfallen und sich durch Desorption und Diffusion auflösen. Die überkritischen Keime sind thermodynamisch stabil und können durch Anlagerung aus der Oberflächenbewegung sowie durch direkte Adsorption aus der Gasphase wachsen. Die kritische Keimgröße bzw. der kritische Keimradius ist durch Übersättigung und die Substrattemperatur beeinflussbar. Durch die Erhöhung der Konzentration der adsorbierten Spezies und durch Verringerung der Substrattemperatur verringert sich die kritische Keimgröße. Damit ergeben sich die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Strukturbildung, nämlich die Substrattemperatur und die Übersättigung. Die

Substrattemperatur wird direkt durch Kühlung und Heizung kontrolliert und die Übersättigung durch die Anzahl der auftreffenden Atome und den Restgasdruck im Ultrahochvakuum (UHV) der Präparationskammer beeinflusst. Durch die Kontrolle der Verdampfungs menge über den Dampfdruck des Verdampfungsgutes kann die Abscheiderate eingestellt werden. Neben diesen Faktoren stellt die Wahl des Substrats ein weiteres Steuerungselement dar. Durch die Vorlage einer bestimmten Oberfläche mit den Strukturmerkmalen der Zielstruktur (wie Gitterparameter, Symmetrie, atomare Abstände) kann untersucht werden, inwiefern eine substratinduzierte Keimbildung möglich ist. Der Einfluss des Substrates wurde besonders in Zusammenhang mit den epitaktischen Schichtherstellungsverfahren untersucht. Beispiele hierfür sind die Stoffsysteme Si/Ge [27], GaAs [28], SiC [29], GaN [30] und verschiedene Metalloxide ( $\text{TiO}_2$  [31], ZnO [32],  $\text{SnO}_2$  [33]). Der Abscheideprozess erfolgte dabei bei erhöhter Substrattemperatur, um die Gitteranpassung zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht zu gewährleisten. Weitere Einflussfaktoren sind Grenzflächeneigenschaften, die kritische Schichtdicke und die Stapelfolge der aufgedampften Schicht. Auch metastabile Verbindungen konnten synthetisiert werden [34-35]. Durch den Einfluss des Substrats konnte z.B. Titandioxid auf  $\text{SrTiO}_3$ - und  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten in der Anatasmodifikation bei Substrattemperaturen von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden [36-37]. Eine Erklärung hierfür liegt in der Differenz der Gitterkonstanten zwischen Substrat und aufgedampfter Schicht. Für den Fall von Anatas liegt er bei unter 3 %, für den stabilen Rutil-Typ bei 20 %. Umgekehrt konnte bei Verwendung von Saphirsubstraten der stabile Rutil-Typ erhalten werden [38]. Die strukturlenkenden Prozesse selbst sind jedoch nicht völlig aufgeklärt, da die Untersuchung der abgeschiedenen Proben, z.B. durch Beugungsmethoden oder Mikroskopie nach der Strukturbildung, keinen Aufschluss über diese gibt. Hierzu müssen die ersten Schritte der Kristallisation zeitlich aufgelöst *in situ* auf atomaren Längenskalen untersucht werden. Die typischen epitaktischen Verfahren werden in der Regel bei Substrattemperaturen von einigen hundert Grad Celsius durchgeführt, wodurch das Material sofort während des Abscheideprozesses kristallisiert. Dagegen ist es mit der LT-ABD-Methode möglich, ein statistisch verteiltes Gemenge der Ausgangssubstanz auf dem Substrat zu erzeugen, das anschließend temperaturlaufgelöst untersucht und kristallisiert werden kann [16]. Schichten amorpher ionischer Festkörper und ihre Kristallisation sind bisher noch nicht ausführlich untersucht

worden. Hierbei stellt die Substanzklasse der Erdalkalimetallhalogenide interessante Modellsysteme dar. Bisherige Untersuchungen beschäftigten sich mit der Leitfähigkeit von kristallinen  $\text{BaF}_2$ - bzw.  $\text{CaF}_2$ - $\text{BaF}_2$ -Schichten auf Saphirsubstraten [39-40] und dem Aufbringen weniger Atomlagen von  $\text{MgF}_2$ - $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{SrF}_2$  auf verschiedenen Substraten [41-43].

Die Charakterisierung des Gesamtprozesses beginnt mit der Untersuchung der Gasphase während der Abscheidung. Diese kann zum einen durch Massenspektroskopie gewährleistet werden [44], zum anderen durch die Untersuchung der isolierten Bestandteile der Gasphase in einer Inertgasmatrix mit spektroskopischen Methoden durchgeführt werden, wie z.B. Infrarot- und Ramanspektroskopie an Magnesiumhalogeniden [45]. Die Charakterisierung der abgeschiedenen Proben muss *in situ* zur Vermeidung äußerer Einflüsse und zeitnah nach ihrer Herstellung zur kompletten Aufklärung der Anfangsschritte erfolgen. Insbesondere die Aufklärung der Strukturbildung bedarf einer zeit- und temperaturlösten Untersuchung durch den Einsatz verschiedener, komplementärer Sonden. Die Bildung von kurz- und langreichweitiger Ordnung beim Übergang von amorphen zu kristallinen Zuständen ist hierbei von besonderem Interesse. Die Untersuchung der Kristallinität und die Aufklärung der Struktur der sich bildenden Phasen kann durch die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) und die Auswertung der dabei erhaltenen Daten (Rietveldverfeinerung) vorgenommen werden. Zur weiteren Untersuchung röntgenamorpher Proben hinsichtlich ihrer kurzreichweitigen Ordnung und ihrer ordnungsbildenden Prozesse zu einem kristallinen Zustand ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von Bedeutung. Hierbei bieten hoch aufgelöste Aufnahmen (HRTEM) und die Elektronendiffraktometrie (ED) Einblicke im Nanometerbereich bis hin zur atomaren Größenordnung [46-50]. Jedoch sind bisher keine derartigen Untersuchungen an binären Halogeniden durchgeführt worden. Arbeiten an polykristallinen Systemen von  $\text{MgF}_2$  wurden im Hinblick auf Kornstrukturen und Textur durchgeführt [51], Röntgen- und Elektronenbeugungsstudien an Erdalkalimetallhalogenid-Abscheidungen [52] beschreiben ebenfalls das Endstadium der Kristallisation. Weiterhin sind das Auftreten von Strahlenschäden und die Zersetzung von Halogeniden im TEM bekannt [53], so dass bei der Untersuchung von amorphen Proben und ihrer Kristallisation von besonderer Strahlungssensitivität auszugehen ist. Somit stellt sich die *in situ*-Untersuchung der Umwandlungsprozesse als große Herausforderung

dar. Dies soll durch die orts- und zeitnahe Vernetzung von Probenpräparation und Analyse durch verschiedene Methoden erreicht werden.

## 2. Themenstellung

Der Kernbereich der Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese vorhergesagter Strukturen im Rahmen des Konzeptes der rationalen Syntheseplanung und mit der Untersuchung von Keimbildung und -wachstum der hergestellten Verbindungen. Hierzu werden verschiedene Stoffsysteme untersucht. Die Erkundung der Energielandschaft der Alkalimetallhalogenide hat zur Vorhersage vieler Modifikationen geführt, die neben den für diese Systeme bekannten Kochsalz- und CsCl-Typen existieren können [8]. Mit der LT-ABD-Methode wurden bereits  $\beta$ -LiI [54] und  $\beta$ -LiBr [20-21] in der hexagonalen Wurtzitstruktur synthetisiert, wodurch sich LiCl in einer neuen Modifikation als geeignetes Synthesziel darstellt. Ebenso wurde eine Reihe von möglichen neuen Polymorphen für Magnesium- und Calciumfluorid durch die globale Erkundung der Energielandschaft vorhergesagt [9]. Aufgrund dessen werden die Erdalkalimetallfluoride  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  und  $BaF_2$  und Kombinationen dieser Verbindungen untersucht. Es werden auch Versuche an Indiumchloridschichten durchgeführt. Für diese liegen entsprechende Vorhersagen nicht vor, aber es bieten sich die Möglichkeiten der Synthese alternativer Modifikationen und der Stabilisierung der HT-Modifikation von InCl bei tiefen Temperaturen, was auch bei  $AgNO_3$  [16] beobachtet wurde.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die ausgewählten Stoffsysteme mittels Aufdampfen auf gekühlten Substraten abgeschieden und anschließend zur Strukturbestimmung röntgenographisch untersucht. Das Verdampfen erfolgt hierbei zum einen thermisch in einem widerstandsgeheizten Tiegel, zum anderen durch Laserablation des Feststoffs mittels Femtosekunden-Festkörperlaser. Die dadurch atomar dispergierten Bestandteile schlagen sich auf dem Substrat nieder. Hierbei liegen die Schichtdicken im Bereich von einigen hundert Nanometern. Mit dieser Methode soll versucht werden, die Keimbildung zu steuern, die Kristallisation und Phasenumwandlungen zu untersuchen und auch nicht thermodynamisch stabile – metastabile – Modifikationen einer Verbindung zu erhalten. Neben den strukturellen Eigenschaften

sollen auch optische und elektrische Eigenschaften untersucht werden. Dazu gehören raman-spektroskopische Messungen und die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Im zweiten Themenbereich werden als apparative Erweiterungen der vorhandenen Bedampfungsanlage der Aufbau eines Schichtdickenmesssystems zur Kontrolle der Abscheiderate und die Konstruktion eines Substrathalters mit verschiedenen Temperaturzonen bearbeitet. Eine Kontrolle von Abscheiderate und Schichtdicke ist für die Auswertung der Messergebnisse hilfreich. Mögliche Fehlinterpretationen aufgrund unbekannter Schichtdicken werden vermieden. Mit der Realisierung eines Multitemperaturzonen-Substrathalters ist es möglich, das jeweilige Stoffsystem in einem Versuch bei verschiedenen Substrattemperaturen abzuscheiden. Dadurch werden gleichzeitig mehrere Versuche bei exakt gleichen Bedingungen durchgeführt.

## V Apparatives und Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die zur Probenpräparation und –handhabung benutzten Geräte und Apparaturen sowie die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

### 1. Apparatives

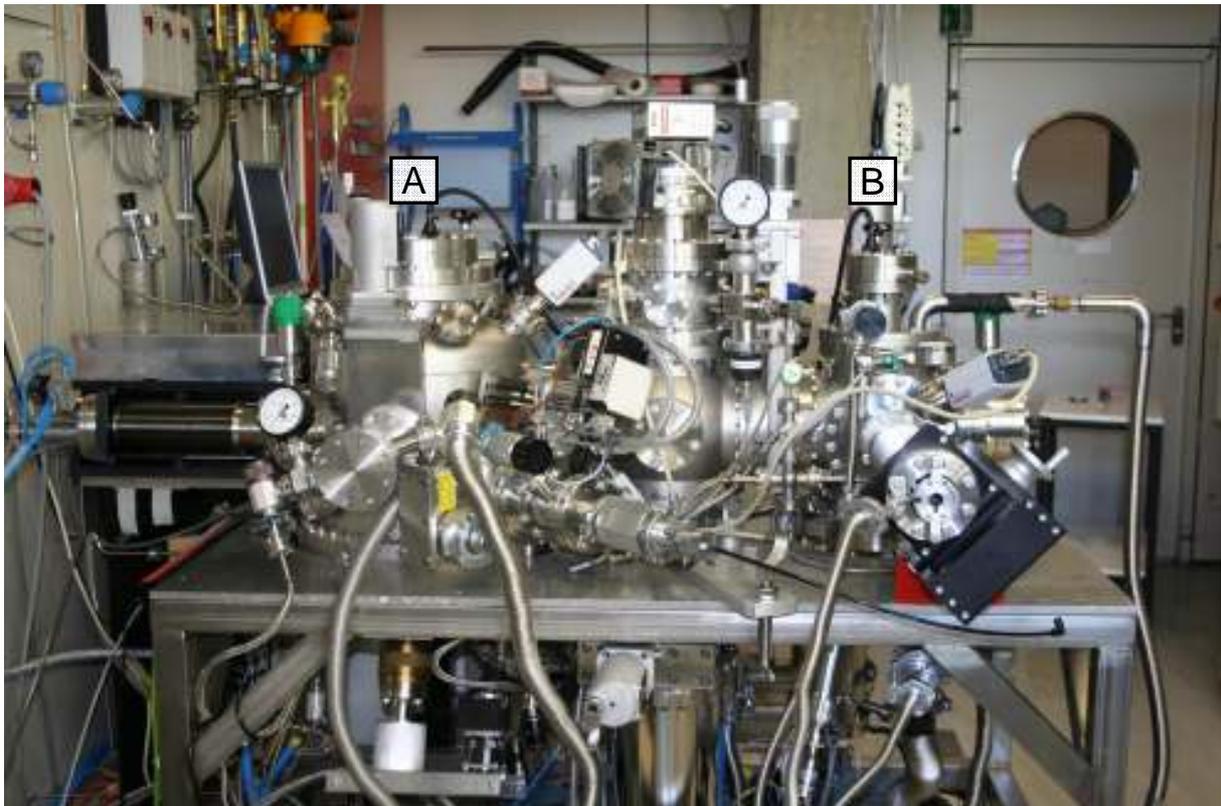
#### 1.1 Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage

Die Probenpräparation mit der Tieftemperatur-Atomstrahl-Abscheidung (LT-ABD) im Rahmen dieser Arbeit wurde in einer Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage durchgeführt. Diese besteht aus zwei Rezipienten, in denen verschiedene Quellen zur Verdampfung der Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen. Die Proben werden auf kühlbaren Substraten abgeschieden, unter Beibehaltung der Temperatur und im Vakuum transferiert sowie *in situ* charakterisiert.

##### 1.1.1 Ultrahochvakuum-Präparationskammer

Die Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage (siehe Abbildung 4) umfasst zwei Präparationskammern (Rezipienten) aus Edelstahl (Abbildung 5), eine Feinvakuumpumpe (Schneckenpumpe 15 M3/H, Fa. Normetex, Frankreich), eine Turbomolekular- (TV301 NAV, Fa. Varian, Italien) mit Vorvakuum- (Scrollpumpe SH-100, Fa. Varian, Italien) sowie eine Kryopumpe (CT8, Fa. CTI-Cryogenics, USA). Zur Kontrolle des Vakuums in jeder Kammer und des Vorvakuums der Turbomolekularpumpe und der Vorvakuum- (Scrollpumpe) werden Vakuummessröhren verwendet (Thermovac TTR90; Ionivac ITR90, Fa. Leybold Vacuum, Köln). Der Basisdruck der UHV-Kammer beträgt  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Zur weiteren Verbesserung des Drucks und zur Abführung der Strahlungswärme der Verdampfungsquelle während eines Experiments steht ein Kühlschild zur Verfügung, das mit flüssigem Stickstoff oder Helium betrieben und durch einen Manipulator (DN 63, Fa. MDC, Hayward, USA) positioniert wird. Die Bedampfung erfolgt hierbei durch eine Öffnung und liefert somit einen definierten Probenfleck (Durchmesser: 1 bzw. 2 cm). Die Konzentration der Restgase in der Kammer wird durch Massenspektrometer (Prisma Plus QME 220, Fa. Pfeiffer

Vacuum GmbH, Asslar bzw. C-100M, Fa. Leybold–Inficon, Köln) erfasst und aufgezeichnet. Während Wartungsarbeiten und des Einfüllens des Verdampfungsgutes wird die jeweilige Kammer mit Schutzgas (Argon, Reinheit 5.0) geflutet. Während des Versuchs wird das zu bedampfende Substrat über einer Öffnung in Position gebracht. Das Substrat (übliches Maß:  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ ) ist hierbei auf einem Kupferhalter befestigt, der mit flüssigem Stickstoff oder Helium und einem Heizer auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann, womit die Substrattemperatur während der Abscheidung kontrolliert wird.



**Abbildung 4: Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage, A: Kammer zur Verdampfung aus Stenantiegel und durch Laserablation; B: Kammer zur Verdampfung aus EFZ.**

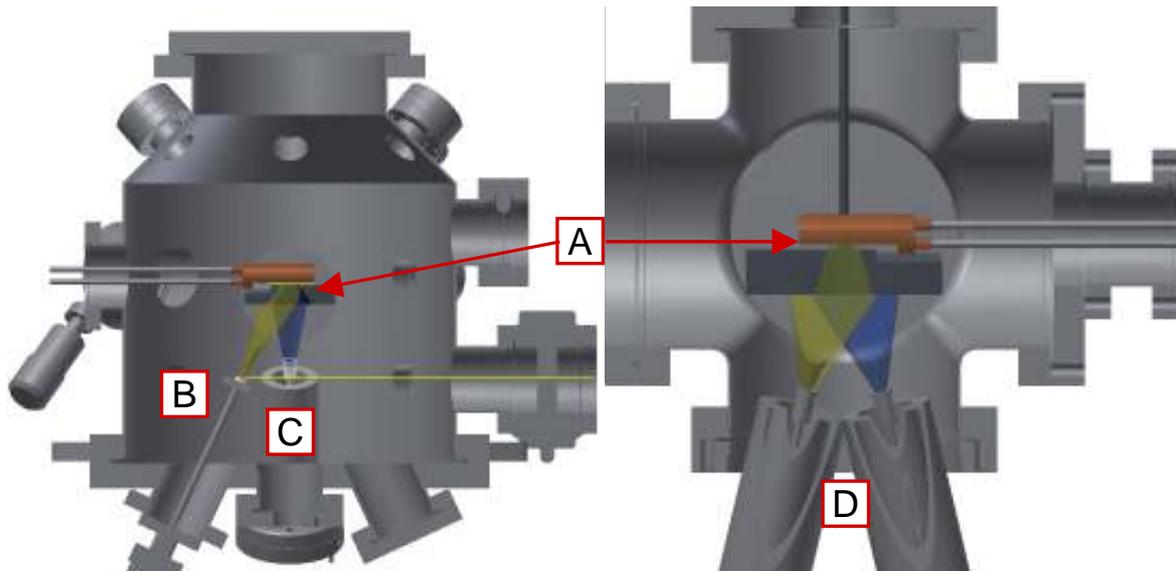


Abbildung 5: Schematische Zeichnung der UHV-Präparationskammern mit Substrathalter (A); links: Kammer zur Verdampfung durch Laserablation (B) und aus Stenantiegel (C); rechts: Kammer zur Verdampfung aus EFZ (D).

### 1.1.2 Verdampfungsarten

Zur thermischen Verdampfung wurden ein Stenantiegel und Effusionszellen verwendet, außerdem wurden Versuche zur Verdampfung mittels Laserablation durchgeführt.

#### 1.1.2.1. Thermische Verdampfung

Um die Verbindungen im Inneren der Kammer in die Gasphase zu überführen, wird die Temperatur der Ausgangssubstanz durch eine Widerstandsheizung erhöht. Durch die Temperaturerhöhung steigt der Dampfdruck des Verdampfungsgutes. Er kann nach Gleichung (2), die aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung hervorgeht, berechnet werden [55]. Dabei ist  $p$  der Dampfdruck in mbar,  $T$  die Temperatur in K und  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sind Konstanten, die aus Messungen empirisch ermittelt wurden

$$\log p = -\frac{A}{T} + B + C \cdot \log T . \quad (2)$$

Der Verdampfertiegel aus Stenan (59 %  $\text{SiO}_2$ , 35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,9 % - 1,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bis zu 0,25 %  $\text{CaO}$ , bis zu 0,3 %  $\text{MgO}$ , bis zu 3 %  $\text{TiO}$ , Hoechst CeramTec AG) wird durch eine Molybdändrahtwicklung geheizt (Abbildung 6), die über ein Netzteil

(SM 30-100D, Fa. Delta Elekrika, Baden-Baden) betrieben wird. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement (Typ K) gemessen und durch einen Eurothermregler (2416, Fa. Eurotherm GmbH, Limbach/Lahn) geregelt. Der Stenantiegel kann für Verdampfungstemperaturen bis 500 °C eingesetzt werden.



**Abbildung 6: Stenantiegel mit Molybdän-Drahtwicklung.**

Für die Verdampfung aus den Effusionszellen (EFZ) (MBE - Komponenten Eberl GmbH, Weil der Stadt) wird das Verdampfungsgut in einen Bornitrid- bzw. Graphittiegel eingefüllt und in die Zelle eingesetzt. Die Temperaturregelung erfolgt ebenfalls durch Eurothermregler (2416, Fa. Eurotherm GmbH, Limbach/Lahn) und die Stromzufuhr durch entsprechende Netzteile (ES030-10 und SM3545, Fa. Delta Elekrika, Baden-Baden). Neben der größeren Temperaturkonstanz ( $< 0,5$  °C) haben die Effusionszellen den Vorteil, dass sie über einen Shutter über der Tiegelöffnung verfügen, der es ermöglicht, die Verdampfung zeitlich genau festzulegen (Abbildung 7). Mit den EFZ sind je nach Bauart Temperaturen von 1300 bis 1800 °C erreichbar.



**Abbildung 7:** links: Bornitridtiegel; Mitte: Einfüllen des Verdampfungsgutes in der Handschuhbox; rechts: Effusionszelle (EFZ) mit geöffnetem Shutter.

#### 1.1.2.2. Laserablation

Für Versuche mittels Laserablation steht ein Femtosekunden-Festkörperlaser (femtoREGEN IC-375 – IC-1035-1000, Fa. High Q Laser Production GmbH, Österreich) zur Verfügung mit den Wellenlängen 516 und 1031 nm und einer durchschnittlichen maximalen Ausgangsleistung von 800 bzw. 1260 mW sowie einer Pulsrate von bis zu 1 kHz (Abbildung 8). Der Laserstrahl wird durch einen Scanner (hurrySCAN 25, Fa. Scanlab, Puchheim) und durch ein Fenster in die UHV-Kammer geleitet und trifft dort auf ein Target der aufzudampfenden Substanz. Das Target ist in einen drehbaren und höhenverstellbaren Halter eingesetzt (siehe Abbildung 5 links). Durch den Scanner wird der Laserstrahl auf dem Target geführt, so dass dieses gleichmäßig vom Laserstrahl getroffen wird. Der Verdampfungsprozess erfolgt über die Absorption der Energie des Laserstrahls durch das zu verdampfende Material. Ab einer ausreichenden hohen Energiemenge lösen sich Atome vom Target. Die Energieaufnahme hängt von den optischen Eigenschaften des Targetmaterials ab, was die Verwendung von optisch transparenten Materialien äußerst schwierig macht. Diese können durch Multiphotonen-Absorption verdampft werden [56]. Zur Ablation von Metallen wurde die Methode erfolgreich angewendet [57].

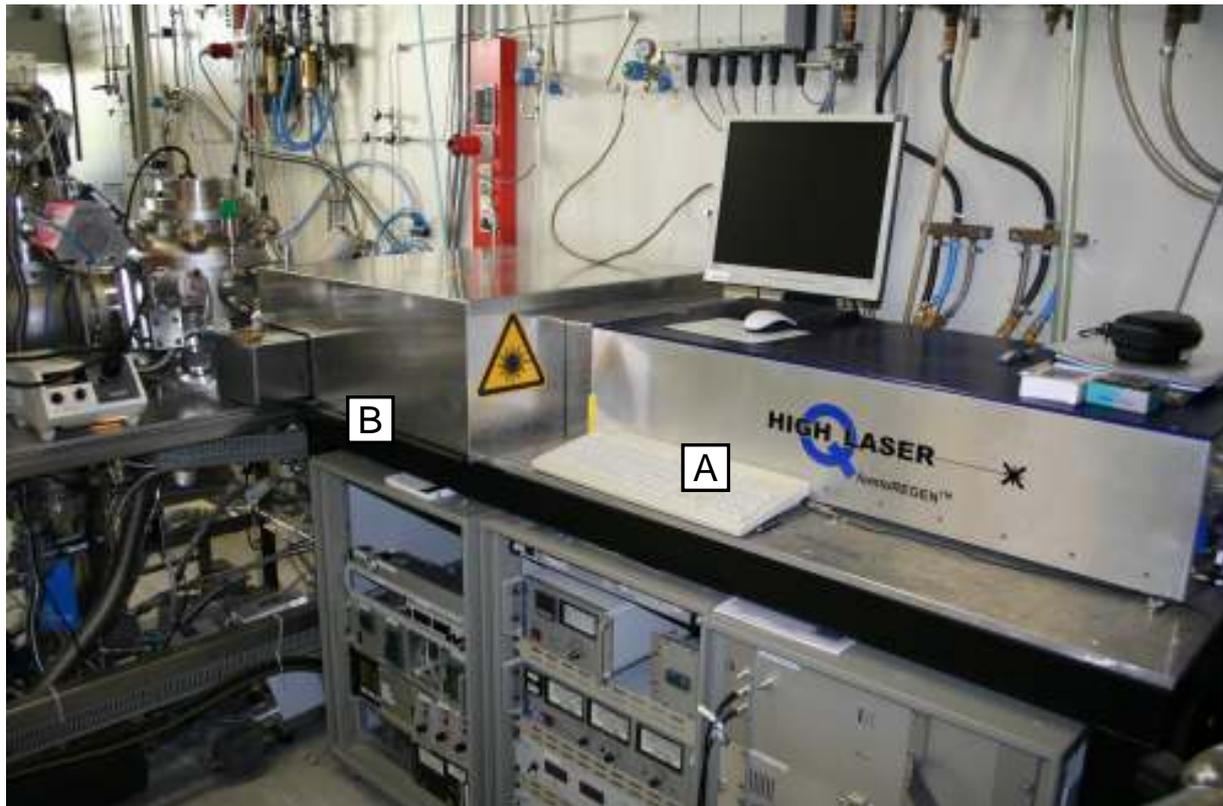


Abbildung 8: Lasersystem aus Femtosekunden-Festkörperlaser (A) und Scanner (B).

## 1.2 Einbau einer Schwingquarz-Mikrowaage

Zur Kontrolle der Abscheiderate wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Schichtdickenmesssystem in der UHV-Kammer installiert (Abbildung 9). Es handelt sich um eine Schwingquarzmikrowaage (Q-Pod QCM, Fa. Sigma Instruments, USA), die durch einen Vakuummanipulator einachsrig bewegt werden kann. Der Sensor wird an der gleichen Stelle wie das Substrat während der Bedampfungsexperimente positioniert und die Abscheiderate in Abhängigkeit des Dampfdrucks des Verdampfungsgutes (berechnet aus der Verdampfungstemperatur nach Gleichung (2) (S. 24)) gemessen.

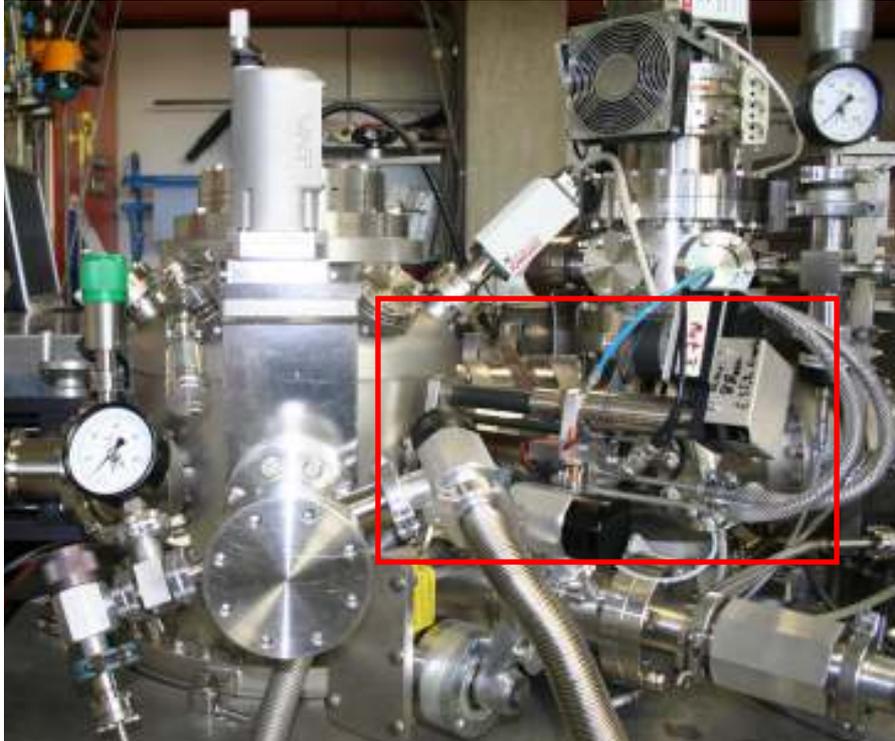


Abbildung 9: Bedampfungskammer mit Schwingquarzmikrowaage (rot umrandet).

Der Sensor basiert auf einem Schwingquarz. Durch die piezoelektrischen Eigenschaften von Quarz - der Beziehung zwischen elektrischer Spannung und mechanischer Verformung - wird dieser durch Anlegen einer elektrischen Spannung zur Schwingung in Eigenfrequenz  $f_0$  angeregt. Wird nun Material auf dem Schwingquarz abgeschieden, führt dies zu einer Frequenzänderung  $\Delta f$ , durch die die aufgebraute Masse  $\Delta m$  exakt bestimmt werden kann (Sauerbrey-Gleichung (3), mit  $\rho_q$  Dichte,  $\mu_q$  Schermodul des Quarzes,  $A$  Elektrodenfläche). Mit Hilfe der Dichte des aufgedampften Materials und der Geometrie des Sensors kann die Schichtdicke bestimmt werden

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} = -S_f \cdot \frac{\Delta m}{A}. \quad (3)$$

### 1.3 Probentransferwagen mit Substrathalter

Da Stoffsysteme untersucht werden, die nicht mit der Raumluft in Berührung kommen dürfen, und die Temperatur des Substrates auch nach dem Experiment

kontrolliert werden muss, ist der Transfer der Probe unter Vakuum und Beibehaltung der Abscheidetemperatur zu gewährleisten. Hierzu wird ein Transfersystem benutzt, das beiden Anforderungen gerecht wird (siehe Abbildung 10). Auf einem Fahrgestell ist ein UHV-Manipulator mit Vakuumschieber und CF-Flansch höhen- und neigungsverstellbar befestigt. Der Substrathalter, auf dem das zu bedampfende Substrat befestigt wird, befindet sich im Inneren des Manipulators. Über diesen kann das Substrat mit Hilfe eines Schrittmotors (XMOT31, MClennan Servo Supplies, Camberly) entlang der Manipulator-Achse, sowie senkrecht dazu ebenfalls mit Schrittmotoren (PK268-01B, Vextra, Japan) in horizontaler bzw. vertikaler Richtung auf 0,01 mm genau positioniert und auch um seine Längsachse um 360° gedreht werden. Der Substrathalter kann mittels Durchfluss von flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt sowie durch einen Graphitheizer mit Bornitridbeschichtung geheizt werden. Dadurch kann jede Temperatur zwischen -250 und 450 °C eingestellt werden. Die Temperaturmessung und -regelung erfolgt über einen Sensor (Pt-100) und Regler (2416, Fa. Eurotherm GmbH, Limbach/Lahn; Heat-Controller HC 3500, Fa. Tectra, Frankfurt/Main). Durch dieses System ist es möglich, das Substrat und die Probe unter Argonschutzgas bzw. unter Vakuum und Kühlung von und zur Präparationskammer sowie zum Röntgendiffraktometer zu transferieren und Messungen *in situ* durchzuführen.

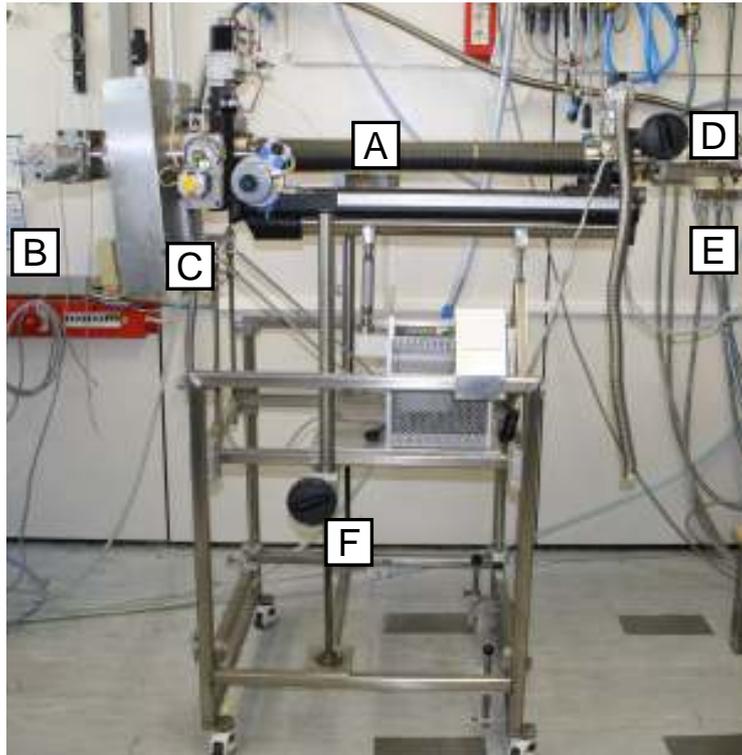


Abbildung 10: Transfersystem mit: UHV-Manipulator (A), Vakuumschieber (B), Schrittmotoren (C), Zu- und Abfluss für Kühlgase (D), Zuleitungen für Heizer und Pt-100 (E), Fahrgestell (F).

#### 1.4 Substratmaterial

Neben der Substrattemperatur und dem Dampfdruck des Verdampfungsgutes stellt sich die Wahl des Substratmaterials als weiterer Syntheseparameter dar. Für die Versuche wurde standardmäßig Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Einkristall, Fläche  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ , Dicke  $0,5 \text{ mm}$ , Oberflächenorientierung (0001), vereinzelt auch (1120), beidseitig epitaktisch poliert ( $R_a < 1 \text{ nm}$ ), Fa. Crystec, Berlin) als Substrat verwendet. Die kristallographischen Daten für Saphir sind [58]: Raumgruppe  $R3c$  (Nr. 167), Gitterparameter  $a = 4,7602(4) \text{ \AA}$  und  $c = 12,993(2) \text{ \AA}$ . Diese Substrate sind optisch transparent, wodurch aufgedampfte Proben leicht erkennbar sind. Als Einkristall ist Saphir auch gut geeignet für die Untersuchung von polykristallinen Proben, da keine Röntgenbeugungskegel auftreten, welche die Reflexe der gemessenen Proben überlagern können. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit, insbesondere bei niedriger Temperatur ( $10000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ) [59], ist Saphir für Tieftemperaturexperimente sehr gut geeignet. In Abbildung 11 ist die Struktur der (0001)-Oberfläche von Saphir mit der Gitterkonstante  $a$  dargestellt.

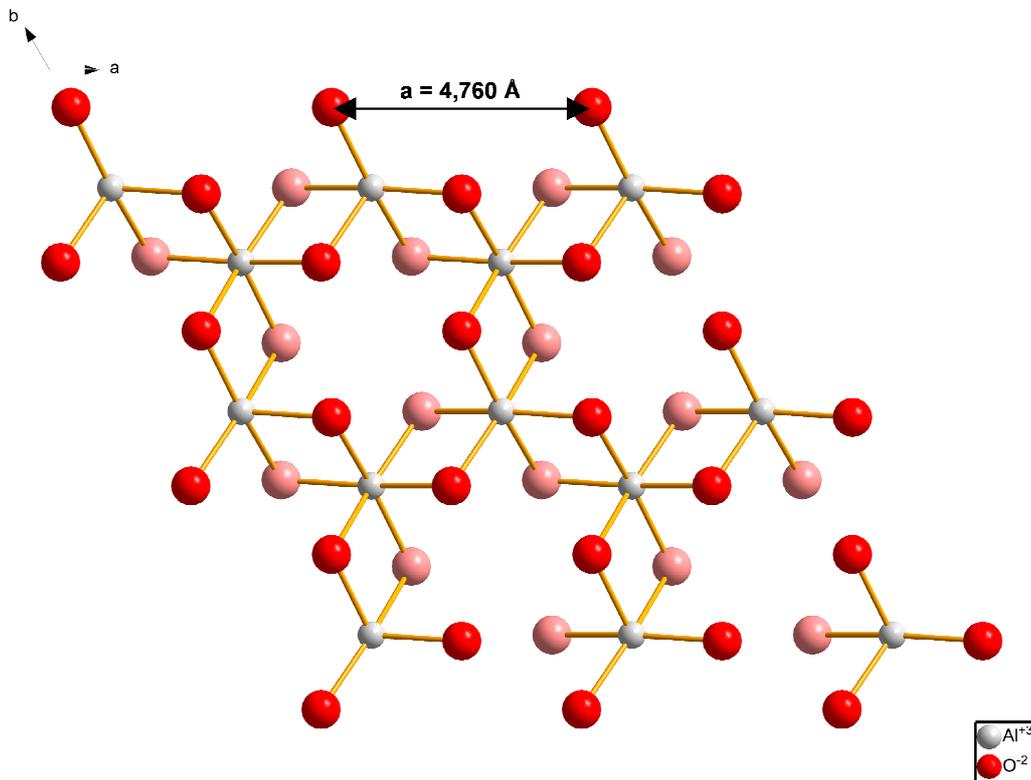


Abbildung 11: Strukturmodell der (0001)-Oberfläche von Saphir mit eingezeichneter Gitterkonstante  $a$ .

## 1.5 Handschuhbox

Zur Lagerung und Handhabung der Ausgangssubstanzen, der Substrate und der hergestellten Proben in einer inerten Atmosphäre (Argon: Reinheitsstufe 5.0) wurde eine Handschuhbox (MBRAUN Labstar (1200/780) bzw. MB 120B, Fa. MBraun GmbH, Garching/München) verwendet (Abbildung 12). Durch Schleusen werden die Substanzen und Werkzeuge in die Handschuhbox eingebracht. Auch das Proben-transfersystem kann durch eine angebaute Schleuse mit CF-Flansch an die Box angeschlossen werden, um Substratwechsel durchzuführen. Die Schleusen werden mit einer Drehschieberpumpe (Trivac D4B, Fa. Leybold, Köln; Enddruck:  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar bzw. RV12, Fa. Edwards, Großbritannien, Enddruck:  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar) evakuiert. Durch Reinigung und Umwälzen des Schutzgases wird Wasser- und Sauerstoff ständig ausgefiltert. Deren Konzentration wird mit Sensoren überprüft und liegt jeweils stets unter 0,5 ppm.



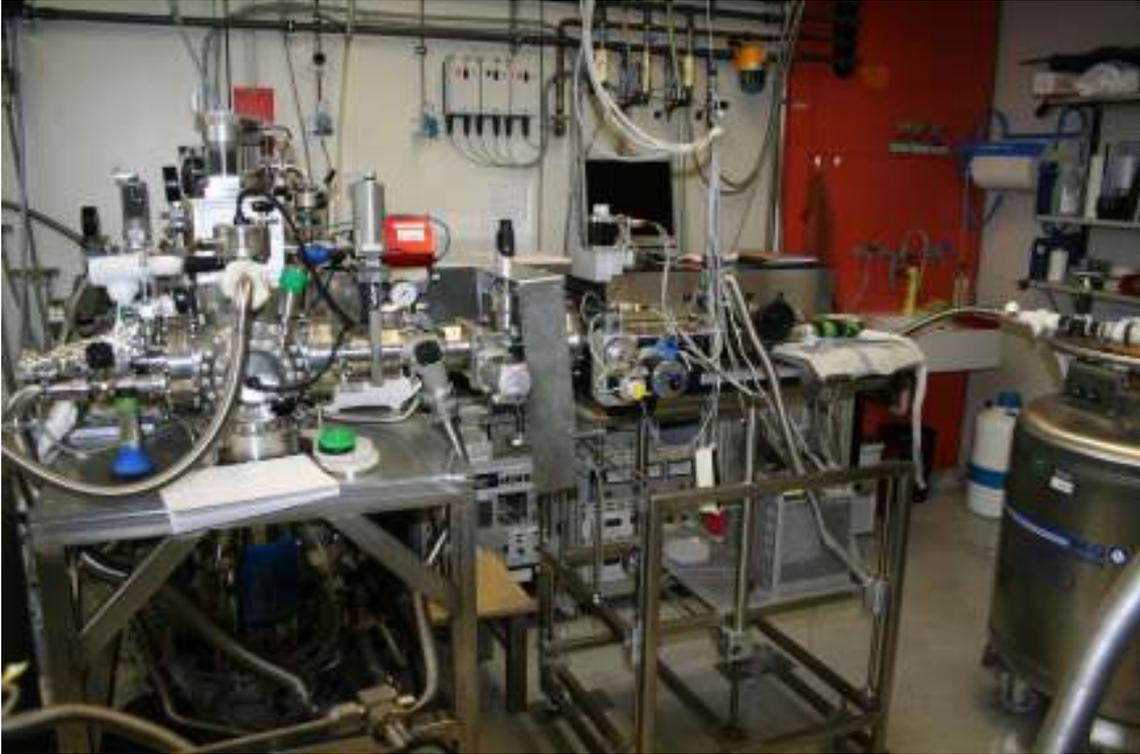
Abbildung 12: Handschuhboxen, links: MBRAUN Labstar (1200/780), rechts: MB 120B.

## 1.6 Ablauf eines Bedampfungsexperiments

Zur Vorbereitung der Bedampfungsexperimente muss zunächst die jeweilige Substanz in die Verdampfungskammer eingebracht werden. Zuerst wird die Kammer mit Argon geflutet, dann der Deckelflansch abgeschraubt und der leere Tiegel im Argongegenstrom in der Kammer befestigt (Stenantiegel) bzw. in die Effusionszelle (Bornitrid- bzw. Graphittiegel) eingesetzt. Die Kammer wird geschlossen, mit der Vorpumpe evakuiert ( $10^{-3}$  mbar) und anschließend mit Turbo- und Kryopumpe auf Ultrahochvakuum ( $10^{-8}$  mbar) gepumpt und der Tiegel über mehrere Stunden ausgeheizt (Stenan bei  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Bornitrid und Graphit bei  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), wobei er ausgast. Dieser Vorgang wird über das Massenspektrometer kontrolliert. Anschließend wird der Tiegel abgekühlt und die Kammer wieder mit Argon geflutet und geöffnet. Im Falle des Stenantiegels, der mit der Molybdänwicklung in der Kammer festgeschraubt ist, wird das Verdampfungsgut nun in einem Schlenkrohr unter Argon von der Handschuhbox in die Kammer eingebracht. Der Schlenk wird in der Kammer geöffnet und der Tiegel mittels Spatel gefüllt. Im Falle der Effusionszelle wird der ausgeheizte Tiegel in der Kammer in einen leeren Schlenk gelegt und unter Argon in die Handschuhbox geschleust, um dort gefüllt zu werden. Anschließend wird der gefüllte Tiegel wieder im Schlenk in die Kammer eingebracht und in die Effusionszelle eingesetzt. Die Kammer wird endgültig geschlossen, stufenweise evakuiert und dann das Verdampfungsgut bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  für ca. 12 h ausgeheizt, um eventuelle Restfeuchte zu entfernen. Danach können 5 bis 15 Versuche durchgeführt werden,

je nach gewählter Abscheiderate und Dauer der einzelnen Versuche. Zur Vorbereitung der Laserablationsversuche wird in der Handschuhbox das Ausgangsmaterial im Achatmörser fein gemörsert und in einer hydraulischen Presse (Maximalkraft:  $10^5$  N) zu einer Tablette (Durchmesser 13 mm) gepresst. Die Tablette wird anschließend unter Argon in die Kammer eingebracht und in den Targethalter eingesetzt.

Das Transfersystem wird an die Handschuhbox angeschlossen und das Substrat auf dem Substrathalter befestigt. Danach wird das mit Argon gefüllte Transfersystem an die Schleuse der Kammer angeflanscht. Diese wird durch die Vorpumpe mehrmals evakuiert ( $10^{-3}$  mbar) und mit Argon gespült. Danach wird der Vakuumschieber des Transfersystems geöffnet, der gesamte Manipulator evakuiert, durch Öffnen des kammerseitigen Vakuumschiebers mit der Kammer verbunden und über Turbo- und Kryopumpe über 12 h auf Ultrahochvakuum evakuiert. Die Kühlung von Substrathalter und Kühlschild wird durch den Anschluss der Dewars an Transfersystem und Kühlschild gestartet und die Temperatur der Verdampfungsquelle schrittweise erhöht. Wird ein Versuch mittels Laserablation durchgeführt, müssen der Laserpunkt und seine Bewegung auf dem Target eingestellt werden. Sobald sich die gewünschte Substrattemperatur eingestellt hat und die Verdampfungsquelle auf die gewünschte Temperatur eingeregelt ist, wird das Substrat mit den Schrittmotoren positioniert. Das Experiment wird durch Öffnen des Shutters über dem Tiegel (entfällt bei Benutzung des Stenantiegels) bzw. durch Einstellen der Ausgangsleistung des Lasers gestartet (Abbildung 13). Die Experimente werden je nach eingestelltem Dampfdruck des Verdampfungsgutes und der Substrattemperatur bei einem Kammerdruck im Bereich von  $1 \cdot 10^{-7}$  bis  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar durchgeführt. Während des Experiments werden Prozessdruck und Tiegeltemperatur kontrolliert und protokolliert sowie Substrattemperatur und Restgasanteile aufgezeichnet. Nach Ende der Bedampfungsdauer (in der Regel zwischen 5 und 8 h) wird der Shutter geschlossen und die Tiegelheizung ausgeschaltet bzw. die Laserleistung verringert. Der Substrathalter mit dem Substrat wird über das Transfersystem aus der Kammer gefahren und unter Beibehaltung von Vakuum und Substrattemperatur am Diffraktometer angeflanscht (Abbildung 14).



**Abbildung 13: UHV-Bedampfungsanlage mit Transfersystem während des Experiments.**

Nach dem Anschließen des Transfersystems an die Röntgenkammer des Diffraktometers wird analog zur Aufdampfkammer die Schleuse evakuiert, gespült und anschließend auf Ultrahochvakuum gepumpt. Die Probe wird nun in der Röntgenkammer positioniert und kann röntgenographisch untersucht werden. Daneben stehen mit Messsystemen für Ramanspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse weitere Charakterisierungsmethoden zur Verfügung. Hierbei kann die Probe aufgeheizt werden, um temperaturabhängige Messungen durchzuführen. Nach Beendigung der Messungen wird das Transfersystem mit der Probe vom Diffraktometer zum Substratwechsel an die Handschuhbox oder für einen weiteren Versuch an die Präparationskammer angeflanscht.

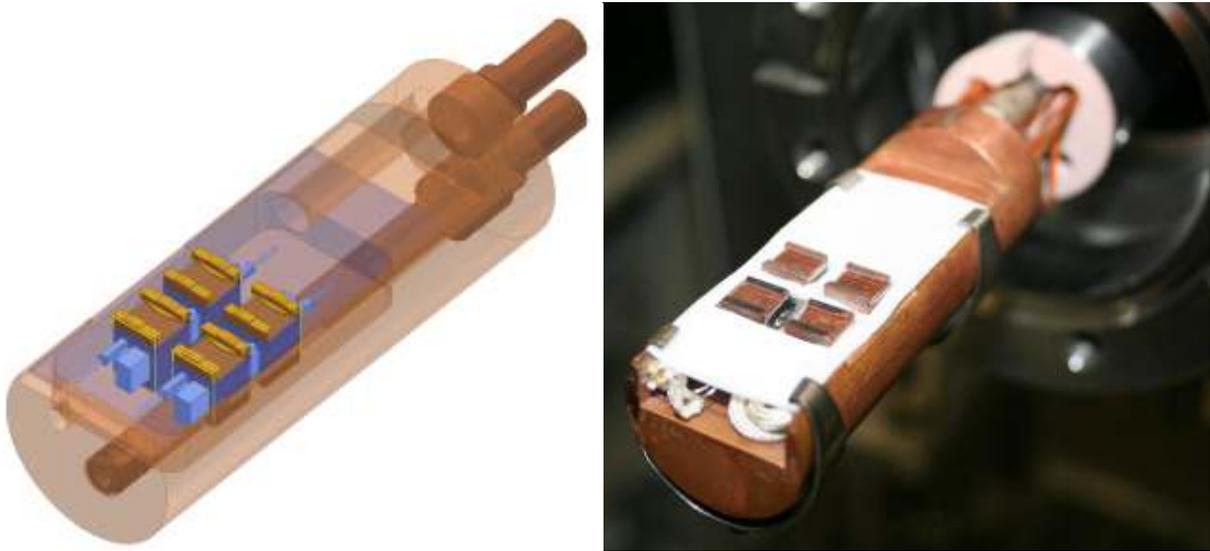


Abbildung 14: Röntgendiffraktometer mit Transfersystem während der Charakterisierung.

### 1.7 Aufbau eines Multi-Temperaturzonen-Substrathalters

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Substrathalter konstruiert, hergestellt und in ein Transfersystem eingebaut. Dieser weist verschiedene Zonen mit jeweils einstellbarer Temperatur auf, auf denen Substrate befestigt werden können. Ziel der Entwicklung eines Multitemperaturzonen-Substrathalters ist es, das jeweilige Stoffsystem in einem Versuch bei verschiedenen Substrattemperaturen abzuscheiden. Dadurch werden gleichzeitig mehrere Versuche bei gleichen Aufdampfbedingungen durchgeführt. Ebenso ergibt sich eine große Zeitersparnis, da nicht für jede zu untersuchende Substrattemperatur ein eigener Versuch durchgeführt wird. Der Multitemperaturzonen-Substrathalter (siehe Abbildung 15) besteht aus einem Grundkörper aus Kupfer, der mit tiefkalten Gasen gekühlt werden kann. Die beiden Anschlüsse werden im Transfersystem an die Leitungen zur Kühlung mit flüssigem Stickstoff bzw. Helium angeschlossen. Das Kühlgas fließt durch die untere Leitung im Halter bis an dessen Spitze. Von hier fließt es durch eine Spirale wieder zurück und dann über eine Bohrung in die obere Abgasleitung. Auf der Oberseite des Halters

sind vier Kupferklötze gelötet, in die jeweils ein Temperaturfühler (Pt-100) und ein Heizer (PBN/PG HTR, Fa. Advanced Ceramics, USA) eingesteckt sind. Auf diesen Klötzen können kleine Substrate (Fläche:  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) mit einer Klemmvorrichtung befestigt werden. Die vier Substrate können mit einem Eurothermregler (2416, Fa. Eurotherm GmbH, Limbach/Lahn) auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Im Versuch konnte eine maximale Temperaturdifferenz zwischen den Substraten von  $60 \text{ °C}$  erzielt werden. Die technischen Zeichnungen wurden mit den Programmen Autodesk Inventor Professional 2009 und 2012 angefertigt.



**Abbildung 15: Multi-Temperaturzonen-Substrathalter, links: CAD-Zeichnung; rechts: Foto.**

## 2. Charakterisierungsmethoden

### 2.1 Röntgenpulverbeugung (XRPD)

Durch die Röntgenbeugungsanalyse (Röntgen(pulver)beugung, engl. *X-ray (powder) diffraction*, XRD / XRPD) werden kristalline Verbindungen (Phasen) in einer Probe identifiziert und quantifiziert. Dabei können neben der Kristallstruktur auch Vorzugsorientierungen (Textur), die Kristallitgröße, Gitterverzerrungen und mechanische Eigenspannungen bestimmt werden. In der Probe wechselwirkt die einfallende Röntgenstrahlung mit den Elektronenhüllen der Atome. Die Elektronen werden zu Schwingungen angeregt und strahlen dann selbst Röntgenstrahlung gleicher Frequenz ab. Die so von den einzelnen Atomen ausgehenden Kugelwellen interferieren miteinander. Besitzt der Festkörper eine periodische Atomanordnung (Kristall), treten charakteristische Interferenzmuster als Folge dieser Wechselwirkungen auf. Der Abstand  $d$  der Gitterebenen eines Kristalls (Netzebenen) ist dann bestimmend für den Gangunterschied der entstehenden interferierenden Röntgenstrahlung (Abbildung 16).

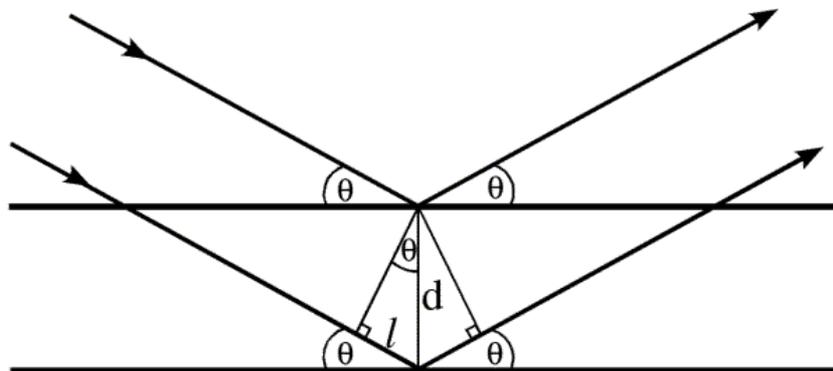


Abbildung 16: Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen.

Die Bragg-Gleichung (4) beschreibt die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz mit der Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden monochromatischen Röntgenstrahls, dem Abstand  $d$  der Netzebenen, dem Winkel  $\theta$ , unter dem die Strahlung auf die Netzebene auftrifft und einer ganzen Zahl  $n$  zur Beschreibung der Interferenzordnung. Die rechte Seite der Bragg-Gleichung beschreibt den Gangunterschied  $2l$ , der an zwei Netzebenen mit dem Abstand  $d$  gebeugten Röntgenstrahlung mit  $l = d \cdot \sin \theta$ . Beträgt dieser ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $n \cdot \lambda$ , kommt es zu konstruktiver

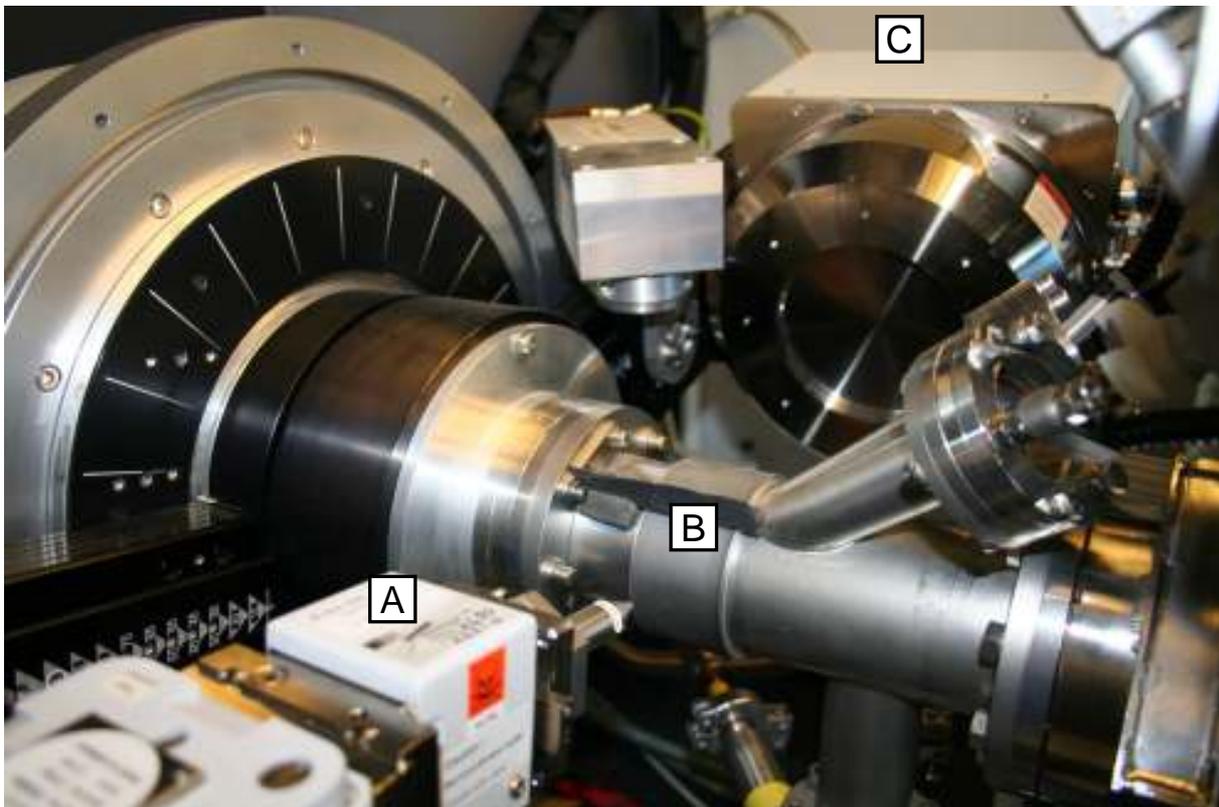
## Interferenz

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta . \quad (4)$$

Es gibt damit für jede Netzebenenschar nur bestimmte Winkel, unter denen Reflexion mit konstruktiver Interferenz stattfindet. Der Ablenkungswinkel der aus konstruktiver Interferenz entstehenden Wellen vom einfallenden Strahl beträgt  $2\theta$ . Da die Wellenlänge  $\lambda$  der eingesetzten Röntgenstrahlung bekannt ist, und  $2\theta$  durch die winkelaufgelöste Detektion gemessen wird, lässt sich so der Abstand  $d$  der Netzebenen berechnen. Ist ebenfalls das Kristallsystem bekannt, können durch Zuordnung der Reflexe zu den Gitterebenen und deren Millerschen Indizes (hkl) die Gitterkonstanten berechnet werden. Die Intensitäten der Beugungsmaxima sind proportional zu den Phasengehalten. Aus dem Vergleich der Intensitäten bei vorgegebener Struktur mit Referenzwerten können Vorzugsorientierungen identifiziert werden. Die Breite der Beugungsmaxima gibt Aufschluss über Kristallitgröße und Gitterverzerrungen. Durch sehr genaue Bestimmung der Position der Beugungsmaxima bei verschiedenen Kippwinkeln der Probe können Eigenspannungen in der Probe ermittelt werden [60-62]. Die XRPD-Messungen der aufgedampften Proben wurden mit dem Diffraktometer D8-Advance (Fa. Bruker-AXS, Karlsruhe) mit Parallelstrahloptik (Göbelspiegel, Cu-K $\alpha$ ) unter UHV ( $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  mbar) durchgeführt (Abbildung 14, Abbildung 17). Das UHV wurde mit einer Vorpumpe (Triscroll 300, Fa. Varian, Italien), einer Turbomolekular- (Turbovac 300, Leybold-Inficon, Köln) und einer Kryopumpe (CRYO-TORR 100, Fa. CTI-Cryogenics, USA) erreicht und durch Messröhren (SKY TR090; SKY IR090, Fa. Inficon, Köln) und ein Massenspektrometer (C-100M, Fa. Leybold-Inficon, Köln) kontrolliert. Durch eine Bleiblende im Berylliumfenster der Röntgenkammer wird die Streustrahlung deutlich verringert, wodurch ab  $20^\circ$  in  $2\theta$  der Untergrund deutlich reduziert wird. Die Diffraktogramme wurden in Reflexion bei einem Einstrahlwinkel von  $10^\circ$  mit einem Flächendetektor (GADDS, Fa. Bruker AXS, Karlsruhe) aufgenommen. Durch Integration der zweidimensionalen Beugungskegel auf dem Flächendetektor werden die Diffraktogramme erhalten (mittels Gerätesoftware GADDS, Fa. Bruker AXS, Karlsruhe).

Die Visualisierung der Diffraktogramme und ein Vergleich mit bekannten Verbindungen, die in der JCPDS-ICDD Datenbank (*Joint Committee on Powder Diffraction*

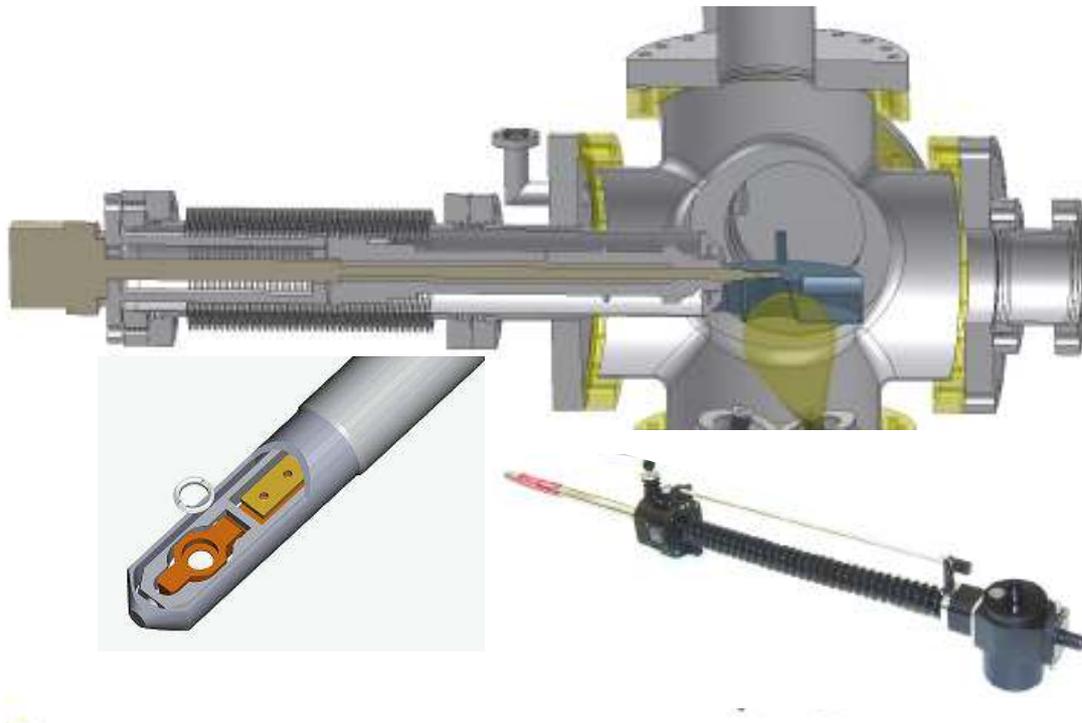
*Standards - International Centre for Diffraction Data*) abgelegt sind, ist durch das Programm EVA [63] möglich. Zur Strukturverfeinerung wird die Rietveld-Methode angewendet. Das Diffraktogramm einer polykristallinen Substanz wird als mathematische Funktion des Beugungswinkels, der strukturellen Parameter der Probe und der Geräteparameter beschrieben. Als Ausgangspunkt wird ein Strukturmodell angenommen und zusammen mit den Geräteparametern in die Verfeinerung eingegeben. Das berechnete Diffraktogramm wird nun iterativ verfeinert und nach der Methode der kleinsten Fehler-Quadrate immer weiter dem gemessenen Diffraktogramm angepasst. Für die Rietveldverfeinerungen steht das Programm Topas [64] und zur graphischen Darstellung von Strukturmodellen das Programm Diamond [65] zur Verfügung.



**Abbildung 17: Diffraktometergeometrie mit Röntgenröhre (A), UHV-Kammer mit Berylliumfenster (B) und Detektor (C).**

## 2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist analog zu einem Lichtmikroskop aufgebaut, allerdings wird die Probe mit Elektronen anstatt mit Licht durchstrahlt. Im oberen Teil einer Vakuumsäule befindet sich die Elektronenquelle, in welcher der Elektronenstrahl erzeugt (thermisch oder durch Feldemission) und beschleunigt wird. Durch magnetische Kondensorenlinse wird der Strahl gebündelt und auf der Probe fokussiert. Die Elektronen können in der Probe elastisch, inelastisch oder gar nicht gestreut werden und passieren daraufhin die Objektivlinse. In deren Brennebene treffen sich alle Elektronen, die die Probe unter gleichem Winkel verlassen haben. So entsteht ein Elektronenbeugungsbild. In der Bildebene der Objektivlinse werden die Elektronen, die vom gleichen Probenort stammen, fokussiert und man erhält ein Abbild der Probe. Für die Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurden Proben auf einem gekühlten TEM-Substratnetz aufgedampft. Das TEM-Substratnetz ist auf einem speziellen Kryo-Vakuum-TEM-Halter (CHVT 3007 Single-tilt Liquid Nitrogen Vacuum Transfer Cooling Holder, Gatan, USA) befestigt (siehe Abbildung 18) und wird damit nach der Abscheidung zum TEM (Zeiss EM912 Omega, 120 keV) transferiert. Die Temperatur des TEM-Substratnetzes (Kohlenstoff-Film auf einem Netz aus Kupfer) kann durch flüssigen Stickstoff und eine Widerstandsheizung am Substrat im Bereich zwischen  $-160\text{ °C}$  und  $50\text{ °C}$  eingestellt werden. Nur elastisch gestreute Elektronen dürfen zum Beugungsbild beitragen, was durch Herausfiltern inelastisch gestreuter Elektronen (*zero-loss filtering*) gewährleistet wird. Dazu dient ein Energiefilter der in der Mikroskopsäule integriert ist. Während der Messungen werden die Probe und die Unterlage von Elektronen durchstrahlt, wodurch auch der Substratfilm zum Beugungsbild beiträgt. Allerdings ist der Streufaktor von Kohlenstoff klein, und die geringe Dicke der Substratfilme führt dazu, dass ihre Beiträge zum Beugungsbild vernachlässigbar gering sind. Während des Transfers ist die Probe auf Stickstofftemperatur (ca.  $-160\text{ °C}$ ) gekühlt und befindet sich in einer evakuierten Kammer (ca.  $10^{-6}$  mbar). Die Messungen und die Datenauswertung (wie in Kapitel VI.2.1.4.5 beschrieben) wurden vom StEM (Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie) durchgeführt.



**Abbildung 18: Kryo-TEM-Halter (CHVT 3007) während der Bedampfung in der UHV-Kammer; links unten: Spitze des Halters mit Fixiervorrichtung für das TEM-Substratnetz durch Klemmringschraube [66], rechts unten: Foto des Kryo-TEM-Halters.**

### 2.3 Ramanspektroskopie

Unter Ramanspektroskopie versteht man die spektroskopische Untersuchung der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern (Raman-Streuung). Zur Anregung wird eine intensive monochromatische Strahlung (Laserstrahl) eingesetzt. Der Ramaneffekt entsteht durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit den Elektronen des zu untersuchenden Stoffes. Dabei treten drei Arten von Streuung auf (Abbildung 19). Der größte Teil des Laserlichtes tritt durch die Probe hindurch. Ein kleiner Teil wird elastisch in alle Richtungen gestreut. Dies ist die Rayleigh-Streuung mit gleicher Frequenz  $\nu_0$ , gleicher Energie  $E = h \cdot \nu_0$  und einer Intensität von ca.  $10^{-5}$  des eingestrahlt Lichts. Ein weit kleinerer Teil des eingestrahlt Lichts (ca.  $10^{-8}$ ) wird inelastisch gestreut. Hierbei handelt es sich um die Raman-Streuung, die Informationen über die Probe liefert. Es werden Schwingungen angeregt und Schwingungsenergie (charakteristische Energien von Rotations-, Translations-, Photon- oder Spin-Ausrichtungs-Prozessen) aufgenommen (Stokes-

Streuung). Das gestreute Licht hat eine geringere Frequenz ( $\nu_0 - \nu'$ ) als das eingestrahle Laserlicht (Raman-Verschiebung  $\nu'$ ). Voraussetzung für diese Wechselwirkung ist die Deformierbarkeit (Polarisierbarkeit) der Elektronenhülle. Aus bereits angeregten Schwingungen kann Energie auch an das Streulicht abgegeben werden (Anti-Stokes-Streuung). Das Streulicht besitzt dann eine höhere Frequenz ( $\nu_0 + \nu'$ ) als das eingestrahle Licht, und die Intensität beträgt ca.  $10^{-11}$  der Intensität des eingestrahlenen Laserlichts.

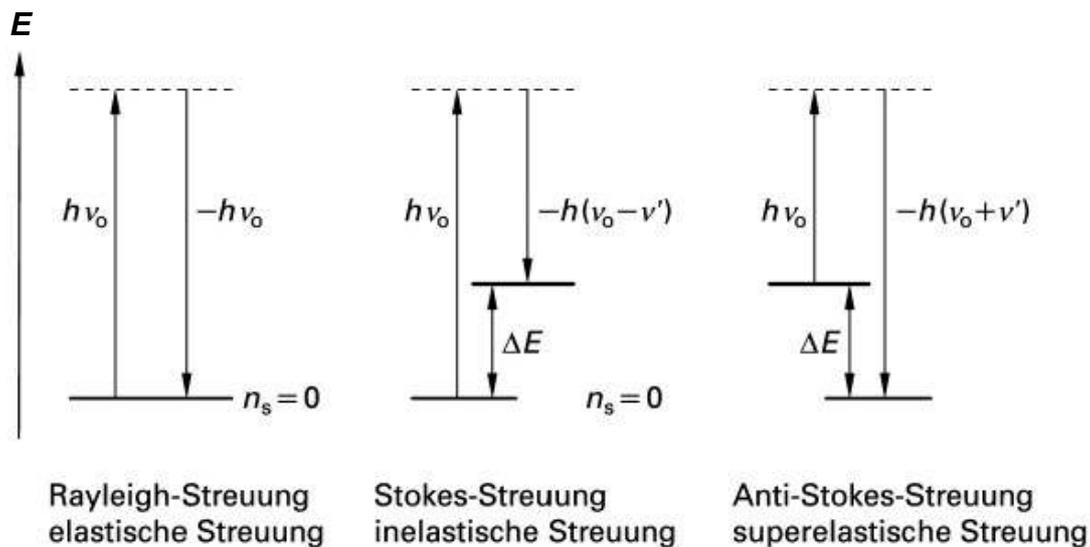


Abbildung 19: Energiediagramm der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung mit der Energie  $E = h \cdot \nu_0$ , der Ramanverschiebung  $\nu'$  und dem Grundzustand  $n_s$  [67].

Zur Durchführung der Ramanspektroskopie aufgedampfter Proben wurde ein Mikroskop-Laser-Raman-Spektrometer (iHR 550 Spektrometer; BXF-Mikroskop, Fa. HORIBA, Bensheim) am Gehäuse des Diffraktometers aufgebaut und in Rückstrahlgeometrie gemessen (Abbildung 20). Durch ein Fenster in der Vakuumkammer tritt der Laserstrahl hindurch, wird durch ein Objektiv geleitet und trifft auf die Probe. Die Rückstrahlung gelangt durch Objektiv und Fenster wieder aus der Kammer, wird ausgekoppelt und analysiert. Der Abstand zwischen Probe und Objektiv ist im Mikrometerbereich durch Piezoaktoren einstellbar (ANC300, Fa. attocubesystems, München). Es stehen zwei Laser mit verschiedenen Wellenlängen (473 und 532 nm) zur Verfügung. Der bestrahlte Probenbereich liegt im Mikrometerbereich, und die Laserleistung beträgt 25 mW bzw. 340 mW. Für jede Messung wird der Laserfokus durch den Abstand des Objektivs zur Probe eingestellt.

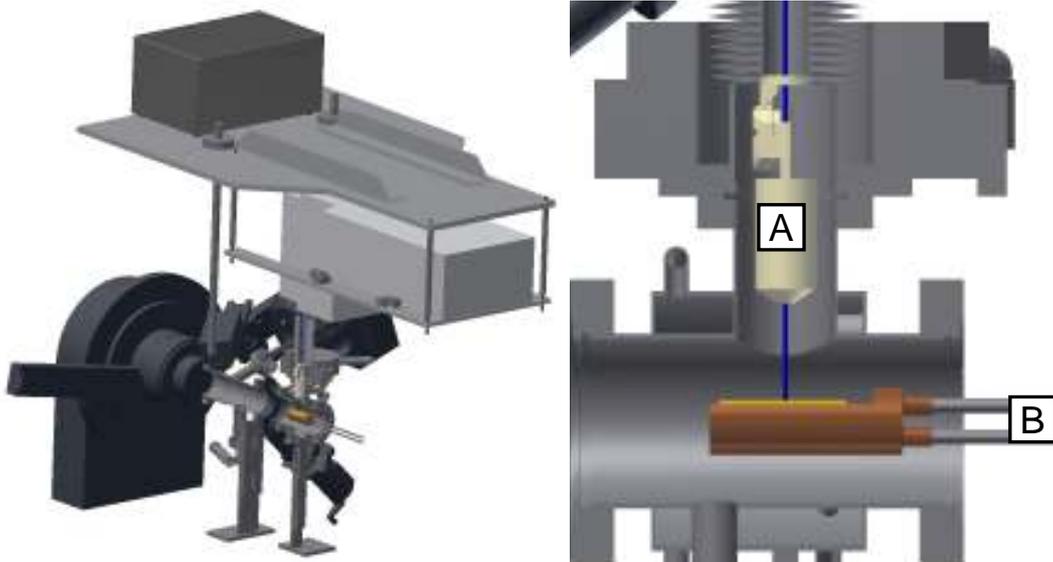


Abbildung 20: Aufbau zur Ramanspektroskopie; oben Foto; unten links: schematische Gesamtansicht; rechts: Detailansicht mit Objektiv (A), Laserstrahl und Substrathalter (B).

## 2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung der Oberflächenstruktur und der Geometrie von Proben im Mikro- und Submikrometerbereich eignet sich die Rasterelektronenmikroskopie (REM) sehr gut. Mit ihr sind im Vergleich zur Lichtmikroskopie wesentlich höhere Vergrößerungen bei gleichzeitig größerer Tiefenschärfe erreichbar. Der Aufbau und die Funktionsweise eines REM soll im Folgenden kurz erläutert werden. Zur Elektronenstrah-

erzeugung werden Elektronen aus der Kathode des REM emittiert und durch Anodenspannungen im kV-Bereich beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird durch elektromagnetische Linsen fokussiert und erreicht als punktförmiger Strahl (Durchmesser im nm-Bereich) die Probe. Um Kollisionen und Streuung des Elektronenstrahls zu vermeiden, wird im REM ein Vakuum erzeugt. Der Elektronenstrahl wird nun zeilenförmig über die Probe gescannt und diese Punkt für Punkt abgerastert. Durch Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe werden unter anderem Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen erzeugt, die mit Detektoren aufgenommen und in Signale umgewandelt werden. Diese Signale dienen dem punkweisen Bildaufbau und werden entsprechend ihrer Intensität helligkeitsmoduliert dargestellt. Durch das erzeugte Bild aus Grautönen und Schatten entsteht ein plastischer Eindruck der Probengeometrie und der Oberflächenstruktur. Für die Untersuchungen wurde ein REM (XL 30 TMP, Fa. Philips Electron Optics Eindhoven, Niederlande) mit Wolframkathode und einer Beschleunigungsspannung bis 30 kV verwendet. Die mit der Probe bedampften Substrate werden in der Handschuhbox auf ein spezielles Transfersystem befestigt und können unter Argonatmosphäre zum REM transferiert werden.

## **2.5 Elementanalyse**

### **2.5.1 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)**

Durch den Beschuss einer Probe mit Elektronen entsteht für das jeweilige Element Röntgenstrahlung mit spezifischer Energie, die charakteristische Röntgenstrahlung. Durch die Analyse dieser Strahlung kann die Elementzusammensetzung der Probe bestimmt werden. Für diese Messmethode, die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), besitzen Elektronenmikroskope meist auch einen entsprechenden Analysator. Im oben beschriebenen REM steht hierfür ein EDX-System (Fa. EDAX, Traunstein-Neuhof) mit einem S-UTW-Si(Li)-Detektor (*Super Ultra Thin Window*) zur Verfügung. Hiermit können wegen der Eigenabsorption des Detektorfensters Elemente ab der Ordnungszahl 5 (Bor) nachgewiesen werden. Die Auswertung erfolgt mit dem dazugehörigen Programm Phoenix.

### 2.5.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Es werden Elektronenübergänge in den Elektronenschalen der Atome und dadurch die Abgabe von Strahlung angeregt. Die von der Probe kommende Röntgenstrahlung weist charakteristische Wellenlängen der einzelnen Probenelemente auf. Es handelt sich um elementspezifische Röntgenfluoreszenzstrahlung. Durch die qualitative Bestimmung der charakteristischen Röntgenstrahlung können die Elemente, die in der Probe vorliegen, bestimmt werden. Die Intensität der einzelnen Wellenlängen gibt Informationen über die Konzentration des jeweiligen Elementes und dient zur quantitativen Bestimmung. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ermöglicht eine Identifizierung und Konzentrationsbestimmung aller Elemente ab der Ordnungszahl 9 (Fluor). Für die RFA ist im Diffraktometer (vgl. Kapitel V 2.1) ein Strahlungsdetektor (Sol-X Detektor, Fa. Bruker, Karlsruhe) eingebaut, der für eine Messung über dem Berylliumfenster der Vakuumkammer positioniert wird (Abbildung 21). Die anregende Röntgenstrahlung ist Cu-K $\alpha$ -Strahlung der Röntgenröhre des Diffraktometers.

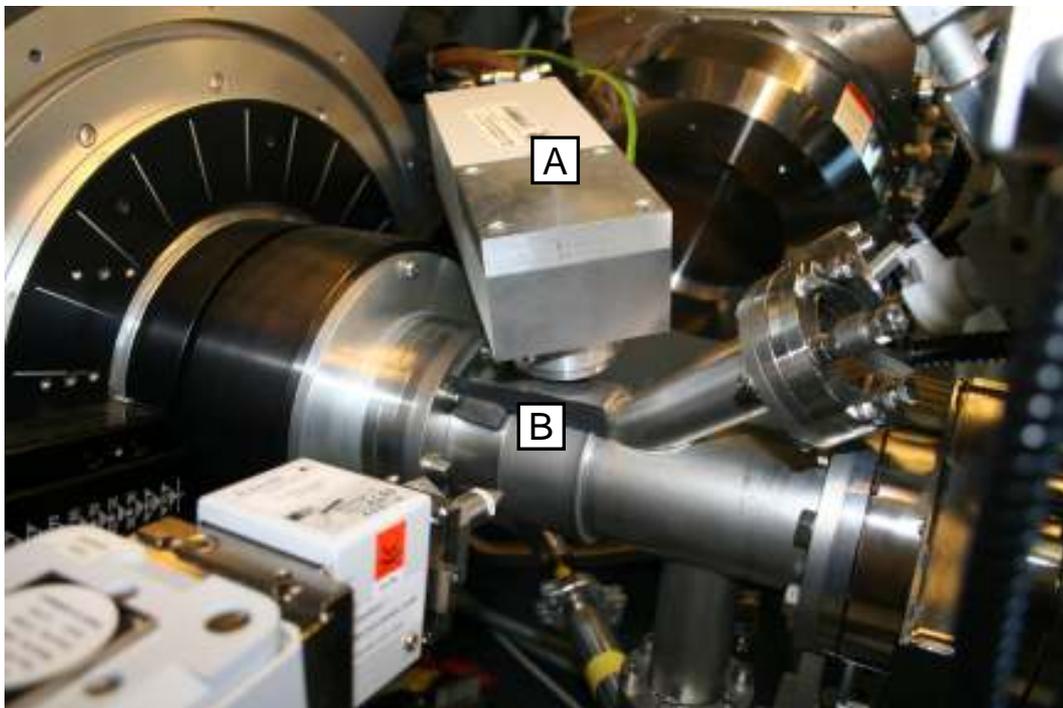


Abbildung 21: Sol-X-Strahlungsdetektor (A), positioniert über dem Berylliumfenster (B).

### 2.5.3 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES, *inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*) ermöglicht die quantitative Bestimmung von Elementen. Das verwendete Spektrometer (Vista Pro, Fa. Varian GmbH, Darmstadt) besteht aus einem Hochfrequenzgenerator zur Erzeugung des Plasmas, einem Probenzerstäuber und einem Detektor. Die Probe wird zunächst vom Substrat mit bidestilliertem Wasser bzw.  $\text{HNO}_3$  (65 %ig) gelöst und verdünnt. Das Probenaerosol wird zerstäubt und in ein Argonplasma (Temperatur circa 8000 K) geleitet. Die Atome der Probe werden hierbei zur Abgabe von Licht, der optischen Emission, mit einer elementspezifischen Wellenlänge angeregt. Grund hierfür sind Elektronenübergänge in den äußeren Elektronenschalen der Atome. Das Emissionsspektrum wird durch Vergleich mit Referenzdaten analysiert und die Elemente identifiziert und quantifiziert.

### 2.6 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/ESCA)

Mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS / *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA) können die Elementzusammensetzung und die chemischen Bindungszustände einer Probenoberfläche bestimmt werden. Diese Methode beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt. Hierbei werden durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung (hier: Röntgenstrahlung) Rumpfelektronen aus den Atomen herausgelöst und als Photoelektronen aus der Oberfläche emittiert, deren kinetische Energie gemessen wird. Die Photoelektronen nehmen bei Anregung die Energie der Röntgenstrahlung  $h \cdot \nu$  auf, überwinden damit ihre Bindungsenergie  $E_B$  bis zum Fermi-niveau und die Austrittsarbeit der Probe, also die Arbeit, um ein Elektron aus einem Festkörper zu lösen. Dann bewegen sie sich mit ihrer kinetischen Energie zum Analysator, wo sie auf das Fermi-niveau des Analysators (das durch elektrischen Kontakt von Probe und Analysator gleich dem der Probe ist) unter Abgabe ihrer kinetischen Energie und der Austrittsarbeit des Analysators zurückfallen (Abbildung 22). Damit ergibt sich die kinetische Energie  $E_{kin}^A$  der Photoelektronen nach Gleichung (5), mit dem Planck-

schen Wirkungsquantum  $h$ , der Frequenz der anregenden Röntgenstrahlung  $\nu$ , der Bindungsenergie des Photoelektrons in der Probe  $E_B$  und der Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi_A$

$$E_{kin}^A = h \cdot \nu - E_B - \Phi^A . \quad (5)$$

Da die Ferminiveaus durch elektrische Kontaktierung gleich sind, ist nur die Austrittsarbeit des Analysators zu bestimmen. Durch Kalibrierung des Spektrometers, der Analyse einer gut leitenden Probe mit genau bekannter Bindungsenergie, bestimmt und kompensiert man die Austrittsarbeit des Analysators. Durch die Messung der pro Zeit emittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie können mithilfe der bekannten Bindungsenergien die Elemente der Probe ermittelt werden. Die Oberflächenempfindlichkeit ist sehr groß, denn die Photoelektronen stammen aus der Oberfläche bis zu einer maximalen Tiefe von wenigen Nanometern. Aufgrund von Streuprozessen ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass Photoelektronen, die in weiterer Tiefe emittiert werden, mit charakteristischer Energie die Probe verlassen [60-61]. Zur Durchführung der XPS-Messungen in dieser Arbeit wird monochromatische Al-K $\alpha$  Röntgenstrahlung benutzt. Die Signale der Messung stammen aus einer Tiefe von ca. 5 nm. Es können auch Messungen im Volumen (Tiefenprofile) vorgenommen werden, indem abwechselnd XPS-Messungen und Sputterätzen mit Argonionen zum Abtrag von Probenmaterial durchgeführt werden. Die Analysen wurden mit dem Spektroskop AXIS ULTRA (Fa. Kratos Analytical, Großbritannien) von der Servicegruppe Grenzflächenanalytik durchgeführt.

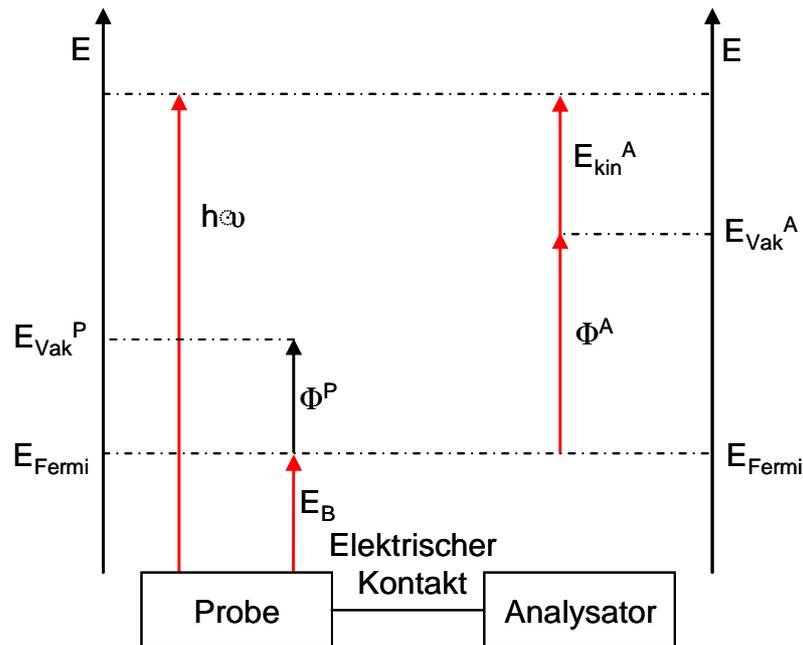


Abbildung 22: Energiediagramm der Photoelektronen (rot: in Gleichung (5) benutzte Größen).

## 2.7 Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessungen werden unter Argon-Schutzgas in einem Glasgefäß (Abbildung 23) durchgeführt. In diesem wird in der Handschuhbox das Substrat mit der zu untersuchenden Probe fixiert und durch zwei Messspitzen kontaktiert. Der Anschluss an das entsprechende Messgerät erfolgt über die Durchführungen im Deckel des Glasgefäßes.



Abbildung 23: Glasgefäß mit Kontaktierung zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Zur Messung der Gleichstromleitfähigkeit wird die Probe an zwei Stellen kontaktiert. Aus dem über die Kontakte fließenden Strom und der zwischen ihnen abfallenden Spannung kann nach dem Ohmschen Gesetz der Widerstand berechnet werden. Abbildung 24 zeigt das Schaltbild dieser Methode.

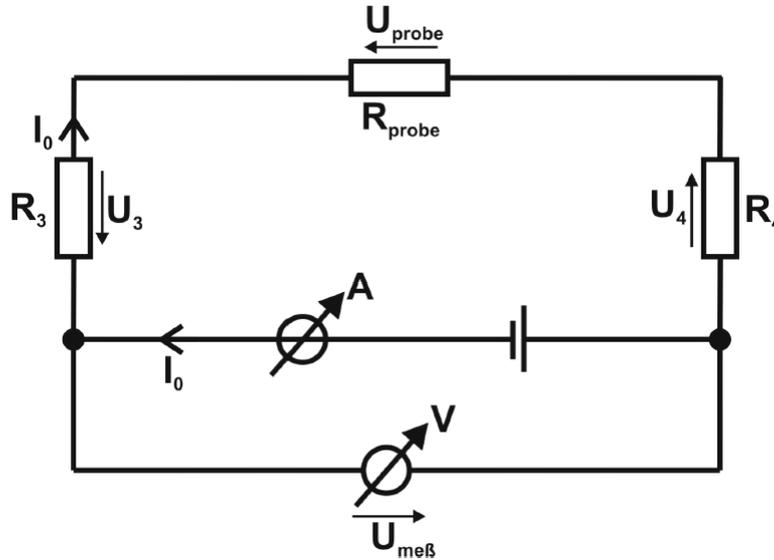


Abbildung 24: Schaltbild zur Gleichstromleitfähigkeitsmessung.

Hierbei stellen  $R_3$  und  $R_4$  die Kontaktwiderstände der Anschlüsse dar. Nach dem 2. Kirchhoffschen Gesetz gilt für die äußere Masche folgende Gleichung:

$$\sum_{\text{äußere Masche}} U = 0 \Leftrightarrow U_{\text{Mess}} = U_{\text{Probe}} + U_3 + U_4. \quad (6)$$

Damit folgt durch Anwendung des Ohmschen Gesetzes (7):

$$U = R \cdot I \Leftrightarrow R = \frac{U}{I} \quad (7)$$

$$U_{\text{Mess}} = I_0 \cdot (R_{\text{Probe}} + R_3 + R_4) \approx I_0 \cdot R_{\text{Probe}}. \quad (8)$$

Aus Gleichung (8) ist ersichtlich, dass die gemessene Spannung nicht nur von dem zu bestimmenden Widerstand der Probe abhängt, sondern auch durch die unbekannten Kontaktwiderstände beeinflusst wird. Diese können vernachlässigt werden, wenn sie viel kleiner sind, als der zu messende Widerstand der Probe oder müssen andernfalls in die Berechnung einfließen. Aus dem gemessenen Wert für den Probenwiderstand, kann bei bekannter Geometrie der Probe (Länge  $l$ , Fläche  $A$ ) die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  des Materials bestimmt werden

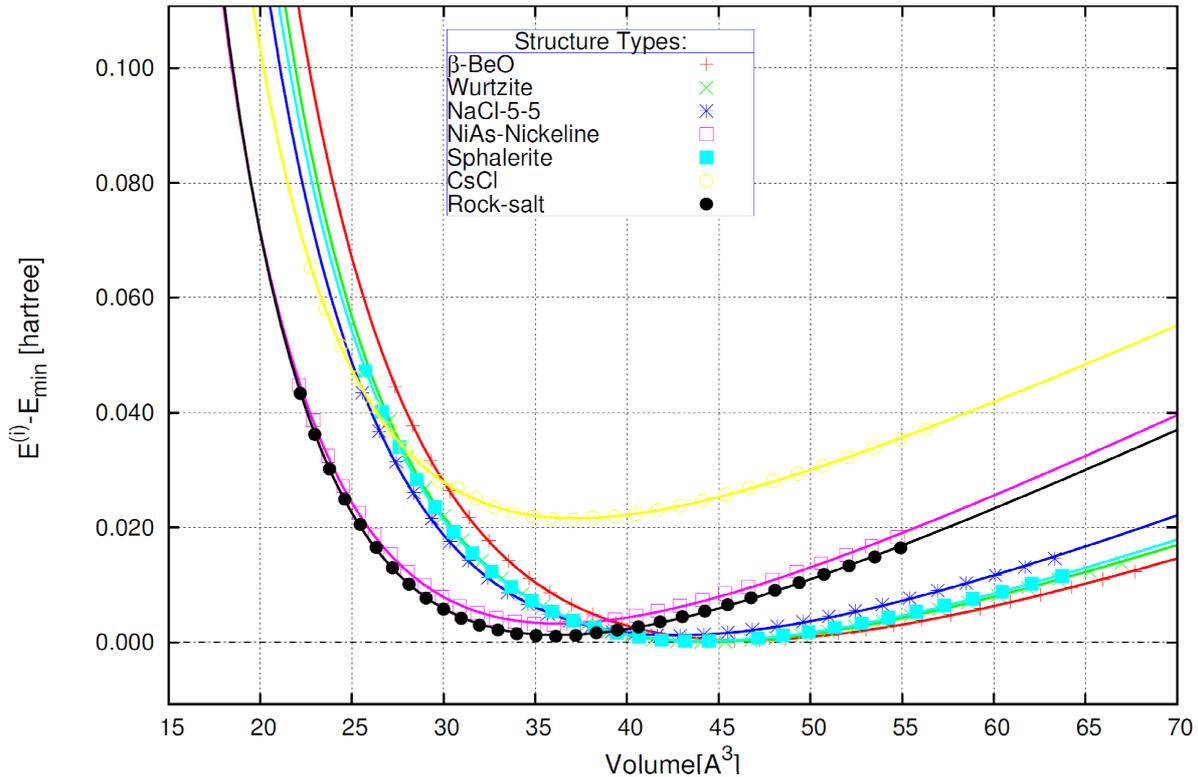
$$R_{\text{Probe}} = \frac{l}{\sigma \cdot A} \Leftrightarrow \sigma = \frac{l}{R_{\text{Probe}} \cdot A} \quad (9)$$

## VI Experimentelle Untersuchungen

### 1. Untersuchungen an Lithiumchlorid

#### 1.1 Einführung

Die Erkundung der Energielandschaft der Alkalimetallhalogenide hat zur Vorhersage vieler Modifikationen geführt, die neben den für diese Systeme bekannten Kochsalz- (KZ 6) und CsCl-Typen (KZ 8) existieren können. Für die Lithiumhalogenide haben sich die Modifikationen mit Lithium in einer tetragonalen Koordination, der Zinkblende- und Wurtzit-Typ, als energetisch konkurrenzfähig zu der stabilen Kochsalzmodifikation herausgestellt [8]. Mit der LT-ABD-Methode wurden bereits  $\beta$ -LiI [54] und  $\beta$ -LiBr [20-21] in der hexagonalen Wurtzitstruktur synthetisiert. Diese Ergebnisse entsprechen den traditionellen Strukturfelddiagrammen, die auf dem Konzept der Radienquotienten beruhen. Hierbei liegt der Stabilitätsbereich einer oktaedrischen Koordination, also der Kochsalzstruktur, mit dem Radienquotienten  $r_K/r_A$  ( $r_K$  Radius Kation,  $r_A$  Radius Anion) bei  $0,414 \leq r_K/r_A \leq 0,732$ . LiI und LiBr mit  $r_K/r_A = 0,35$  bzw.  $0,39$  liegen damit außerhalb dieses Bereiches oder sind mindestens als Grenzfälle zu bezeichnen. Dagegen liegt LiCl mit einem Quotienten  $r_K/r_A = 0,42$  klar im Stabilitätsbereich des Kochsalztyps [7]. Allerdings haben *ab initio*-Optimierungen der Strukturkandidaten [8] gezeigt, dass auch für LiCl die Energien der Wurtzit- und Zinkblende-modifikation relativ klein sind. Hierzu sind in Abbildung 25 die Energien verschiedener Strukturen in Abhängigkeit des Volumens wiedergegeben. Die im Folgenden beschriebenen Versuche mit LiCl, das bisher nur in der Kochsalzmodifikation ( $\alpha$ -LiCl) bekannt ist [68], haben das Ziel eine metastabile Modifikation zu synthetisieren.



**Abbildung 25: E/V-Diagramme ausgewählter Strukturkandidaten mit niedriger Energie, gefunden durch globale Erkundung der Energielandschaft von LiCl, gefolgt von lokaler Optimierung jedes Polymorphs auf *ab initio*-Ebene ( $E_{\text{Min=Wurtzit}} = -467,866$  Hartree) [8,69].**

## 1.2 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente hochreines LiCl-Pulver (99,99 %, Aldrich, USA). Die Versuche wurden durch Verdampfung aus einem Stenantiegel und alternativ durch Laserablation durchgeführt. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens wurde zwischen  $-196$  °C und Raumtemperatur und der Dampfdruck von LiCl im Bereich  $1\text{-}8 \cdot 10^{-4}$  mbar (450 bis 500 °C) eingestellt. Aus der Tiegeltemperatur wurde der Dampfdruck von LiCl nach Gleichung (2) (S. 24) mit den Parametern  $A = 10760$ ,  $B = 22,33$  und  $C = -4,02$  [55] berechnet (vgl. Kapitel V1.1.2.1). Wegen der geringen Absorption von LiCl [70] wurde für die Versuche mittels Laserablation eine möglichst hohe Leistungsdichte gewählt. Dazu wurden die Rotationsgeschwindigkeit des Targets auf 13,5 U/min und die Rastergeschwindigkeit des Laserstrahls auf der Probe auf 1 mm/s eingestellt und die maximale Laserausgangsleistung von 800 mW bei einer Pulsrate von 1 kHz (Wellenlänge 516 nm) gewählt. Die Abscheiderate wurde mittels Schwingquarzmikrowaage (QCM) in

Abhängigkeit der Tiegeltemperatur, aus der der Dampfdruck berechnet wurde, gemessen. Das abgeschiedene LiCl wurde abgelöst und der Anteil von Lithium in der Probe quantitativ mittels ICP-OES bestimmt und auf diese Weise die QCM kalibriert. Es ergibt sich ein linearer Verlauf mit Abscheideraten zwischen 0,1 und 0,6 nm/min. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 26 dargestellt. Die Schichtdicke der Proben lag somit typischerweise bei einigen hundert Nanometern.

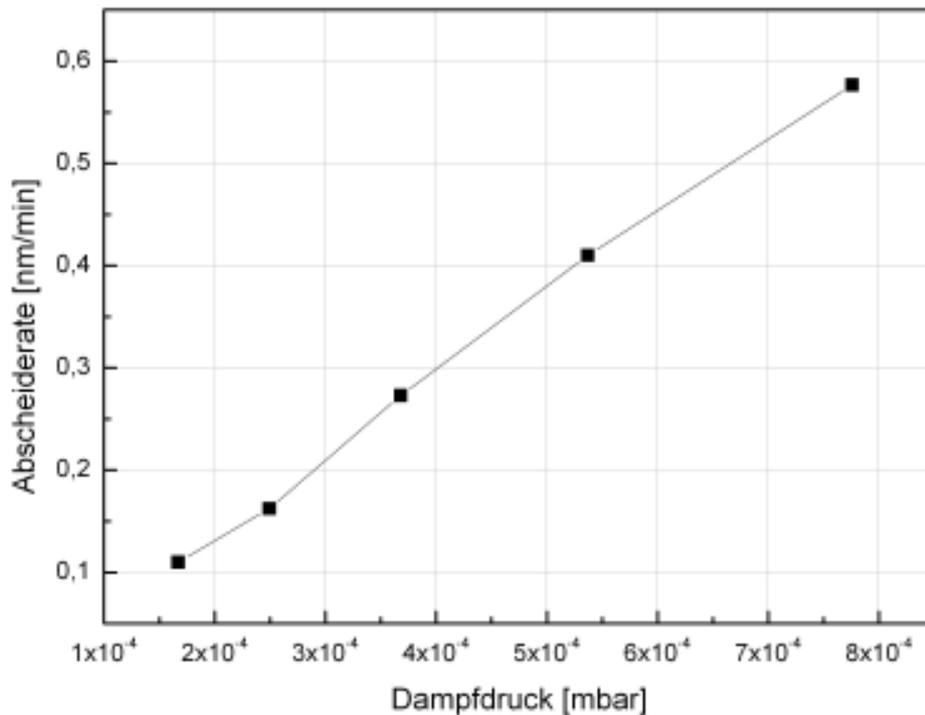


Abbildung 26: Abscheiderate in Abhängigkeit vom Dampfdruck des LiCl.

### 1.2.1 Substratauswahl

Als Substrate wurden neben Saphir (vgl. Kapitel 1.6 mit Abbildung 11) einkristalline Materialien ausgewählt, die die substratinduzierte Keimbildung gewährleisten sollen. Auf Grund ihrer Gitterparameter dienen sie als Vorlage für die Wurtzitstruktur des LiCl. Hierzu werden Materialien ausgewählt, deren Oberflächen Hexagone mit ähnlichen Gittermaßen wie die (0001)-Oberfläche der Wurtzitstruktur von LiCl aufweisen. Hierbei wurden die Abstände so gewählt, dass sie dem angestrebten Abstand Li-Li in LiCl der Wurtzitmodifikation ( $\beta$ -LiCl) möglichst nahe kommen (Abbildung 27). Dazu kommen Materialien in Frage, die im hexagonalen Kristallsys-

tem kristallisieren und den entsprechenden Abstand als Gitterkonstante in der (0001)-Ebene aufweisen. Ebenso können kubische Systeme mit einer Oberfläche in (111)-Richtung benutzt werden. In dieser Richtung treten Hexagone auf, die die Bildung des hexagonalen Wurtzit-Typs favorisieren sollen. In Tabelle 1 sind die verwendeten Substratmaterialien (Abmaße 20x50x1 oder 20x20x1 mm<sup>3</sup>, Fa. Crystec GmbH, Berlin), ZnO (0001), ZnSe (111), CaF<sub>2</sub> (111), NaCl (111) (alle beidseitig epitaktisch-polier) und gespaltenes CaF<sub>2</sub> (111), mit ihren strukturellen Parametern und der Abweichung zum angestrebten  $\beta$ -LiCl angegeben. Gespaltenes CaF<sub>2</sub> wurde wegen der erwarteten kristallographischen Perfektion und Kontaminationsfreiheit der Oberfläche ausgewählt. Damit wird die Kristallisation auf einer unbehandelten Oberfläche im Vergleich zu einer polierten untersucht. Beispielhaft sind die Oberflächen ZnO (0001) (Abbildung 28) und CaF<sub>2</sub> (111) (Abbildung 29) mit dem jeweiligen Anionen-Abstand dargestellt.

**Tabelle 1: Substratmaterialien für LiCl-Abscheidungen; Kristallparameter und Abweichung zum gewünschten  $\beta$ -LiCl**

Material	Kristallsystem	Strukturtyp und Oberflächen-Orientierung	Zellparameter $a$ [Å]	Atomabstand [Å]	Abweichung zu $\beta$ -LiCl	
					[Å]	[%]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Saphir)	hexagonal	Korund (0001)	4,76	2,86; 2,57 (O-O)	-0,99; -1,28	-25,7; 33,2
ZnO	hexagonal	Wurtzit (0001)	3,25	3,25 (O-O)	-0,60	15,6
ZnSe	kubisch	Kochsalz (111)	5,67	4,01 (Se-Se)	0,16	4,2
NaCl	kubisch	Kochsalz (111)	5,64	3,98 (Cl-Cl)	0,13	3,4
CaF <sub>2</sub>	kubisch	Kochsalz (111)	5,46	3,86 (F-F)	0,01	0,3
$\beta$ -LiCl	hexagonal	Wurtzit (0001)	3,85	3,85 (Li-Li)	-	

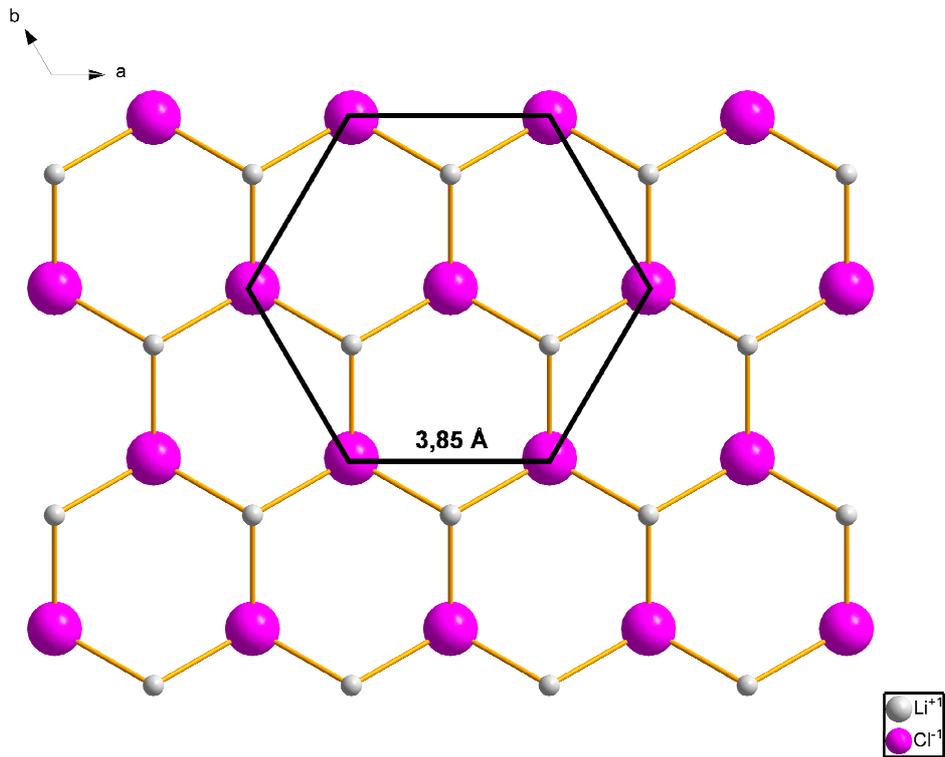


Abbildung 27: Strukturmodell der (0001)-Oberfläche von  $\beta$ -LiCl mit eingezeichnetem Hexagon (schwarz) mit Gitterkonstante  $a$ .

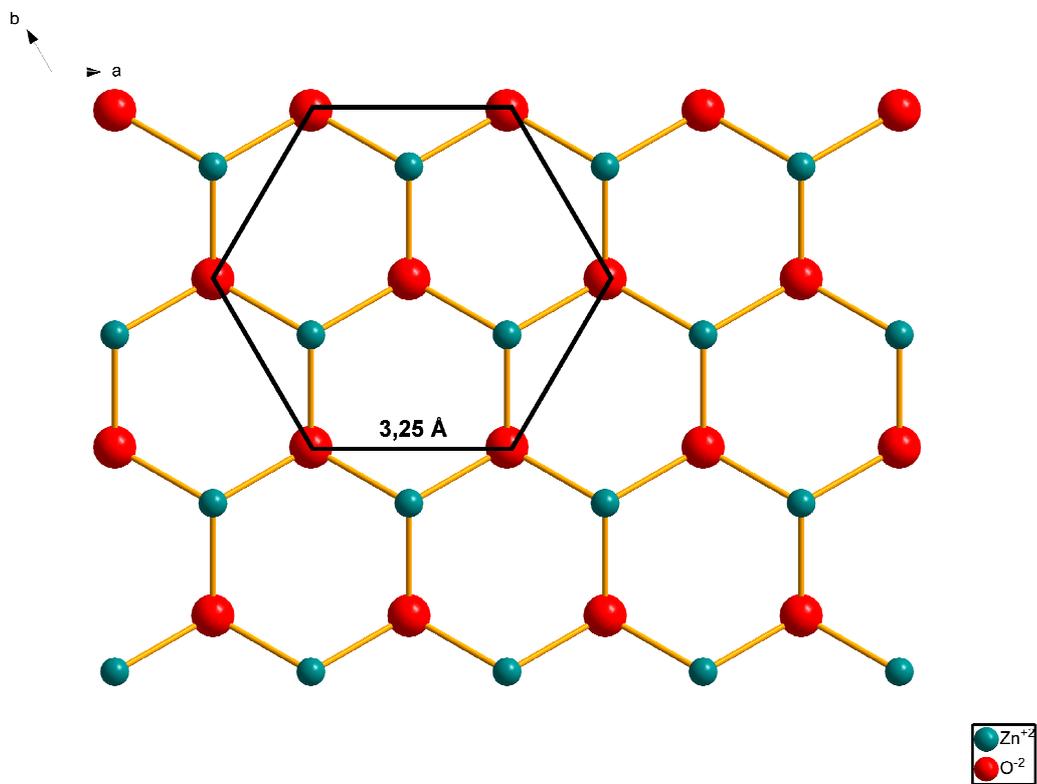


Abbildung 28: Strukturmodell der (0001)-Oberfläche von ZnO mit eingezeichnetem Hexagon (schwarz) mit Gitterkonstante  $a$ .

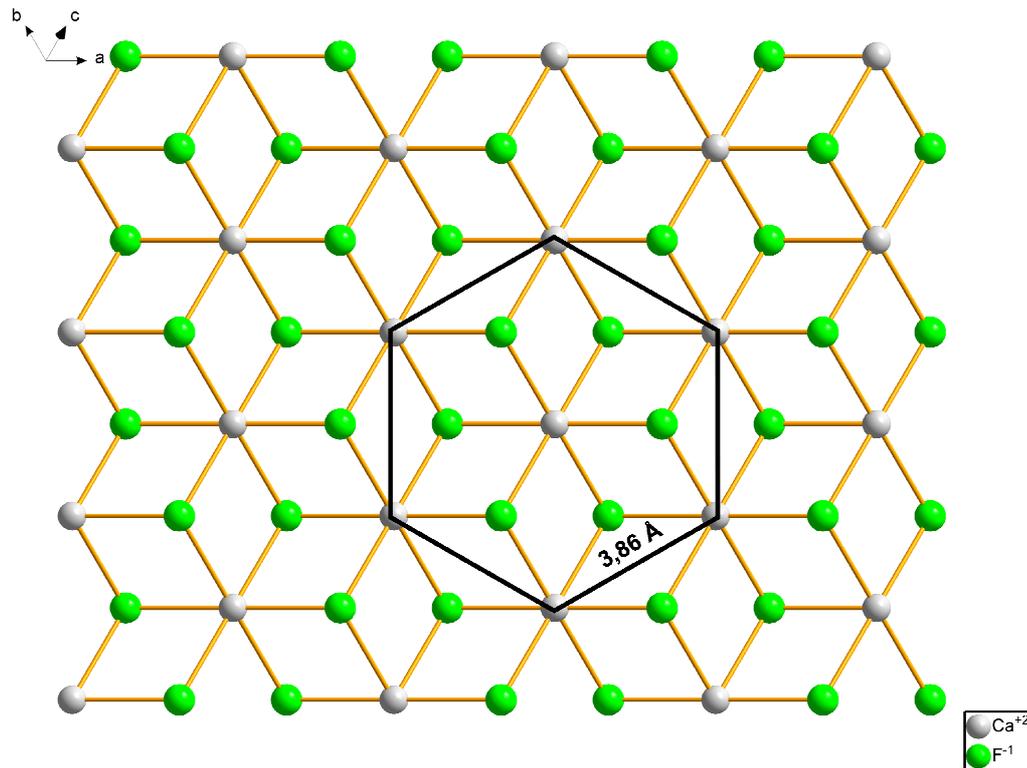
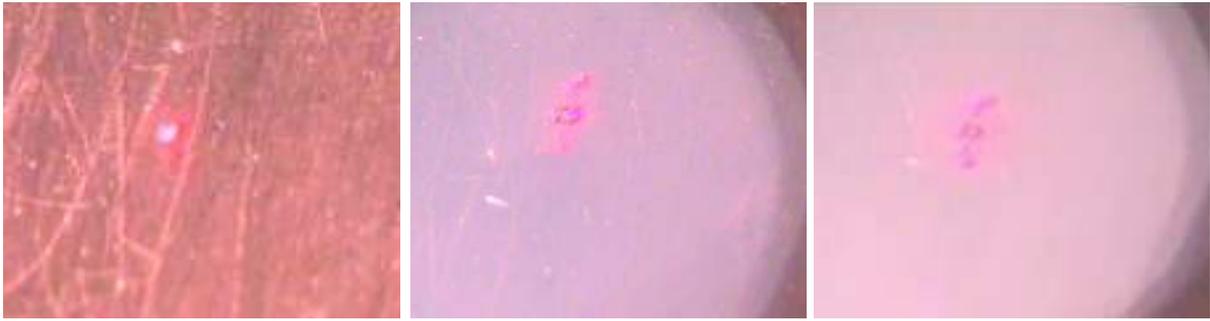


Abbildung 29: Strukturmodell der (111)-Oberfläche von  $\text{CaF}_2$  mit eingezeichneter Kantenlänge der Hexagone (schwarz).

### 1.3 Ergebnisse

Die Abscheidung von LiCl auf verschiedenen Substraten mit der LT-ABD-Methode ergab optisch transparente Schichten, die opak wurden, wenn sie auf Raumtemperatur aufgewärmt wurden. In Abbildung 30 ist eine Abfolge von Aufnahmen dargestellt, die mit einer CCD-Kamera durch ein Sichtfenster in der UHV-Kammer des Röntgendiffraktometers angefertigt wurden. Der rote Laserpunkt gehört zum Positionierungssystem des Messaufbaus und dient der Höheneinstellung. Die Probe ist bei der Abscheidetemperatur von  $-45\text{ °C}$  transparent, und man sieht durch das Saphirsubstrat den Substrathalter aus Kupfer. Bei Raumtemperatur ist die Probe weiß und opak, und der Substrathalter ist nur noch leicht zu erkennen. Erwärmt man die Probe weiter auf  $120\text{ °C}$ , ist der Substrathalter nicht mehr zu erkennen.



**Abbildung 30: Fotografische Aufnahmen einer LiCl-Probe, abgeschieden bei -45 °C Saphirsubstrattemperatur und  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck, bei -45 °C (links), bei Raumtemperatur (Mitte) und 120 °C (rechts).**

### 1.3.1 Röntgenpulveruntersuchungen

Mit (0001)-orientiertem Saphir ergaben sich bei Abscheidungen mit einer Substrattemperatur von -196 °C weitgehend amorphe Proben. Diese kristallisierten beim Aufheizen im Kochsalz-Strukturtyp, wie in Abbildung 31 anhand der gemessenen Diffraktogramme belegt ist. Versuche im Bereich von -100 °C bis -60 °C und im Bereich oberhalb von -30 °C lieferten Proben, die direkt im Kochsalz-Strukturtyp kristallisieren. Beispielhaft ist in Abbildung 32 die Abfolge von Diffraktogrammen bei verschiedenen Aufheiztemperaturen einer Probe dargestellt, die bei -30 °C abgeschieden wurde.

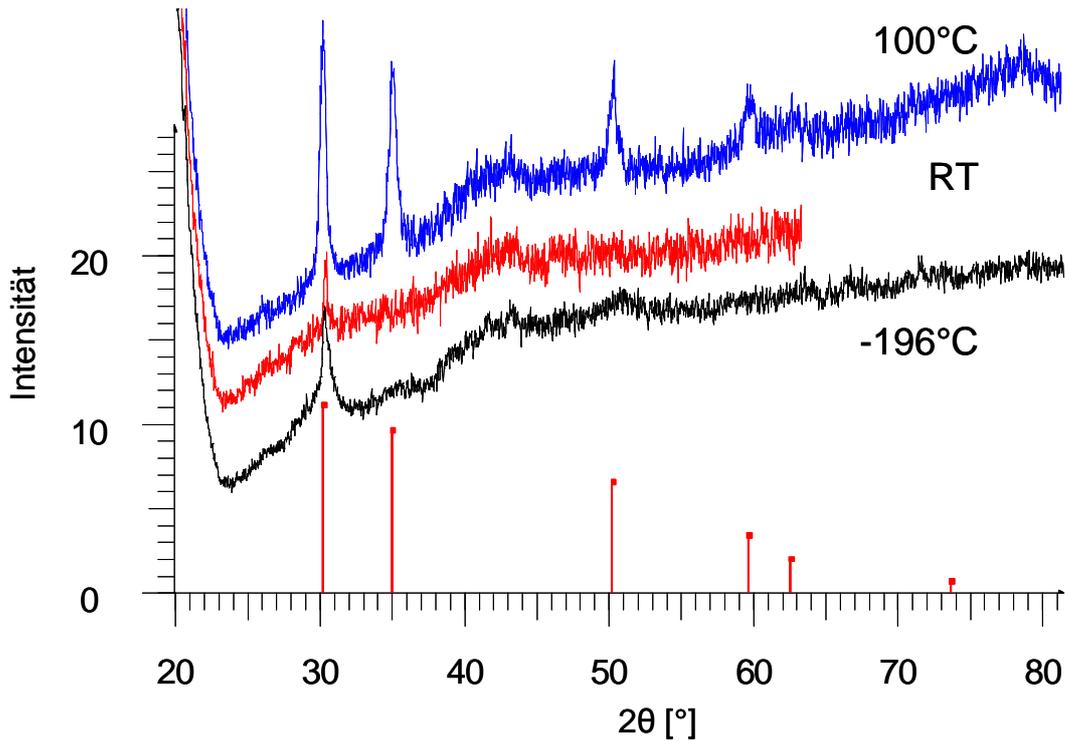


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme von LiCl (abgeschieden bei -196 °C (LN<sub>2</sub>) Saphirsubstrattemperatur und  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C (LN<sub>2</sub>), 25 °C (RT) und 100 °C, Strichdiagramm: α-LiCl.

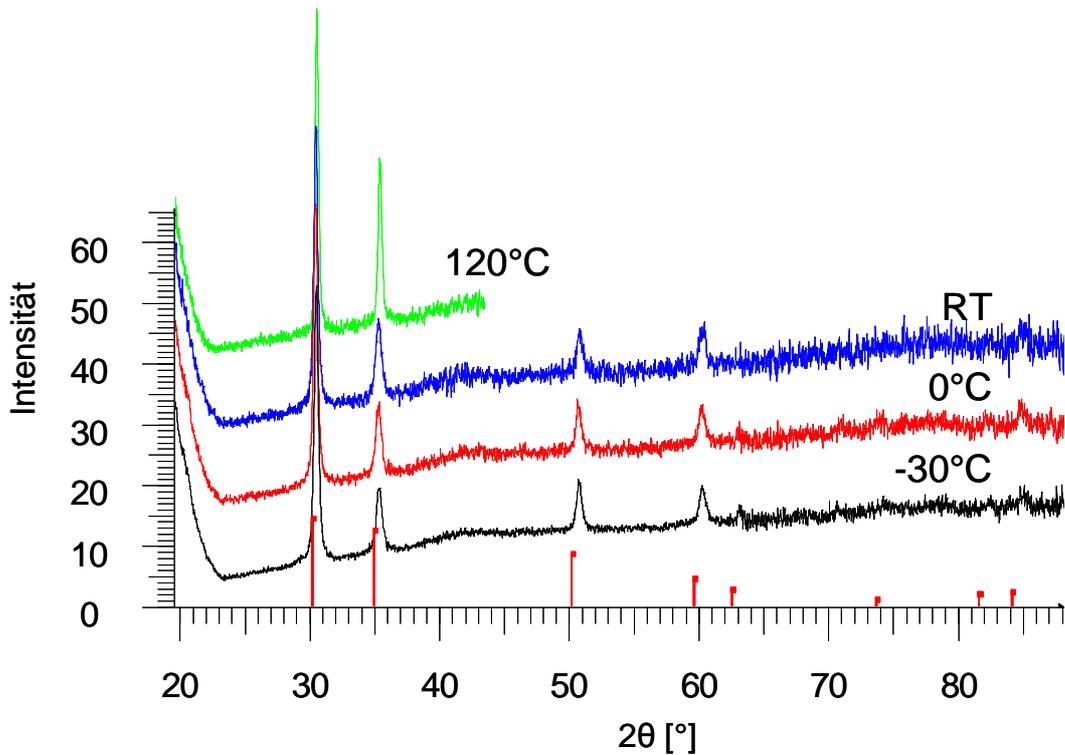
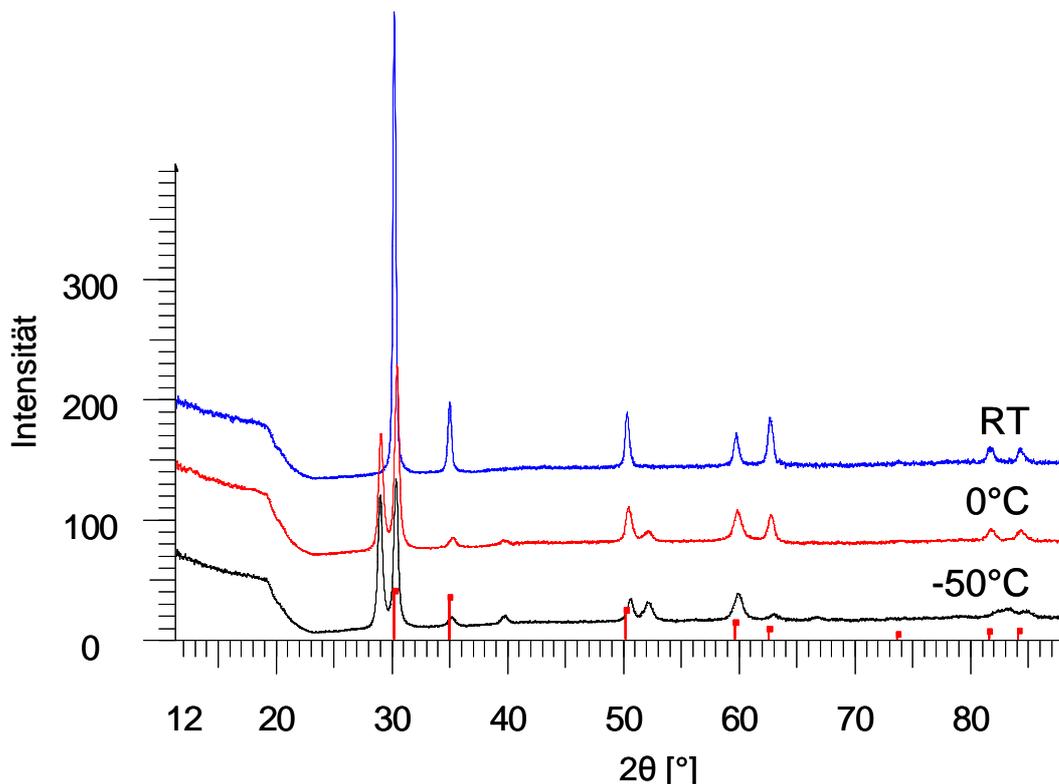


Abbildung 32: Röntgenpulverdiffraktogramme von LiCl (abgeschieden bei -30 °C Saphirsubstrattemperatur und  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck), gemessen bei: -30 °C, 0 °C, 25 °C (RT), 120 °C, Strichdiagramm: α-LiCl.

Im Temperaturbereich von  $-30$  bis  $-60$  °C wurden ebenfalls kristalline Proben direkt bei der Abscheidung erhalten. In Abbildung 33 ist dies für eine bei  $-50$  °C Substrattemperatur und  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck hergestellte Probe aus den Röntgenbeugungsdaten ersichtlich. Hierbei wurden neben den Reflexen des bekannten  $\alpha$ -LiCl (Kochsalzstruktur) weitere Reflexe beobachtet. Es treten vier neue Reflexe (bei ca.  $29$ ,  $40$ ,  $52$  und  $66,5^\circ$  in  $2\theta$ ) auf. Wird die Probe auf  $0$  °C erwärmt, verlieren die neuen Reflexe an Intensität, während die Reflexe des Kochsalz-Typs wachsen. Schließlich sind bei Raumtemperatur nur noch die Reflexe des Kochsalz-Typs vorhanden. Diese Zusatzreflexe zeigten sich im oben genannten Temperaturbereich bei Dampfdrücken zwischen  $2$  und  $5,3 \cdot 10^{-4}$  mbar, und ihre höchste Intensität trat bei  $-40$  bis  $-50$  °C und  $2,5$  bis  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar Dampfdruck auf. Eine zeitliche Abnahme der Intensitäten der Zusatzreflexe ist nicht zu beobachten, solange die Probe auf Abscheidetemperatur gehalten wird.



**Abbildung 33:** Röntgenpulverdiffraktogramme von LiCl (abgeschieden bei  $-50$  °C Saphirsubstrattemperatur und  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck), gemessen bei:  $-50$  °C (Zusatzreflexe und Kochsalztyp),  $0$  °C (Zusatzreflexe und Kochsalztyp) und RT ( $25$  °C) (Kochsalztyp), Strichdiagramm:  $\alpha$ -LiCl.

Neben Saphir (0001) wurden für die Aufdampfversuche die speziell ausgewählten einkristallinen Substrate (vgl. Kapitel VI1.2.1) verwendet. Die Abscheideparameter

wurden entsprechend der Ergebnisse mit Saphirsubstraten in dem Bereich gewählt, in dem die Zusatzreflexe auftraten. Abscheidungen von LiCl auf ZnO (0001), NaCl (111) und gespaltenem CaF<sub>2</sub> (111) ergaben keine Proben mit Zusatzreflexen. Allerdings wiesen die Proben, die auf ZnSe (111) und CaF<sub>2</sub> (111) abgeschieden wurden, Zusatzreflexe auf. Diese stimmten in ihrer Position mit denen auf Saphir (0001)-Substraten erhaltenen überein. In Abbildung 34 ist die temperaturabhängige Abfolge von Diffraktogrammen für einen Versuch auf einem ZnSe-Substrat dargestellt. Der Zusatzreflex bei ca. 29° in 2θ ist deutlich erkennbar, während die übrigen nur andeutungsweise (bei 40° in 2θ) bzw. gar nicht auftreten (bei 52 und 66,5° in 2θ). Dies weist auf eine Vorzugsorientierung in Richtung des ersten Reflexes hin, wodurch die Intensitäten der anderen Reflexe gering sind. Während des Aufheizens verhalten sich die Zusatzreflexe ebenso wie auf Saphirsubstraten. Bei 0 °C ist ihre Intensität deutlich geringer und bei Raumtemperatur sind sie verschwunden.

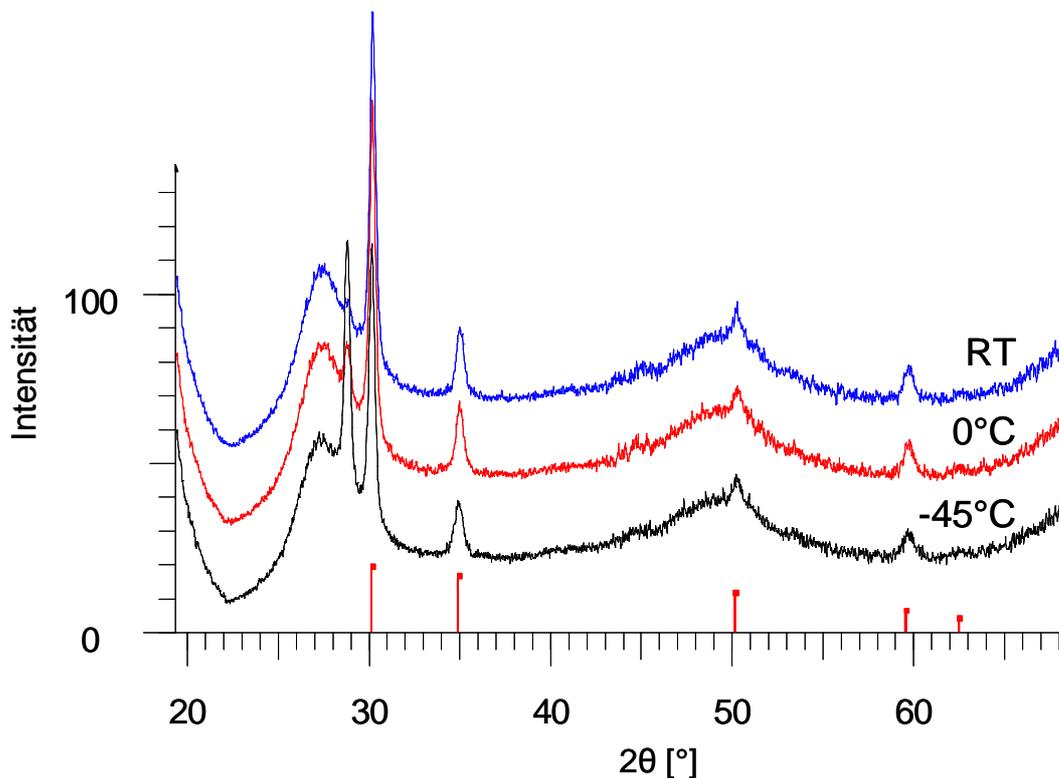


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramme von LiCl (abgeschieden bei -45 °C ZnSe-Substrattemperatur und  $2,6 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck), gemessen bei: -45 °C (Zusatzreflexe und Kochsalztyp), 0 °C (Zusatzreflexe und Kochsalztyp) und RT (25 °C) (Kochsalztyp), Strichdiagramm: α-LiCl.

### 1.3.2 Strukturbestimmung

Im Folgenden wird anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms des bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgeschiedenen und gemessenen LiCl die Strukturbestimmung des kristallinen Probenanteils beschrieben. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei Abscheidetemperatur neben dem kubischen  $\alpha$ -LiCl eine zweite Phase ( $\beta$ -LiCl) vorliegt, die sich bei der Erwärmung der Probe in den stabilen Kochsalztyp umwandelt. Die Zusatzreflexe lassen sich mit einer hexagonalen Einheitszelle indizieren. Zur Kalibrierung wurden die Gitterparameter von  $\alpha$ -LiCl bei Raumtemperatur ( $a = 5,131(1)\text{ \AA}$ ; Literaturwert:  $5,132\text{ \AA}$  [68]) verwendet. Es ergaben sich die Gitterkonstanten  $a = 3,852(1)\text{ \AA}$  und  $c = 6,118(1)\text{ \AA}$  für die hexagonale und  $a = 5,0630(8)\text{ \AA}$  für die kubische Phase. Die Zwei-Phasen-Rietveldverfeinerung, die auch Textureffekte und Vorzugsorientierungen mit einschließt, führte zum Wurtzit-Strukturtyp (Raumgruppe:  $P6_3mc$ , Nr. 186) für die neue hexagonale Modifikation von LiCl (Abbildung 35, Tabelle 2) und ergab für  $\beta$ -LiCl einen Phasenanteil von 53 Gew.-%. Aus dem Vergleich der Strukturdaten der zweiphasigen Probe bei Abscheidetemperatur mit der auf Raumtemperatur aufgeheizten, einphasigen Probe ergeben sich 8 % kleinere Li-Cl-Abstände ( $2,32$  und  $2,34\text{ \AA}$ ) für  $\beta$ -LiCl im Vergleich zu denen von  $\alpha$ -LiCl. Weiterhin verringerte sich das Zellvolumen um 16 % während des Übergangs von  $\beta$ -LiCl zu  $\alpha$ -LiCl. Beide Vorgänge wurden entsprechend bei LiI [54] und LiBr [20] beobachtet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 36 der Übergang vom Wurtzit zum Kochsalztyp mit entsprechenden Strukturmodellen gezeigt. Die beiden Phasen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -LiCl, sind homogen in der Probe verteilt, wie Röntgenpulveruntersuchungen an verschiedenen Stellen derselben Probe gezeigt haben.

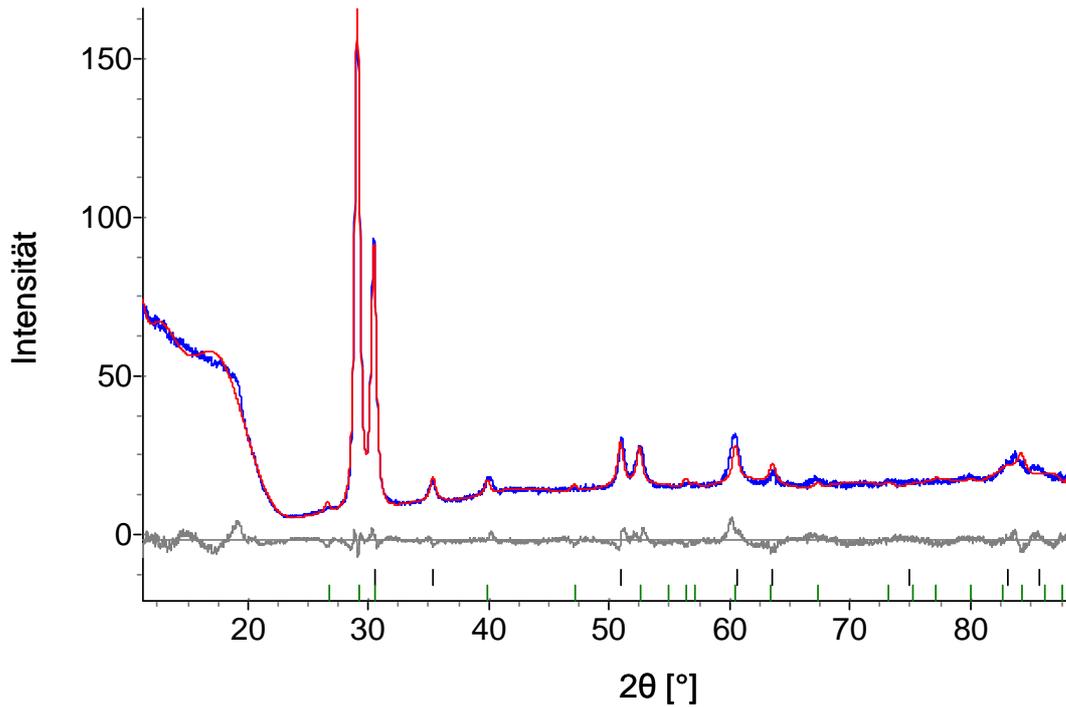


Abbildung 35: Rietveldverfeinerung von LiCl (abgeschieden bei  $-50\text{ °C}$  Saphirsubstrattemperatur und  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck), Zwei-Phasen-Verfeinerung, gemessen bei  $-50\text{ °C}$ ; gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm:  $\alpha$ -LiCl (schwarz),  $\beta$ -LiCl (grün).

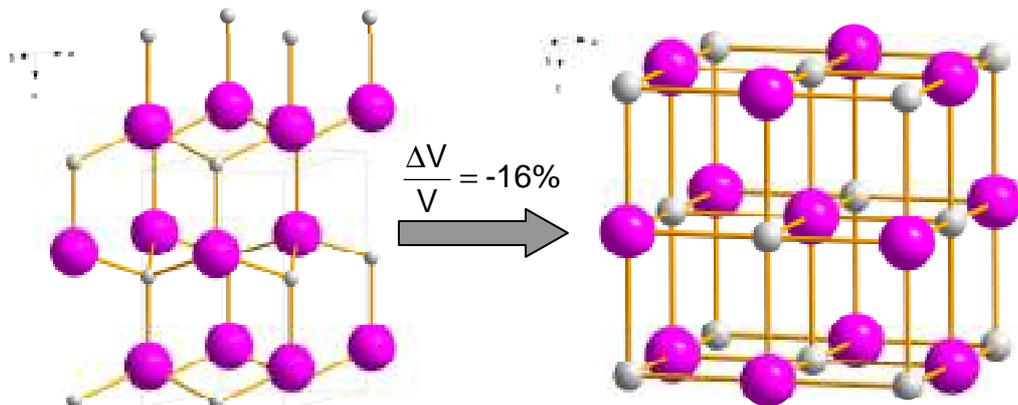


Abbildung 36: Strukturmodelle (Li grau, Cl violett) von  $\beta$ -LiCl im Wurtzittyp (links) und  $\alpha$ -LiCl im Kochsalztyp (rechts) und Volumenabnahme beim Übergang.

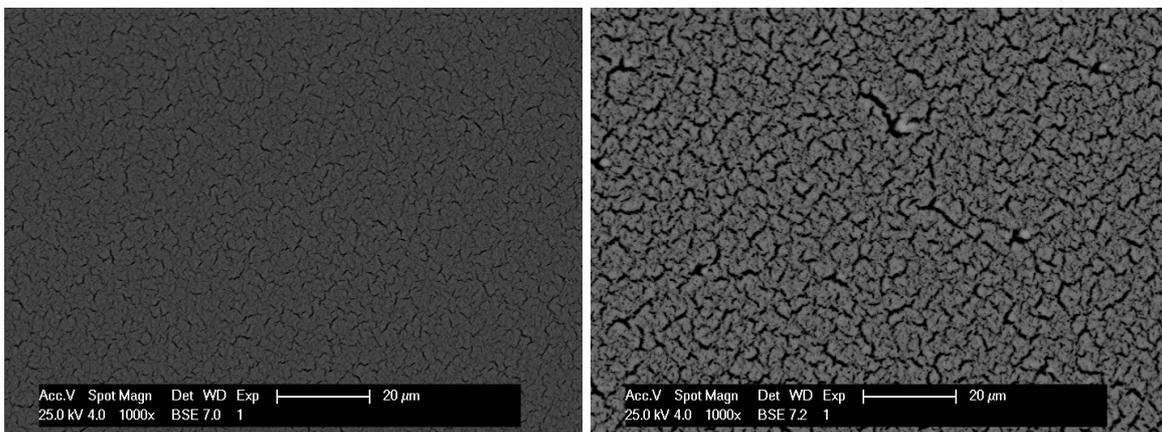
**Tabelle 2: Kristallographische Daten zur Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode von  $\alpha$ -LiCl und  $\beta$ -LiCl.**

Chemische Formel	LiCl
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	42,4
Temperatur	-50 °C
Cu-K $\alpha$ Wellenlängen, $\lambda$ [Å]	1,54059, 1,54449
Messbereich ( $2\theta$ )	11 - 88°
$R_p$ [%] <sup>a)</sup>	4,2
$R_{wp}$ [%] <sup>a)</sup>	5,6
<u><math>\beta</math>-LiCl</u>	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
$Z$	2
Zellparameter [Å]	$a = 3,852(1)$ $c = 6,118(1)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	78,65(4)
Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,8
Kristallitgröße [nm]	26,0(2)
Anzahl der Reflexe	20
Li-Lage	(2b) 1/3, 2/3, 0
Cl-Lage	(2b) 1/3, 2/3, 0,379 <sup>b)</sup>
Vorzugsorientierung	(002): 0,406(2)
$B_{eq}$	0,2(1)
$R_{Bragg}$ [%] <sup>a)</sup>	2,1
<u><math>\alpha</math>-LiCl</u>	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
$Z$	4
Zellparameter [Å]	$a = 5,0630(8)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	129,78(6)
Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	2,2
Kristallitgröße [nm]	24,3(4)
Anzahl der Reflexe	8
Li-Lage	(4a) 0, 0, 0
Cl-Lage	(4b) 1/2, 1/2, 1/2
Vorzugsorientierung	(111): 0,3(1) (022): 0,3(2)
$B_{eq}$	3,5
$R_{Bragg}$ [%] <sup>a)</sup>	1,9

<sup>a)</sup>  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{Bragg}$  und March-Dollase-Funktion für die Vorzugsorientierung wie in Topas Version 3.0. definiert [64]; <sup>b)</sup> nicht verfeinerte Lage, von LiBr übernommen.

### 1.3.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Wie die Röntgenpulveruntersuchungen gezeigt haben, ist die Verteilung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -LiCl homogen in der Probe. Dies stimmt mit den Beobachtungen durch das Rasterelektronenmikroskop überein. Die REM-Aufnahmen (siehe Fig. 6) zeigen eine LiCl-Probe auf Saphirsubstrat, die bei  $-45\text{ °C}$  abgeschieden und bei Raumtemperatur bzw. nach Aufheizen auf  $120\text{ °C}$  untersucht wurde. Aus den Aufnahmen ist keine Veränderung in lateraler Richtung erkennbar. Die beobachtete Mikrostruktur ist auf die Volumenschrumpfung während des Übergangs von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -LiCl zurückzuführen. Weiterhin wurde ein Ansteigen der Kristallitgröße mit höherer Proben­temperatur beobachtet (von  $35\text{ nm}$  bei RT auf  $64\text{ nm}$  bei  $120\text{ °C}$ ).



**Abbildung 37: REM-Aufnahmen der LiCl-Oberfläche, 1000-fache Vergrößerung, abgeschieden bei  $-45\text{ °C}$  Saphirsubstrattemperatur und  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar LiCl-Dampfdruck, nach Erwärmung auf Raumtemperatur (links) und  $120\text{ °C}$  (rechts).**

### 1.3.4 Abscheidungen mittels Laserablation

Die Versuche, LiCl durch Laserablation in die Gasphase und auf das gekühlte Substrat zu überführen, waren erfolglos. Mit der maximalen Laserleistung von  $800\text{ mW}$  (Wellenlänge  $516\text{ nm}$ ), einer Targetdrehzahl von  $13,5$  Umdrehungen pro Minute und einer Rastergeschwindigkeit des Laserstrahls auf der Probe von  $1\text{ mm/s}$  konnte optisch und röntgenographisch kein Probenmaterial auf dem Substrat detektiert werden. Dies bedeutet, dass LiCl als optisch transparentes Material nur sehr schwer durch Laserablation mit den verwendeten Wellenlängen zu verdampfen ist bzw. die verdampfte Menge nicht ausreicht, um eine messbare Schichtdicke auf

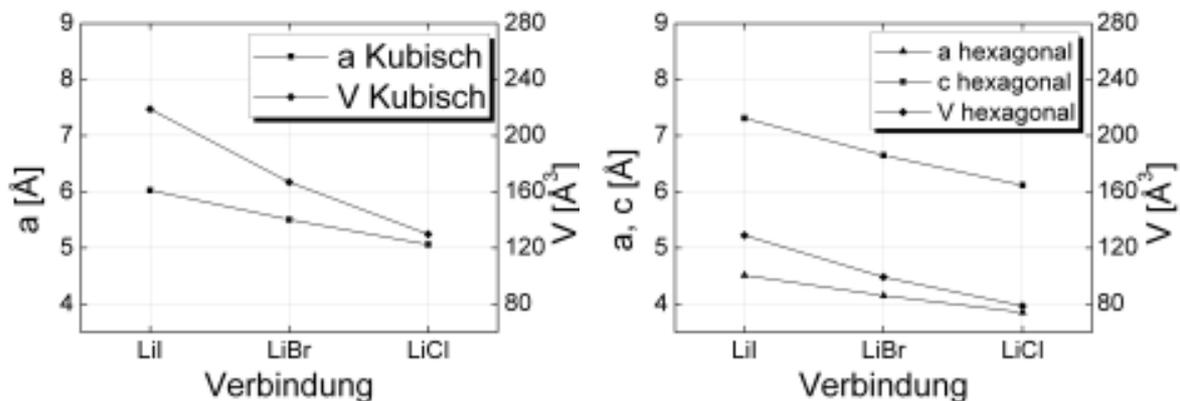
dem Substrat abzuscheiden.

#### 1.4 Diskussion

Im Temperaturbereich von -30 bis -60 °C und bei Dampfdrücken zwischen 2 und  $5,3 \cdot 10^{-4}$  mbar konnte  $\beta$ -LiCl (Wurtzitstruktur) neben dem bekannten  $\alpha$ -LiCl (Kochsalzstruktur) stabilisiert werden. Der größte Anteil an  $\beta$ -LiCl von 53 Gew.-% konnte bei -50 °C Saphirsubstrattemperatur und einem LiCl-Dampfdruck von  $3,7 \cdot 10^{-4}$  mbar erreicht werden. Der Anteil des neuen Polymorphs in der Probe verringert sich, wenn Temperatur und/oder Dampfdruck von diesen Werten abweichen. Wählt man Syntheseparameter außerhalb des oben genannten Bereichs, erhält man Proben, die vollständig im Kochsalztyp vorliegen. Die Anteile von  $\beta$ - und  $\alpha$ -LiCl (in Gew.-%) wurden durch Rietveld-Strukturverfeinerung berechnet und sind in Abbildung 38 im gesamten bearbeiteten Parameterfeld für Saphirsubstrate gezeigt. Es ist der prozentuale kristalline Anteil von  $\beta$ -LiCl (farblich und in Zahlenwerten) in Abhängigkeit der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung dargestellt. Eine zeitliche Veränderung der Phasenanteile ist nicht zu beobachten, solange die Probe auf Abscheidetemperatur gehalten wird. Bei Erwärmung der Probe beginnt bei 0 °C die Umwandlung in die stabile Kochsalzstruktur, die bei Raumtemperatur abgeschlossen ist (Abbildung 33).

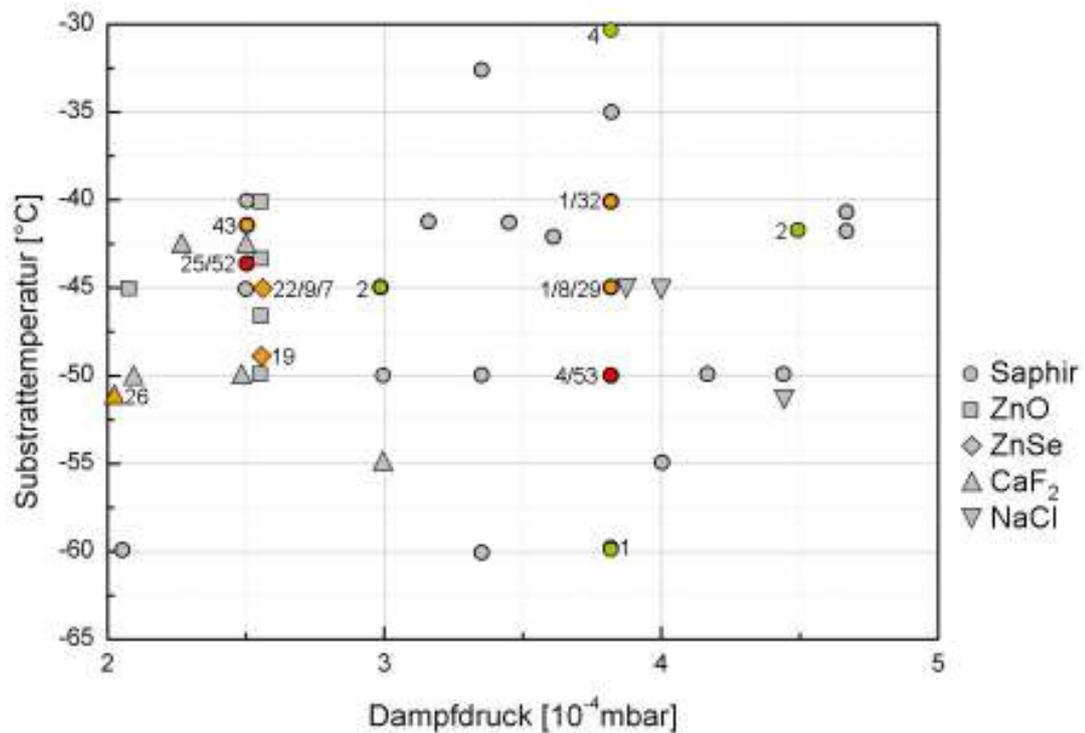
Ein Vergleich der Zellparameter und -volumina für verschiedene Lithiumhalogenide zeigt, dass die Ergebnisse für LiCl dem Verlauf folgen, der auch für ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Lithiumhalogenide mit schwereren Halogenen gefunden wurde (Abbildung 39). Allerdings ist die Volumenabnahme mit kleiner werdenden Halogenidionen für die kubischen Phasen größer als bei den hexagonalen Phasen. Die vorhergesagten Zellparameter und -volumina für LiCl in Wurtzitstruktur betragen:  $a = 4,059 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,204 \text{ \AA}$  und  $V = 88,54 \text{ \AA}^3$  [8]. Diese Werte liegen damit 5 % (für  $a$ ), 1,4 % (für  $c$ ) bzw. 12 % (für  $V$ ) über den experimentell erhaltenen Daten für  $\beta$ -LiCl (vgl. Tabelle 2). Ein Grund dafür liegt einerseits in der Temperaturexpansion des Materials zwischen -50 °C und Raumtemperatur. Diese kann anhand der Daten für  $\alpha$ -LiCl auf 1,5 (für  $a$ ) und 4 % (für  $V$ ) bestimmt werden. Andererseits können die Situationen für LiBr [20-21] und LiI [54, 71] zum Vergleich herangezogen werden. Dort liegen für  $\beta$ -





**Abbildung 39: Zellparameter der hexagonalen Wurtzit- (links) und kubischen Kochsalzmodifikationen (rechts) verschiedener Lithiumhalogenide bestimmt durch Rietveldverfeinerung, LiI (gemessen bei 25 °C) [54], LiBr [20, 72] und LiCl (gemessen bei -50 °C).**

Neben Saphir (0001), wurden weitere speziell ausgewählte Substrate verschiedener einkristalliner Materialien erprobt. Die Anteile von  $\beta$ - und  $\alpha$ -LiCl (in Gew.-%) wurden durch Rietveld-Strukturverfeinerung berechnet und sind in Abbildung 40 dargestellt. Hierbei ist der Ausschnitt des Parameterfelds gezeigt, in dem verschiedene Substrate zum Einsatz kamen. Es ist der prozentuale kristalline Anteil von  $\beta$ -LiCl (farblich und in Zahlenwerten) in Abhängigkeit der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung für die verwendeten Substrate (jeweilige Symbolform siehe Legende) dargestellt. Die Versuche auf ZnO (0001), NaCl (111) und gespaltenem  $\text{CaF}_2$  (111) lieferten keine Probe mit  $\beta$ -LiCl-Anteilen. Die Experimente auf ZnSe (111) und  $\text{CaF}_2$  (111) ergaben Anteile von  $\beta$ -LiCl, die mit denen auf Saphir (0001)-Substraten vergleichbar sind. Auf Grund dieser Ergebnisse scheint keine direkte Beziehung zwischen dem gewählten Substrat, das eine spezielle Oberfläche aufweist, und der Bildung von  $\beta$ -LiCl zu bestehen. Die Substratoberfläche spielt somit nur eine untergeordnete Rolle für das Auftreten von hexagonalem LiCl.



**Abbildung 40: Ausschnitt des Parameterfelds, in dem verschiedene Substrate (siehe Legende) verwendet wurden, mit prozentualen kristallinen Anteil von  $\beta$ -LiCl [Gew.-%] (Zahlenwerte neben farbkodierten Symbolen - grau: 0 %, grün: 1 bis 10 %, orange: 11 bis 50 %, rot: mehr als 50 %) in Abhängigkeit der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung; bestimmt durch Rietveldverfeinerung der zweiphasigen  $\alpha$ - $\beta$ -LiCl-Proben.**

Weiterhin zeigen die Resultate, dass es nur ein kleines Fenster der Syntheseparameter-Kombinationen „Substrattemperatur“ und „Dampfdruck“ gibt, in dem  $\beta$ -LiCl erhalten werden kann. Hierbei ist die Substrattemperatur der wichtigste Einflussfaktor. Abbildung 38 zeigt, dass  $\beta$ -LiCl hauptsächlich bei einer Substrattemperatur um  $-45$  °C auftritt. Eine Erklärung dafür gibt die folgende Betrachtung. Während der Vorstufen der Kristallisation entwickelt sich eine dynamische Population von subkritischen Keimen, aus denen diejenigen Keime zu wachsen beginnen, die zuerst die kritische Größe und Stabilität erreichen. In den beschriebenen Experimenten innerhalb des kleinen Temperaturfensters findet die Keimbildung lokal statt, und die Keime der verschiedenen Strukturtypen erreichen nicht das Gleichgewicht und durchlaufen damit nicht den bekannten Auswahlprozess. Stattdessen werden die LiCl-Keime ( $\alpha$ - und  $\beta$ -LiCl) aus der Gasphase gespeist und wachsen weiter. In Abbildung 41 ist dieser Vorgang schematisch veranschaulicht. Wird die Substrattemperatur erhöht, findet durch die thermische Aktivierung die Umwandlung in die Struktur des globalen Minimums statt, hier die Kochsalzstruktur, und über  $-30$  °C Substrattemperatur wird ausschließlich  $\alpha$ -LiCl erhalten. Das Parameterfenster für

$\beta$ -LiCl ist beträchtlich kleiner als in den Fällen von  $\beta$ -LiBr [20] und  $\beta$ -LiI [54]. Die Temperaturfenster werden immer schmaler bei der Betrachtung von LiI (-196 bis 0 °C) über LiBr (-100 bis -20 °C) zu LiCl (-60 bis -30 °C).

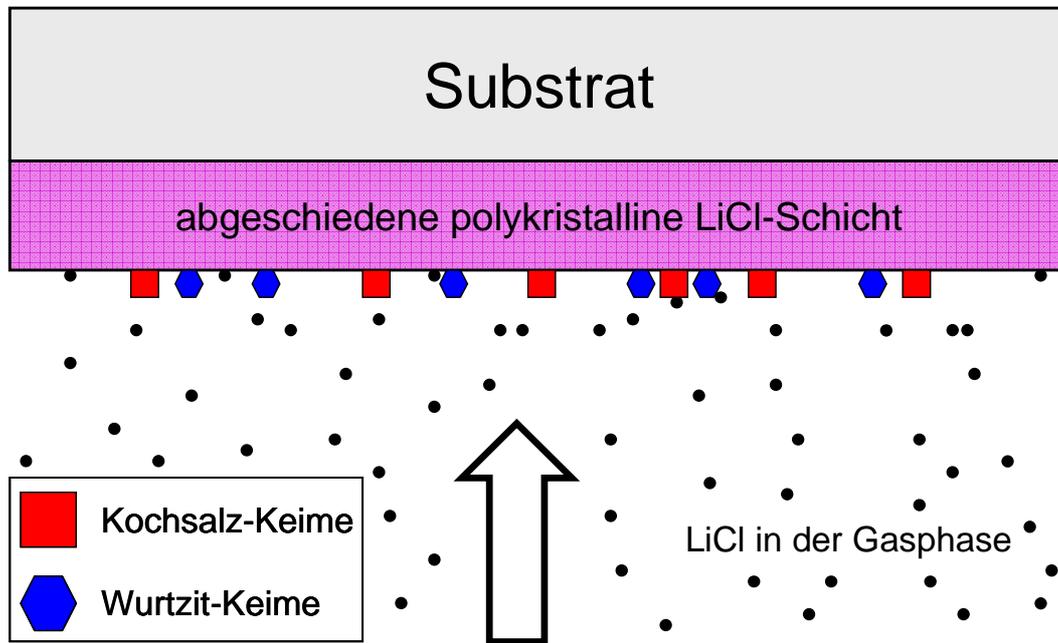


Abbildung 41: Schematische Illustration der Keimbildung von LiCl während des Aufdampfens.

## 2. Untersuchungen an Erdalkalimetaldifluoriden

### 2.1 Magnesiumdifluorid

#### 2.1.1 Einführung

Eine Reihe von möglichen neuen Polymorphen wurde für Magnesiumdifluorid (Magnesium wird zur Gruppe der Erdalkalimetalle gezählt [73]) durch die globale Erkundung der Energielandschaft vorhergesagt [9]. Die Darstellung der gefundenen Strukturkandidaten in einem Baumgraphen veranschaulicht ihre Barrierestruktur (Abbildung 42 [74-75]). Der Anatas-Strukturtyp hat sich dabei neben dem Grundzustand, dem Rutil-Typ, als der stabilste herausgestellt. Zwischen beiden befindet sich eine hohe Energiebarriere. Außerdem wurden eine Kochsalz-Variante mit halb gefüllten Kationenplätzen, der  $\text{CdI}_2$ -Typ, und Strukturen mit prismatischer, siebenfacher und fünffacher Koordination von Mg durch F als Energieminimumregionen identifiziert. Auch die  $\text{CaCl}_2$ -Struktur wird als energetisch vergleichbar mit dem Rutil-Typ beschrieben. Sie liegt dabei im gleichen Energieminimum, das als breites Bassin charakterisiert wird. Es erscheint aussichtsreich,  $\text{MgF}_2$  in einer der vorhergesagten Strukturen mit der LT-ABD-Methode zu synthetisieren. Frühere theoretische und experimentelle Untersuchungen von Hochdruck-Übergängen im System  $\text{MgF}_2$  haben mit steigendem Druck Strukturabfolgen vom Rutil-Typ über den  $\text{CaCl}_2$ ,  $\alpha\text{-PbO}_2$  und  $\text{PdF}_2$  (abgewandelter Fluorit-Typ) zum  $\alpha\text{-PbCl}_2$ -Typ ergeben [76]. Unter Normalbedingungen ist bisher  $\text{MgF}_2$  nur in der Rutilstruktur bekannt. Im Folgenden werden die Untersuchungen an  $\text{MgF}_2$  hinsichtlich seiner Kristallisationsvorgänge beschrieben und die dabei auftretenden Phasen analysiert. Durch XRPD-, TEM- und Raman-Messungen soll ein Verständnis der strukturbildenden Prozesse erzielt werden.

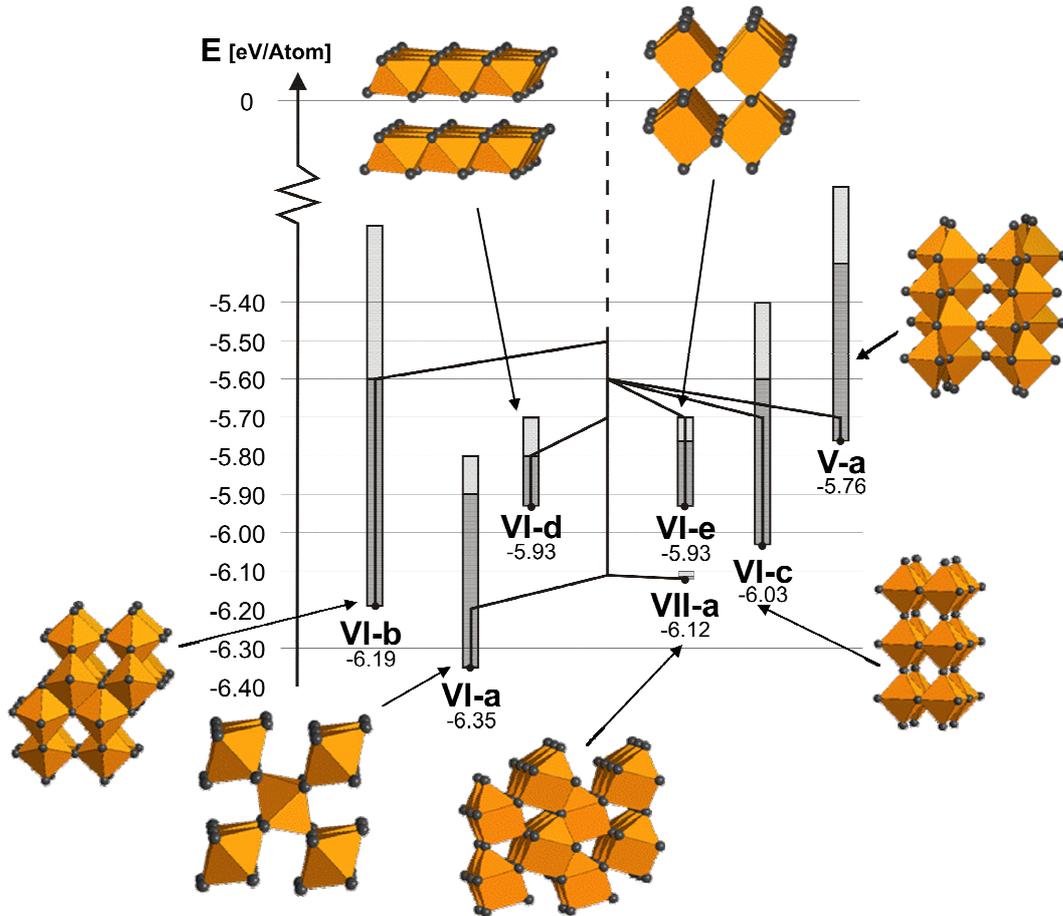


Abbildung 42: Baumdiagramm der Energielandschaft von MgF<sub>2</sub> mit den wichtigsten Strukturen niedriger Energie: VI-a: Rutil- und CaCl<sub>2</sub>-Typ, VI-b: Anatas-Typ, VI-c: halb gefüllte Kochsalzvariante und VI-d: CdI<sub>2</sub>-Typ. VI-e, VII-a und V-a sind drei neue Strukturen mit prismatischer, siebenfacher und fünffacher Koordination des Mg durch F [74-75].

### 2.1.2 Probenpräparation

Magnesiumdifluorid (99,99 %, Aldrich, USA) wurde in der Handschuhbox gemörsert, wie in Kapitel V1.6 beschrieben in die Verdampfungskammer eingebracht und in einer Effusionszelle bei konstanter Temperatur (zwischen 900 und 1300 °C) verdampft. Daraus ergeben sich Dampfdrücke nach Gleichung (2) (S. 24) mit den Parametern  $A = 19700$ ,  $B = 27,8$  und  $C = -5,03$  [55] (vgl. Kapitel V1.1.2.1) von MgF<sub>2</sub> zwischen  $3,7 \cdot 10^{-5}$  und  $1,6 \cdot 10^{-1}$  mbar. Außerdem wurden Laserablationsversuche mit Tabletten aus gepresstem MgF<sub>2</sub>-Pulver durchgeführt. Die Substrattemperatur wurde systematisch im Intervall zwischen -228 °C und 450 °C während der Abscheidung und der Charakterisierung eingestellt. Mit Hilfe eines Schichtdickenmessgeräts (Schwingquarz, QCM) wurde analog zu LiCl (vgl. Kapitel VI1.2) die Abscheiderate

von  $\text{MgF}_2$  bestimmt. Die QCM wurde durch die Ergebnisse der ICP-OES und zusätzlich durch Messungen mittels EELS im TEM kalibriert. In Abbildung 43 ist sie in Abhängigkeit des Dampfdrucks von  $\text{MgF}_2$  dargestellt. Die Schichtdicke lag meist im Bereich von einigen hundert Nanometern bis einigen Mikrometern. Zur Untersuchung mittels Ramanspektroskopie wurden  $\text{MgF}_2$ -Schichten und Proben von  $\text{MgF}_2$  in Edelgasmatrix (Argon, Xenon) hergestellt. Dies geschah durch gleichzeitige Abscheidung von  $\text{MgF}_2$  und des Edelgases auf dem gekühlten Substrat. Das Edelgas wurde über ein Leckventil in die Kammer eingeleitet. Es friert als Feststoff auf dem gekühlten Substrat aus. Gleichzeitig wird  $\text{MgF}_2$  auf dem Substrat abgeschieden, und die  $\text{MgF}_2$ -Bestandteile der Gasphase liegen isoliert im festen Argon oder Xenon vor.

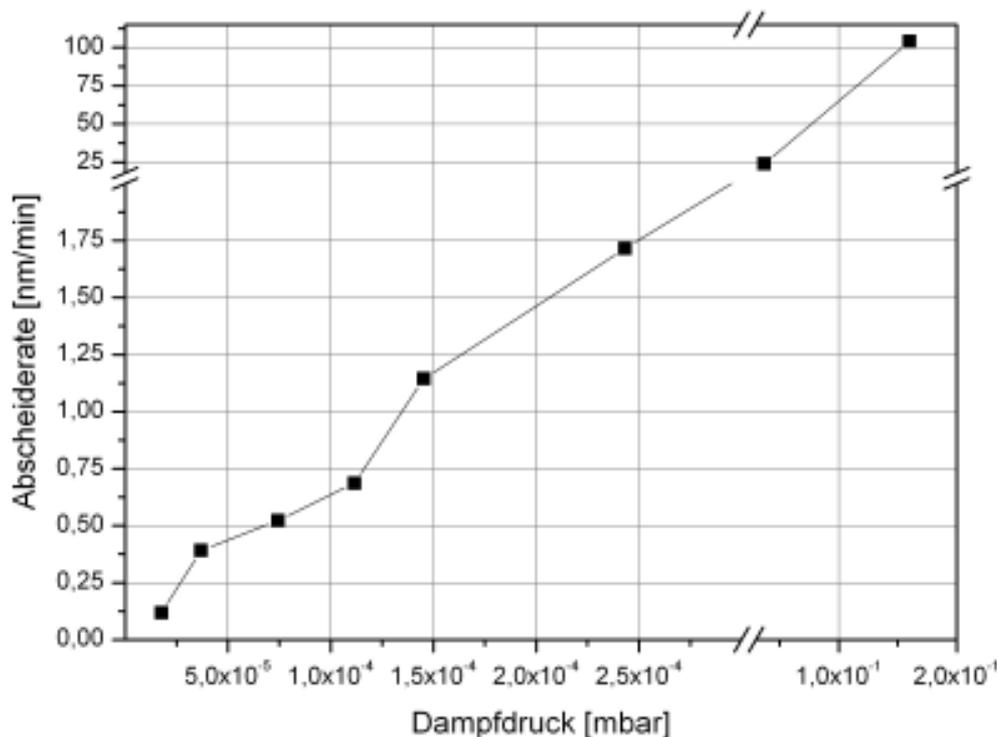


Abbildung 43: Abscheiderate in Abhängigkeit vom Dampfdruck des  $\text{MgF}_2$ .

### 2.1.3 Substratauswahl

Hauptsächlich wurde Saphir (0001) (vgl. Kapitel 1.6 mit Abbildung 11) als Substrat verwendet. Daneben kamen weitere einkristalline Materialien, nämlich Saphir (1120),  $\text{CaF}_2$  (111), Si (111) (alle CrysTec GmbH, Berlin) und verschiedene Metalle, nämlich

Kupfer, Niob und Molybdän (alle polykristallin, Goodfellow GmbH, Bad Nauheim) zum Einsatz, um so den Einfluss verschiedener Substratmaterialien auf die Keimbildung zu untersuchen. Analog zu den Versuchen mit LiCl wurden zur Untersuchung der substratinduzierten Keimbildung Substratoberflächen ausgewählt, die die Bildung des Anatas-Typs von  $\text{MgF}_2$  unterstützen. Hierzu kommen Substrate in Frage, deren Material bereits im Anatas-Typ vorliegt und die vergleichbaren Gitterkonstanten aufweist wie die des hypothetischen  $\text{MgF}_2$  im Anatas-Typ. Ebenso können Substrate in der kubischen Kochsalzstruktur mit (100)-Oberfläche eingesetzt werden, die ähnliche Atomabstände vorweisen wie für  $\text{MgF}_2$  im Anatas-Typ in der (001)-Ebene, da dort die Anionen in einer quadratischen Anordnung vorliegen. Zur Bestimmung der hypothetischen Anatasstruktur von  $\text{MgF}_2$  werden zum einen theoretische Rechnungen [74-75] herangezogen, zum anderen wird der Übergang vom Rutil- zum Anatas-Typ bei  $\text{TiO}_2$  als Referenz betrachtet und daraus die Gitterparameter für  $\text{MgF}_2$  in Anatasstruktur abgeschätzt. Mit den abgeschätzten Gitterparametern und dem Anatas-Strukturmodell werden die Anion-Kation-Abstände errechnet. In Tabelle 3 sind die entsprechenden Literaturwerte, die Werte der theoretischen Rechnungen und die Werte der durchgeführten Abschätzung zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass  $\text{TiO}_2$  im Rutil-Typ ähnliche Gitterparameter (0,6 % bzw. 3 % kleiner) wie  $\text{MgF}_2$  im Rutil-Typ aufweist, und daher die Abschätzung von  $\text{MgF}_2$  in Anatasstruktur den entsprechenden Werten für  $\text{TiO}_2$  ebenfalls sehr nahe kommt. Somit stellt  $\text{TiO}_2$  im Anatas-Typ einen guten Kandidaten als Substratmaterial dar. Zur weiteren Recherche nach möglichen Substratmaterialien wurde eine Suche in der PCD-Database (Pearson's Crystal Data [77]) durchgeführt. Sie ergab  $\text{TiO}_2$  als einziges Material im Anatas-Typ, das Gitterparameter im Bereich der abgeschätzten Werte ( $3,1 < a [\text{Å}] < 4,5$  und  $9,1 < c [\text{Å}] < 10,5$ ) aufweist und zudem als Substratmaterial erhältlich ist. Für die Versuche wurden natürliche  $\text{TiO}_2$ -Kristalle im Anatas-Typ mit verschiedenen Oberflächenorientierungen ((101), (110) und (111), alle Rauigkeit  $R_a < 1 \text{ nm}$ , Abmaße ca.  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ , SurfaceNet GmbH, Rheine) eingesetzt. Die möglichen Substrate im Kochsalztyp wurden so ausgesucht, dass sie in der (100)-Orientierung ähnliche Anionenabstände aufweisen wie die Fluorabstände in der (001)-Ebene des hypothetischen  $\text{MgF}_2$  im Anatas-Typ. Dazu wurde die PCD nach Materialien im Kochsalz-Typ mit einer Gitterkonstante im Bereich der  $a$ -Achse des hypothetischen  $\text{MgF}_2$  im Anatas-Typ durchsucht. Hierbei ergaben sich als weitere

mögliche Substrate LiF und MgO, die beide als Substrate zum Einsatz kamen (alle beidseitig epitaktisch-polier, Abmaße 20x50x1, Fa. Crystec GmbH, Berlin). Die Kristallstrukturen von TiO<sub>2</sub> im Anatas-Typ und LiF mit den entsprechenden Abständen sind in Abbildung 45 dargestellt. Alle verwendeten Substratmaterialien sind in Tabelle 4 aufgelistet.

**Tabelle 3: Literaturwerte und Werte theoretischer Rechnungen zu Gitterparametern und Anion-Kation-Abstände von MgF<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> im Rutil und Anatas-Typ zur Abschätzung der hypothetischen Anatasstruktur von MgF<sub>2</sub>.**

Material	Datenart	Struktur	a-Achse [Å]	c-Achse [Å]	Anion-Kation-Abstand in a-b- und c-Richtung [Å]
TiO <sub>2</sub>	Experiment	Rutil	4,593	2,959	1,963; 1,958 [78]
TiO <sub>2</sub>	Experiment	Anatas	3,785	9,514	1,932; 1,985 [78]
MgF <sub>2</sub>	Experiment	Rutil	4,621	3,052	1,997; 1,980 [79]
<b>MgF<sub>2</sub></b>	<b>Abschätzung</b>	<b>Anatas</b>	<b>3,808</b>	<b>9,813</b>	<b>1,946; 2,050</b>
MgF <sub>2</sub>	Rechnung	Rutil	4,646	3,107	2,022; 1,998 [80]
MgF <sub>2</sub>	Rechnung	Anatas	3,876	9,920	1,980; 2,072 [80]

**Tabelle 4: Verwendete Substratmaterialien für die Versuche mit MgF<sub>2</sub>.**

Material	Kristallsystem	Oberflächenorientierung	Zellparameter a; c [Å]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Saphir)	hexagonal	(0001); (1120)	4,76
CaF <sub>2</sub>	kubisch	(111)	5,46
Si	kubisch	(111)	5,43
Cu	kubisch	polykristallin	3,61
Nb	kubisch	polykristallin	3,31
Mo	kubisch	polykristallin	3,15
Anatas-TiO <sub>2</sub>	tetragonal	(101), (110), (111)	3,79; 9,51
MgO	kubisch	(100)	4,21
LiF	kubisch	(100)	4,03

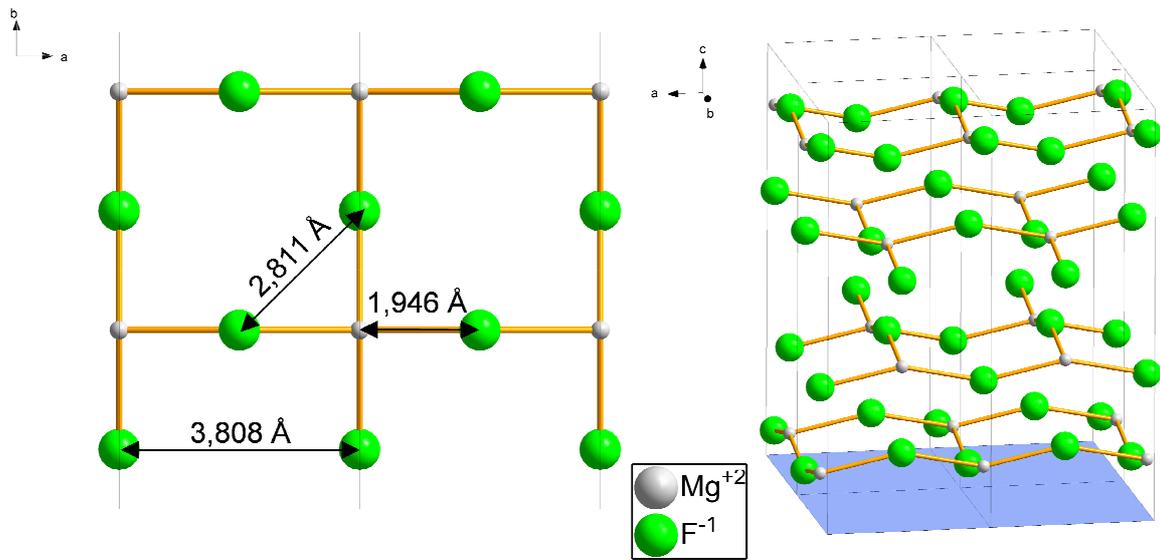


Abbildung 44: Strukturmodell von  $\text{MgF}_2$  im Anatas-Typ, links: (001)-Ebene mit eingezeichneten Atomabständen, rechts: vier Einheitszellen mit eingezeichneter (001)-Ebene (blau).

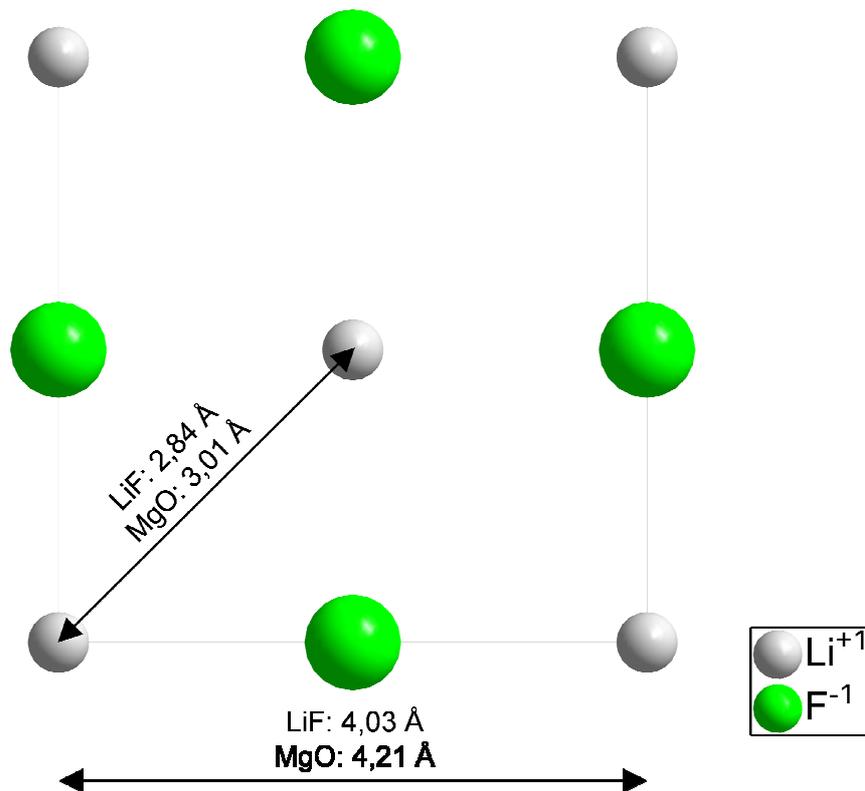
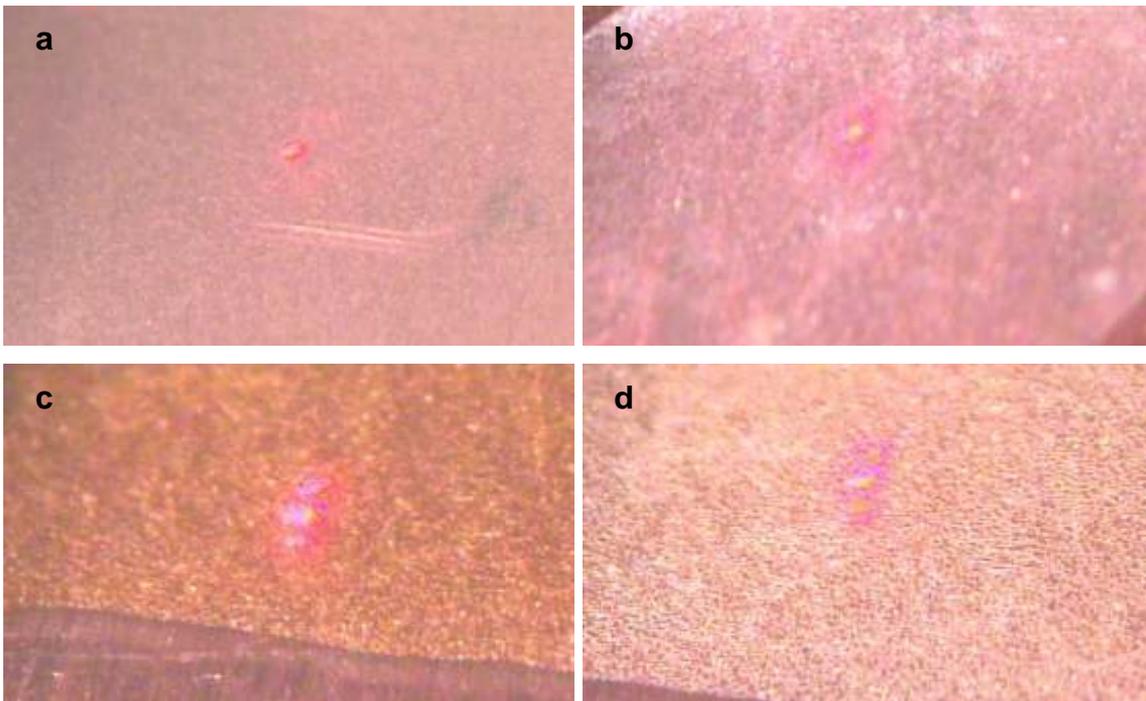


Abbildung 45: Strukturmodell der (100)-Ebene von LiF mit eingezeichneten Abständen (analog für MgO).

### 2.1.4 Ergebnisse

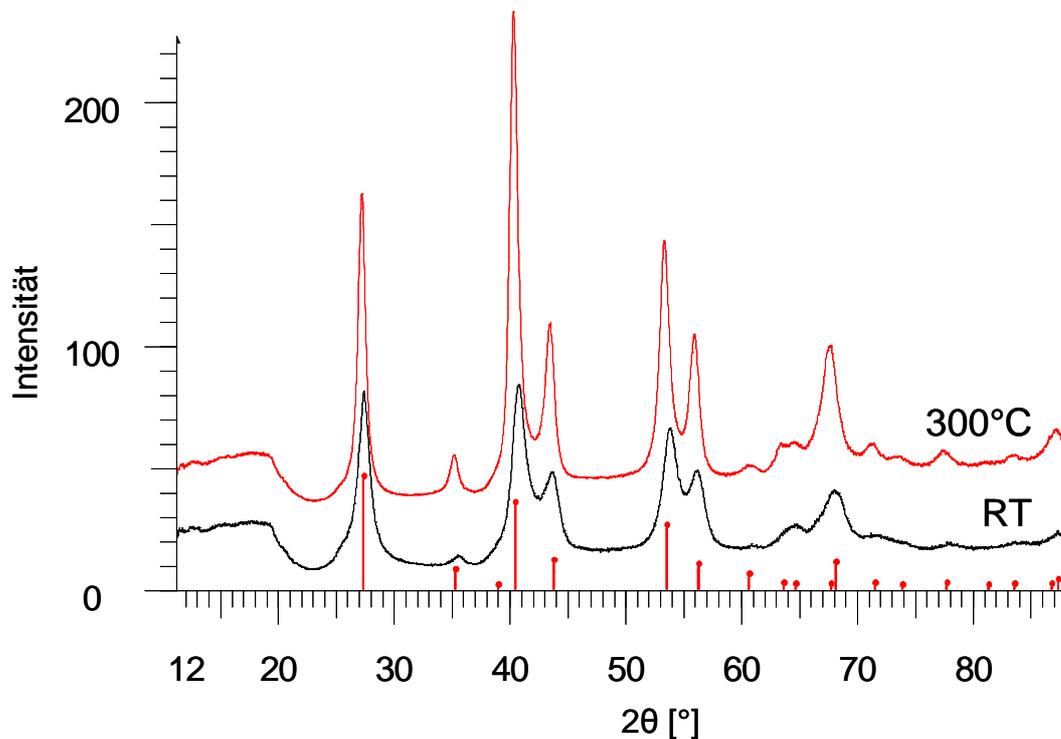
Die Abscheidungen von  $\text{MgF}_2$  ergaben weiße bis gelbliche, opake Proben, je nachdem welche Schichtdicke erreicht wurde. In Abbildung 46 ist eine Auswahl fotografischer Aufnahmen dargestellt (Aufnahmeart siehe Kapitel VI 1.3). Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wurde die Probe der oberen Bildreihe bei  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar und die der unteren Reihe bei  $7,2 \cdot 10^{-2}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck hergestellt, wodurch sie ca. 5,5-mal dicker ist. Es ist ersichtlich, dass die Proben bei Abscheidetemperatur von  $-100$  °C weiß (Abbildung 46 a) bzw. gelblich (Abbildung 46 c) opak sind. Die dickere Probe weist eine deutlich höhere Rauigkeit auf. Beim Aufheizen auf  $100$  °C erhöht sich die Rauigkeit bei beiden Proben, und die Oberflächenstruktur wird grobkörniger.



**Abbildung 46: Fotografische Aufnahmen einer  $\text{MgF}_2$ -Probe, abgeschieden auf Saphirsubstraten bei  $-100$  °C mit  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar (a, b) und  $7,2 \cdot 10^{-2}$  mbar (c, d)  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck; bei  $-100$  °C (a, b) und  $100$  °C (c, d).**

### 2.1.4.1. Röntgenpulveruntersuchungen

Mit der LT-ABD-Methode wurde  $\text{MgF}_2$  auf (0001)-orientierten Saphirsubstraten bei Temperaturen zwischen  $-228$  und  $25$  °C abgeschieden. In den Versuchen bei Raumtemperatur wird  $\text{MgF}_2$  direkt im stabilen Rutil-Typ ( $\alpha\text{-MgF}_2$ ) mit Kristallitgrößen von  $6$  nm erhalten (Abbildung 47). Anschließendes Aufheizen auf  $300$  °C führt zu einer Verdopplung der Kristallitgröße. Die durch Rietveldverfeinerung (siehe Tabelle 5) erhaltenen Gitterparameter stimmen mit Literaturwerten [79] gut überein. Ähnliche Ergebnisse sind auch in [82] beschrieben. Hier wurden polykristalline  $\text{MgF}_2$ -Schichten im Rutil-Strukturtyp durch die Abscheidung von  $\text{MgF}_2$  auf Silicium-(100)-Substraten bei  $60$  °C durch Ionenstrahlputtern und bei  $250$  °C durch PVD hergestellt.



**Abbildung 47:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei Raumtemperatur, Saphirsubstrat,  $3,7 \cdot 10^{-2}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei Raumtemperatur und nach Aufheizen auf  $300$  °C, Strichdiagramm:  $\alpha\text{-MgF}_2$  (Rutil).

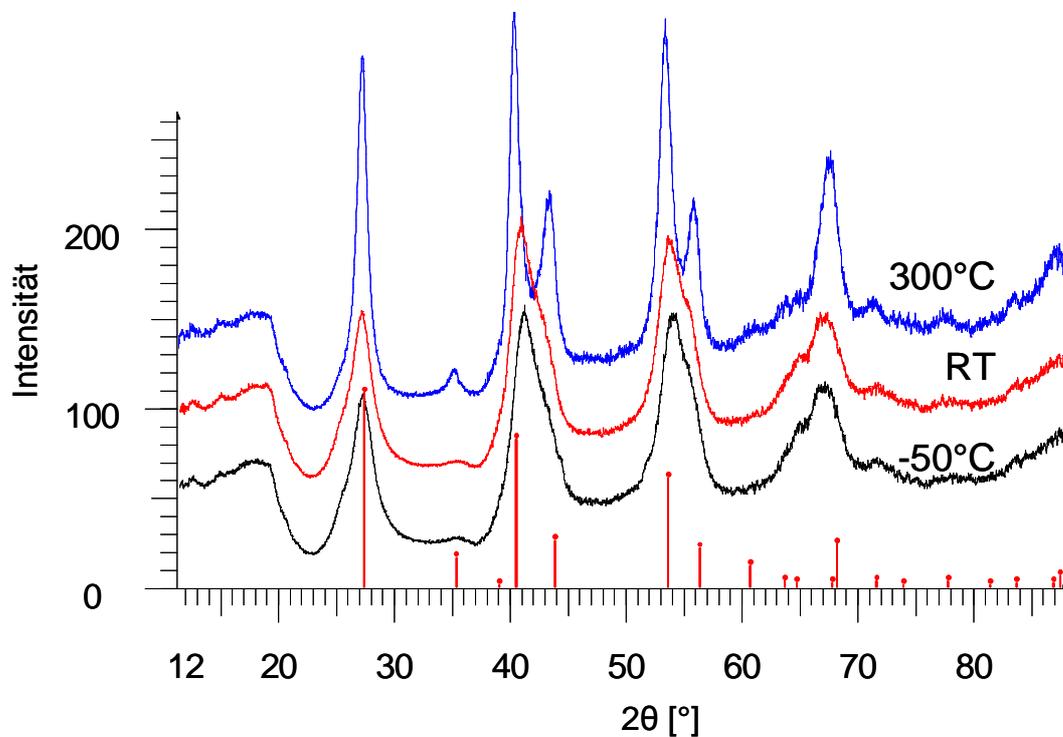
Die Abscheidungen bei  $-50$  °C Substrattemperatur lieferten Proben in deutlich verzerrtem Rutil-Strukturtyp. Die Verfeinerung der Einheitszelle bei Raumtemperatur ergab eine merklich verkleinerte  $c$ - und eine verlängerte  $a$ -Achse (siehe Tabelle 5), was sich in der Überlagerung der (111) und (210) wie auch der (211) und (220) Reflexe manifestiert (Abbildung 48). Während des Aufheizens auf  $300$  °C verdoppelt

sich die Kristallitgröße, die  $a$ -Achse schrumpft, und die  $c$ -Achse wächst bis zu einem mit den Literaturdaten vergleichbaren Wert.

**Tabelle 5: Gitterparameter und Kristallitgröße von  $\text{MgF}_2$  im Rutil-Typ, abgeschieden auf Saphirsubstraten, erhalten durch Rietveldverfeinerung der Röntgenpulverbeugungsdaten.**

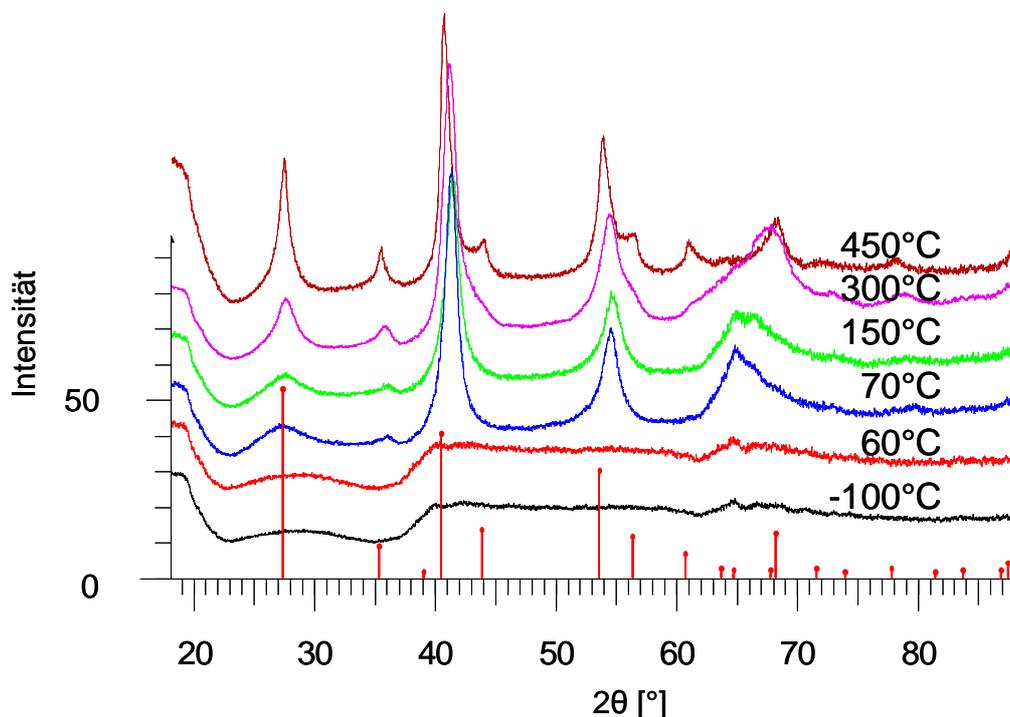
Substrat-Temperatur [°C]	Aufheiztemperatur <sup>a)</sup> [°C]	Gitterparameter		Kristallitgröße
		$a$ [Å]	$c$ [Å]	$L$ [nm]
25	25	4,659(1)	3,009(9)	6,0
25	300	4,659(8)	3,054(6)	11,6
-50	25	4,742(2)	2,984(1)	4,2
-50	300	4,684(1)	3,048(1)	7,8
Literaturwerte [79]		4,6213	3,0519	-

<sup>a)</sup> Die Proben wurden nach dem Aufheizen für die XRPD-Messung auf RT (25 °C) abgekühlt.



**Abbildung 48: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei -50 °C, Saphirsubstrat,  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), von unten nach oben: gemessen bei -50 °C, Raumtemperatur und nach Aufheizen auf 300 °C, Strichdiagramm:  $\alpha\text{-MgF}_2$  (Rutil).**

Reduziert man die Substrattemperatur auf Werte unter  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sind die hergestellten Proben röntgenamorph. In Abbildung 49 sind Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2$ , abgeschieden bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , gezeigt. Auch durch Aufheizen auf  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  lässt sich keine Kristallisation bewirken. Erst ab  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  bilden sich ausgeprägte Bragg-Reflexe. Diese stimmen aber nicht mit denen des Rutil-Typs überein. Durch Benutzung des Flächendetektors kann die Intensität entlang der Beugungskegel untersucht werden. Es ergeben sich keine Intensitätsabweichungen, was impliziert, dass keine Vorzugsorientierung der Kristallite besteht. Durch weiteres Aufheizen zeigen sich die Reflexe des Rutil-Typs zuerst als Schultern in den bestehenden Reflexen ab  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , und der Reflex bei  $65^{\circ}$  in  $2\theta$  verschwindet. Bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  treten dann die Rutil-Reflexe deutlich hervor. Ein vergleichbares Verhalten wird auch bei weiterer Verringerung der Substrattemperatur beobachtet. Bei Abscheidungen mit flüssigem Stickstoff -  $\text{LN}_2$  (siehe Abbildung 50) und flüssigem Helium -  $\text{LHe}$  (siehe Abbildung 51) bilden sich amorphe Schichten. Diese kristallisieren ebenfalls bei  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  und gehen ab  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  in den Rutil-Typ über.



**Abbildung 49:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Saphirsubstrat,  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Strichdiagramm:  $\alpha\text{-MgF}_2$  (Rutil).

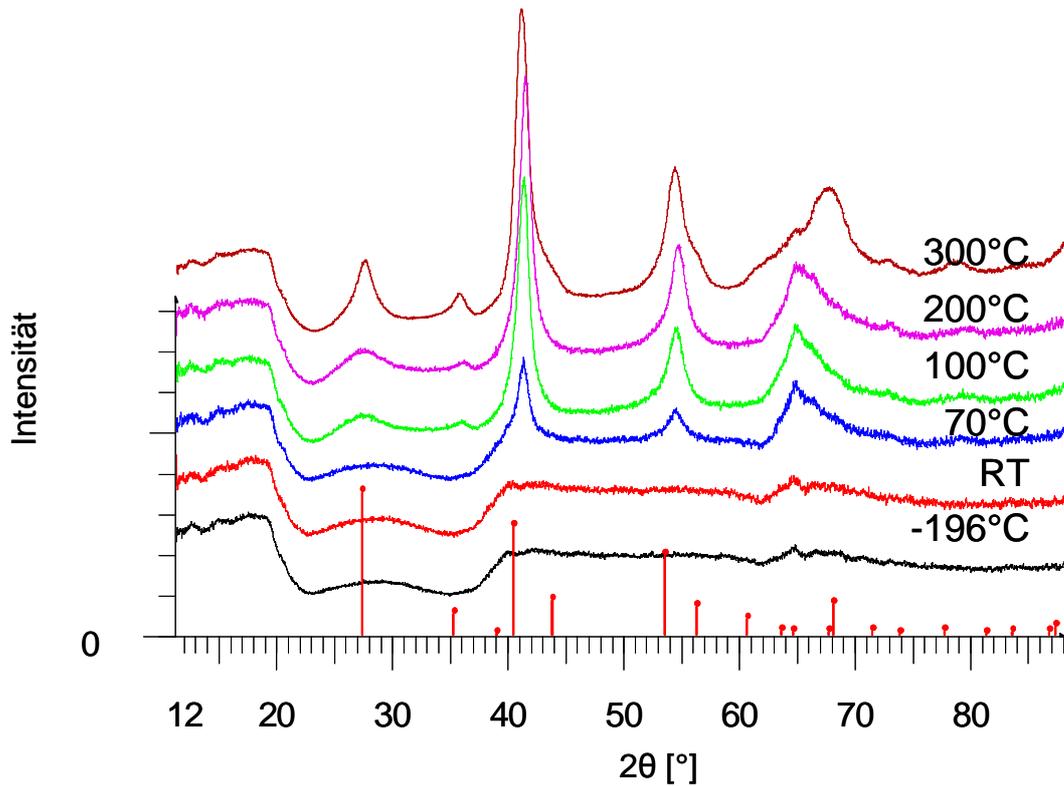


Abbildung 50: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -196 °C (LN<sub>2</sub>), Saphirsubstrat,  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar MgF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei -196 °C (LN<sub>2</sub>), 25 °C (RT), 70 °C, 100 °C, 200 °C und 300 °C; Strichdiagramm: α-MgF<sub>2</sub> (Rutil).

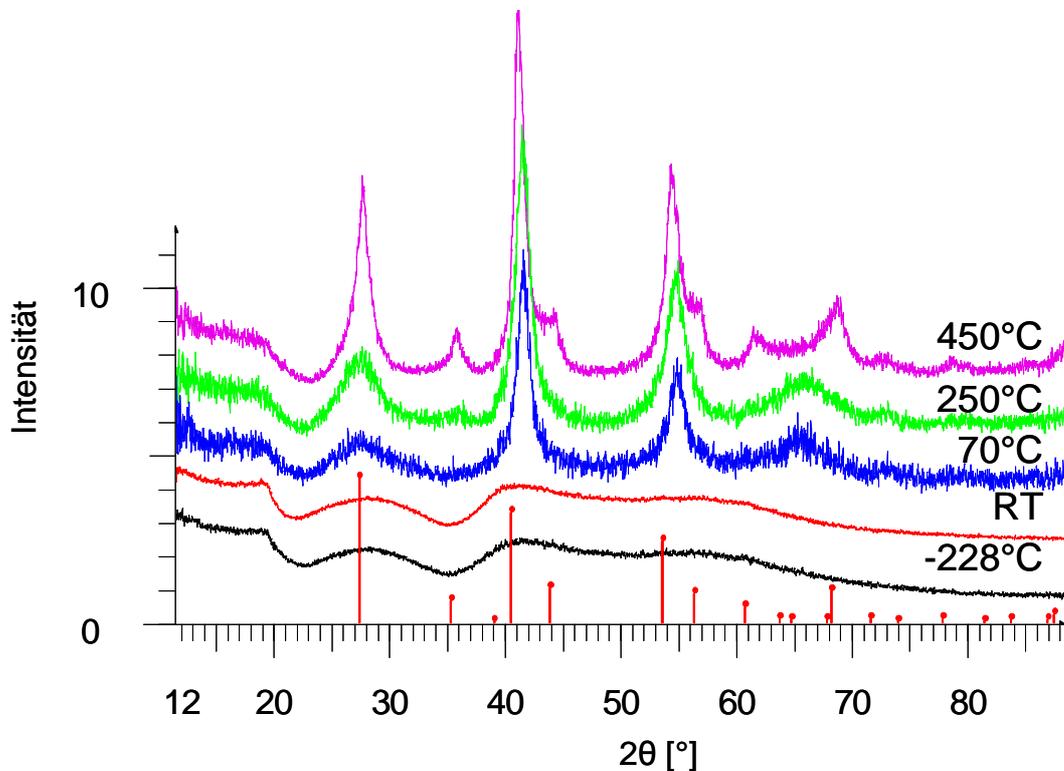
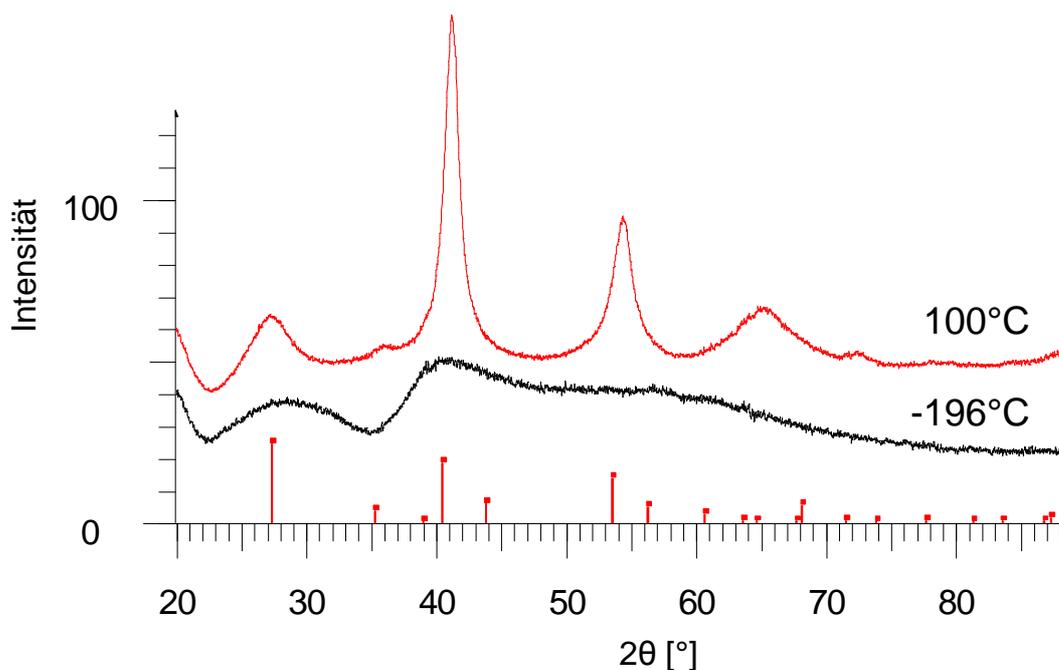


Abbildung 51: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -228 °C (LHe), Saphirsubstrat,  $3,1 \cdot 10^{-2}$  mbar MgF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei -228 °C (LHe), 25 °C (RT), 70 °C, 250 °C und 450 °C; Strichdiagramm: α-MgF<sub>2</sub> (Rutil).

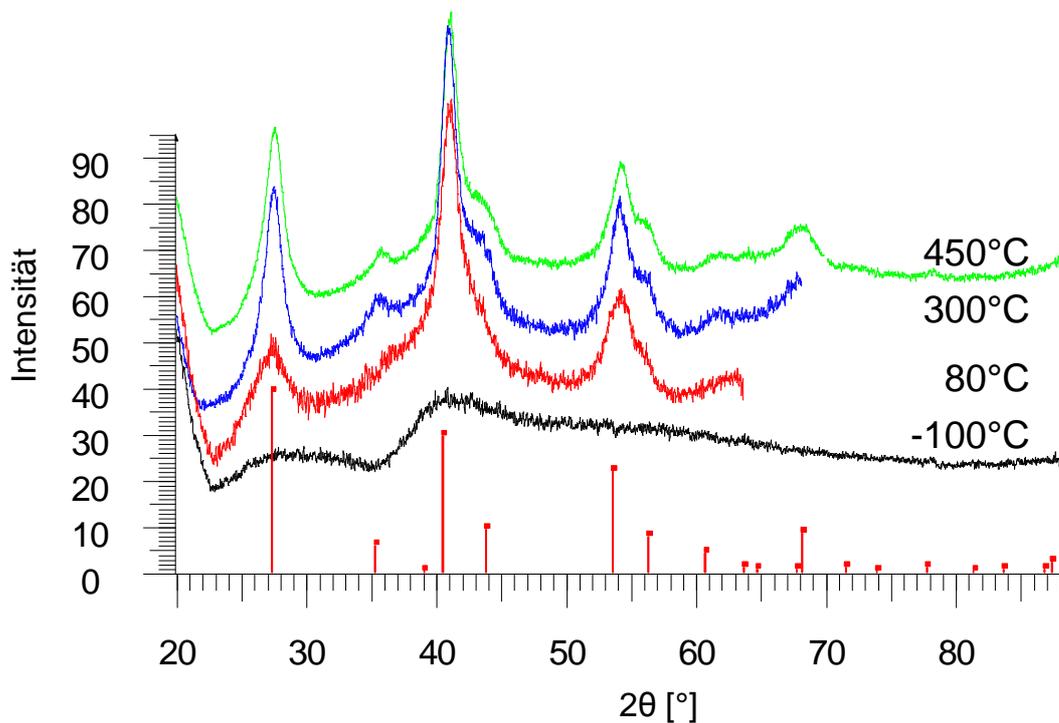
Wird  $\text{MgF}_2$  bei Substrattemperaturen in einem mittleren Temperaturbereich zwischen  $-80$  und  $-100$  °C abgeschieden, sind die Proben weitgehend amorph. Teilweise sind sehr breite Reflexe vorhanden, die Kristallitgrößen von 1 bis 2 nm entsprechen, aber eine Verfeinerung der Gitterkonstanten ist nicht möglich. Ausgehend von solchen Proben kristallisiert  $\text{MgF}_2$  bei  $70$  °C und geht bei über  $250$  °C in die Rutilstruktur über. Wie oben beschrieben, wurden auch verschiedene weitere Substrate (siehe Tabelle 4) getestet, um deren Einfluss auf die Strukturbildung und eine mögliche substratinduzierte Keimbildung zu untersuchen. Diese Versuche ergaben ebenfalls weiß-opake Filme wie auf Saphir (0001). Als Beispiel zeigt Abbildung 52 die Röntgenpulverdiffraktogramme einer Probe, die auf einem  $\text{MgO}$ -(001)-Substrat abgeschieden wurde. Für alle verwendeten Substrate ergaben sich Kristallisationsvorgänge, die analog zu denen auf Saphirsubstraten waren.



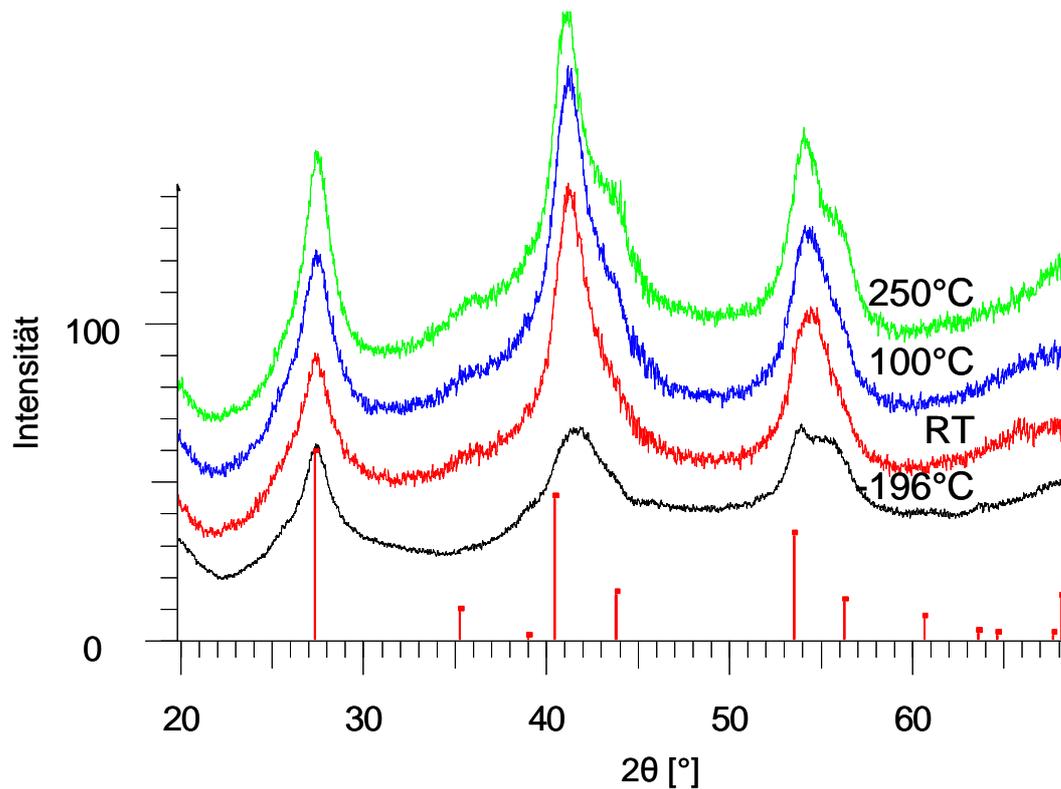
**Abbildung 52:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei  $-196$  °C ( $\text{LN}_2$ ),  $\text{MgO}$ -(100)-Substrat,  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei  $-196$  °C ( $\text{LN}_2$ ), und  $100$  °C; Strichdiagramm:  $\alpha$ - $\text{MgF}_2$  (Rutil).

Auf den speziell anhand ihrer Oberflächen ausgewählten Substraten wurden weitere Versuche mit folgender Herangehensweise durchgeführt: Die Substrate wurden zunächst auf eine Temperatur zwischen  $50$  und  $400$  °C aufgeheizt und  $\text{MgF}_2$  während eines begrenzten Zeitraums (15 bis 30 min) aufgedampft. Danach wurde das Substrat auf eine Temperatur zwischen  $-196$  und  $-100$  °C abgekühlt und die Bedampfung fortgesetzt. Die Idee dieser Vorgehensweise besteht darin, im ersten

Schritt wenige Atomlagen von  $\text{MgF}_2$  auf dem Substrat abzuscheiden, so dass diese sich in der Struktur der Oberfläche des Substrates anordnen. Im weiteren Verlauf würde sich  $\text{MgF}_2$  anhand dieser vorgegebenen Struktur abscheiden. Die Ergebnisse eines Versuchs auf  $\text{MgO}$  mit einer Anfangstemperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  und einer nachfolgenden Abkühlung auf  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 53 und die eines Versuchs auf  $\text{LiF}$  bei  $80$  und  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  in Abbildung 54 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich auch hier dieselben Kristallisationsvorgänge vollziehen, wie bei den anderen Versuchen.



**Abbildung 53:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  für 15 min, danach bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{MgO}$ -(100)-Substrat,  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  und  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ; Strichdiagramm:  $\alpha\text{-MgF}_2$  (Rutil).



**Abbildung 54:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für  $15\text{ min}$ , danach bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiF}(100)$ -Substrat,  $1,6 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$   $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{LN}_2$ ),  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (RT),  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ; Strichdiagramm:  $\alpha\text{-MgF}_2$  (Rutil).

Daher kann man festhalten, dass die Art des Substrats mit seiner entsprechenden Oberfläche keinen direkten Einfluss auf die Strukturbildung hat und anderen Syntheseparametern (v. a. der Substrattemperatur) eine wesentlich größere Bedeutung zukommt. Auch die Variation des Dampfdrucks von  $\text{MgF}_2$  im untersuchten Bereich zwischen  $4,7 \cdot 10^{-3}$  und  $1,6 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$  hatte keinen signifikanten Einfluss auf das Kristallisationsverhalten, was im Gegensatz zu den Befunden bei  $\text{LiCl}$  steht, wo auch der Dampfdruck eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung des metastabilen Zustands (Wurtzit-Typ) spielt. Auf die Unterschiede zwischen  $\text{MgF}_2$  und  $\text{LiCl}$  hinsichtlich Keim- und Strukturbildung wird später genauer eingegangen (Kapitel VI.2.1.5).

#### 2.1.4.2. Strukturbestimmung

Im Folgenden wird die Strukturanalyse der ersten kristallinen Phase beschrieben, die sich bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  bildet. Die Indizierung der Diffraktogramme ergab keine zufriedenstel-

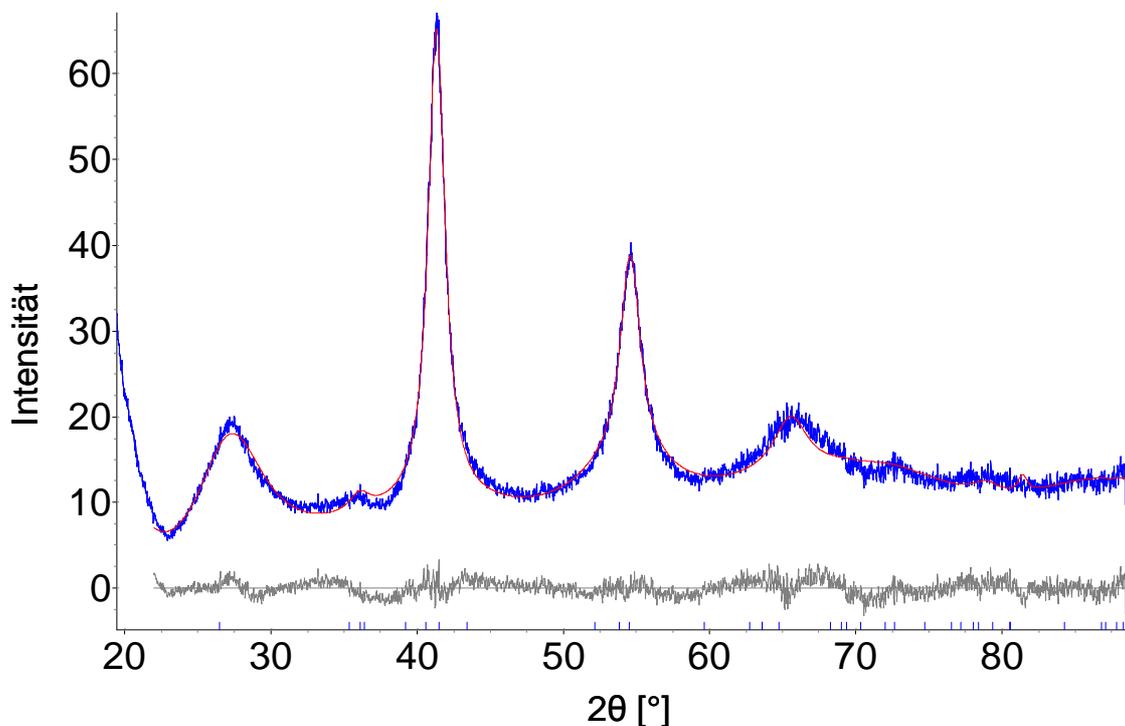
lenden Ergebnisse, was hauptsächlich mit der Breite der vorliegenden Reflexe zu erklären ist. Schließlich passte die Indizierung auf Basis einer orthorhombischen Einheitszelle am besten zum gemessenen Diffraktogramm. Ferner werden Rietveldverfeinerungen mit den vorhergesagten Strukturen durchgeführt [9, 74-75]. Dazu gehören die Anatas-,  $\text{CdI}_2$ -, halbgefüllte Kochsalz- und NiAs-Varianten mit einer hexagonal dichten Packung von Fluorid mit verschiedenen Besetzungen der Oktaederlücken durch Magnesium. Die Verfeinerung unter Annahme des orthorhombischen  $\text{CaCl}_2$ -Strukturtyps (*Pnmm*, Nr. 58) lieferte die beste Anpassung mit  $a = 4,592(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,938(3) \text{ \AA}$  und  $c = 2,959(3) \text{ \AA}$  (Tabelle 6). Somit liegt eine neue Modifikation von  $\text{MgF}_2$  im  $\text{CaCl}_2$ -Typ vor ( $\beta\text{-MgF}_2$ ).

**Tabelle 6: Kristallographische Daten und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von  $\beta\text{-MgF}_2$  ( $\text{CaCl}_2$ -Strukturtyp).**

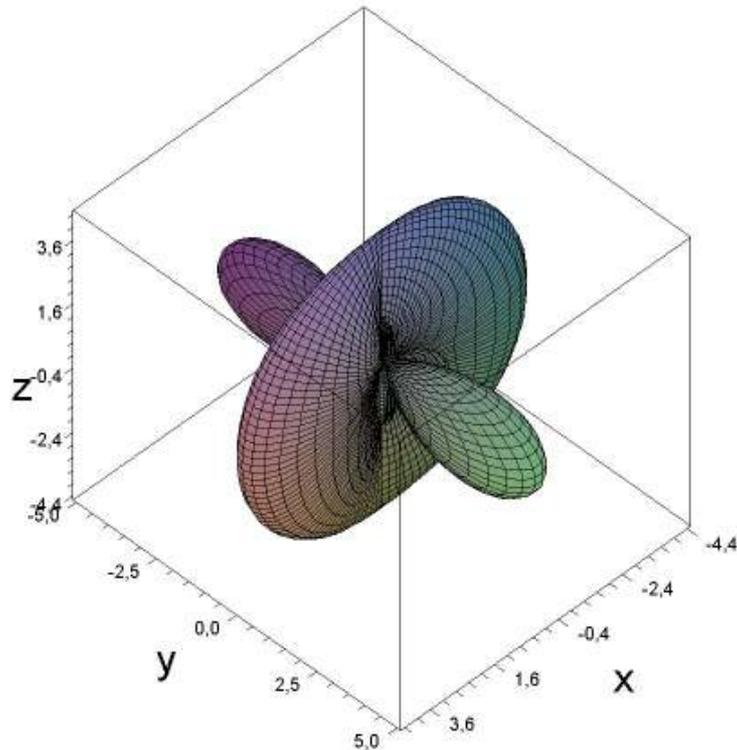
Chemische Formel	$\text{MgF}_2$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	62,3
Temperatur	25 °C
Cu- $K_\alpha$ Wellenlängen, $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]	1,54059, 1,54449
Messbereich ( $2\theta$ )	11 - 88°
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)
Z	2
Zellparameter [ $\text{\AA}$ ]	$a = 4,592(1)$ $b = 4,938(3)$ $c = 2,959(3)$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	67,11(8)
Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	3,083(4)
Anzahl der Reflexe	35
Mg-Lage	(2a) 0, 0, 0
F-Lage	(2b) 0,275, 0,325, 0
$B_{\text{eq}}$	3,4
$R_p$ [%] <sup>a)</sup>	4,6
$R_{\text{wp}}$ [%] <sup>a)</sup>	5,9
$R_{\text{Bragg}}$ [%] <sup>a)</sup>	0,6
Abstände [ $\text{\AA}$ ]	Mg-F: 2,0, 2,04, Mg-Mg: 2,96, 3,68 F-F: 2,69, 2,83, 2,89, 2,96, 3,06

<sup>a)</sup>  $R_p$ ,  $R_{\text{wp}}$  und  $R_{\text{Bragg}}$  wie in Topas Version 4.1 [64]; Reflexe überlappen zu 6 Maxima mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von  $0,8^\circ \leq \text{FWHM} \leq 3,2^\circ$ ; F-Lage fest; Koeffizienten der Kugelflächenfunktion (sphärische Harmonische 4. Ordnung):  $Y_{00}=1$ ,  $Y_{20}=0,08$ ,  $Y_{22p}=-0,36$ ,  $Y_{40}=3,27$ ,  $Y_{42p}=1,67$ ,  $Y_{44p}=1,10$ .

Wie in Abbildung 55 zu sehen ist, weist der (110)-Reflex bei  $2\theta = 26^\circ$  eine besonders große Halbwertsbreite von  $3,16^\circ$  verglichen mit den Reflexen bei größeren  $2\theta$ -Werten auf. Zum Vergleich hat der Reflex bei  $41^\circ$  eine Halbwertsbreite von  $1,35^\circ$  bei fast gleicher Fläche (5% größer) unterhalb des Reflexes. Um dieser anisotropen Reflexverbreiterung Rechnung zu tragen, wurde in die Verfeinerung eine symmetrieangepasste Kugelflächenfunktion (sphärische Harmonische 4. Ordnung) eingefügt (Abbildung 56) [83]. Wird die Probe aufgeheizt, beginnt die Umwandlung in den Rutil-Typ ab  $250^\circ\text{C}$  (Abbildung 49). Die Kristallitgröße bleibt bis  $450^\circ\text{C}$  gering. Es bedarf einer hohen thermischen Aktivierung, um die vollständige Umwandlung in ein gut kristallines Material im Rutil-Strukturtyp zu erreichen. Die Mg-F-Abstände ändern sich während der Umwandlung von  $2,00/2,04$  zu  $1,98/2,00$  Å im Rutil-Typ.



**Abbildung 55: Rietveldverfeinerung von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei  $-100^\circ\text{C}$  Saphirsubstrattemperatur und  $3,1 \cdot 10^{-2}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei Raumtemperatur nach Aufheizen auf  $150^\circ\text{C}$ ; gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm:  $\beta\text{-MgF}_2$  ( $\text{CaCl}_2$ -Typ).**



**Abbildung 56: Verfeinerte kombinierte Kugelflächenfunktion der symmetrisierten harmonischen Verbreiterung (sphärische Harmonische 4. Ordnung).**

#### **2.1.4.3. Abscheidungen mittels Laserablation**

Die Versuche,  $\text{MgF}_2$  durch Laserablation in die Gasphase und auf das gekühlte Substrat zu überführen, waren erfolglos. Mit der maximalen Laserleistung von 800 mW (Wellenlänge 516 nm), einer Rastergeschwindigkeit des Laserstrahls auf der Probe von 1 mm/s und einer Targetdrehzahl von 13,5 Umdrehungen pro Minute konnte optisch und röntgenographisch kein Probenmaterial auf dem Substrat detektiert werden. Dies bedeutet, dass  $\text{MgF}_2$  als optisch transparentes Material [84] nur sehr schwer durch Laserablation mit den verwendeten Wellenlängen zu verdampfen ist, bzw. die verdampfte Menge nicht ausreicht, um eine messbare Schichtdicke auf dem Substrat abzuscheiden.

#### **2.1.4.4. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/ESCA)**

Zur Beurteilung der Homogenität der  $\text{MgF}_2$ -Schichten wurden Tiefenprofile der

atomaren Konzentration aufgenommen. Dies geschah durch abwechselnde XPS-Messungen und Sputtern der Schicht durch Argonionen. Es wurde neben den Elementen der abgeschiedenen Schicht (Mg, F) und des Substrats (Al, O) eine geringe Menge an Kohlenstoff gemessen. Eine Kalibrierung der Messungen wurde nicht durchgeführt, es können aber Trends anhand des Tiefenprofils abgelesen werden. Für den oberflächennahen Bereich ergab sich eine Belegung mit Kohlenstoff. Die Kohlenstoffkonzentration beträgt an der Oberfläche ca. 20 % und fällt dann rasch ab. Von Beginn an liegen auch Sauerstoff und Aluminium vor, deren Konzentration bei jeweils ca. 15 % liegt. Das Signal dieser beiden Elemente stammt vom Saphirsubstrat. Im weiteren Verlauf (Abbildung 57) ab ca. 7000 s Ätzdauer gehen die Konzentrationen von Magnesium und Fluor zurück, während die von Sauerstoff und Aluminium ansteigen. Das zu erwartende Verhältnis von F:Mg = 2:1 konnte unter Berücksichtigung der ebenfalls durchgeführten Messung des 2p-Signals von Mg bestätigt werden. Da von Beginn an Aluminium und Sauerstoff gemessen werden und auch die Konzentration von Magnesium und Fluor nicht vollständig auf Null zurückgeht, ist davon auszugehen, dass die  $\text{MgF}_2$ -Schicht teilweise inselartig vorliegt oder zumindest Spalten aufweist, weshalb von Anfang an das Substrat gemessen wird und auch nach langer Ätzdauer noch Reste von  $\text{MgF}_2$  gemessen werden.

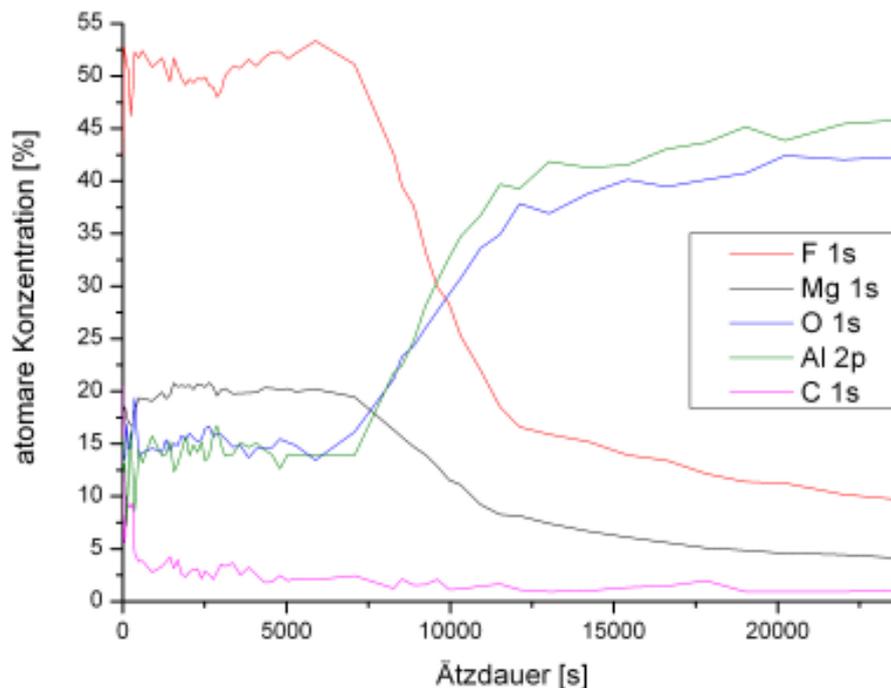


Abbildung 57: Atomare Konzentration in Abhängigkeit der Ätzdauer von von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei  $-100\text{ °C}$  Saphirsubstrattemperatur und  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck).

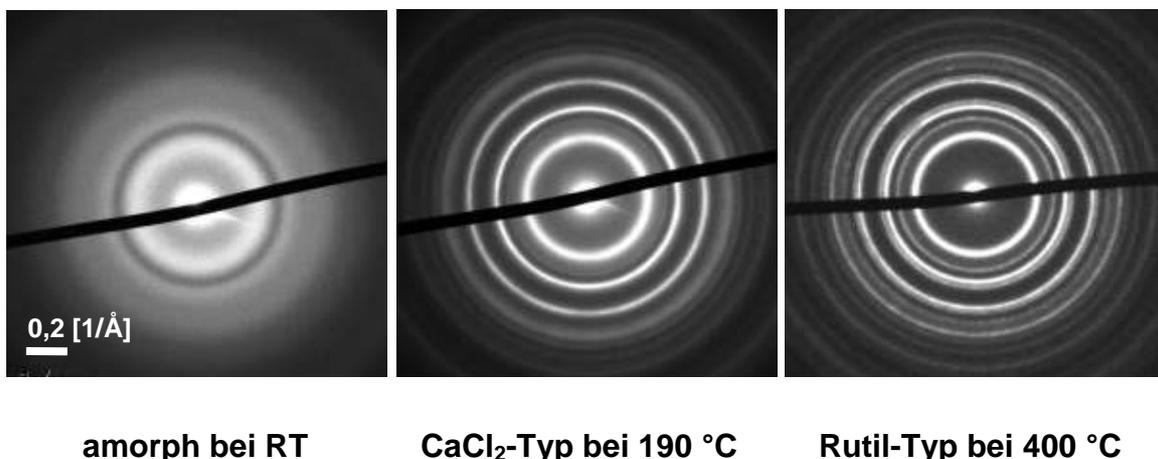
#### 2.1.4.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM, vgl. Kapitel V2.2) wurden typischerweise 50 nm dicke  $\text{MgF}_2$ -Schichten auf speziellen TEM-Netzen (mit Kohlenstoff beschichtet, Dicke: 2-10 bzw. 60 nm) abgeschieden. Während des Aufdampfens wurde der Träger auf  $-150\text{ °C}$  gekühlt. Hierzu wurde der in Kapitel V2.2 beschriebene kühlbare Vakuum-Transferhalter (CHVT 3007, Gatan, USA) verwendet. Für Messungen über  $50\text{ °C}$  musste die Probe auf einen entsprechenden heizbaren Halter transferiert werden, wobei sie kurze Zeit der Raumluft ausgesetzt war. Es wurden nach diesem Transfer keine strukturellen Veränderungen beobachtet.

Die Struktur der abgeschiedenen Schicht verändert sich sogar bei mäßigen Elektronendosen ( $0,5\text{ nA}/\mu\text{m}^2$ ). Für die TEM-Untersuchungen wurde ein TEM-Netz mit einer Schicht amorphem  $\text{MgF}_2$  bei einer Temperatur von  $-150\text{ °}$  bedampft, die Schicht anschließend zum TEM transferiert und gemessen. Durch den Elektronenbeschuss kristallisiert die Probe unmittelbar, und erste Beugungsringe werden sichtbar. Danach treten weitere Ringe auf und die Kristallisation setzt sich fort. Damit zeigen die TEM-Untersuchungen durch Elektronenbeschuss auch die Umwandlung der  $\text{CaCl}_2$ -Phase in die Rutil-Phase und zusätzlich eine Zersetzung des  $\text{MgF}_2$ . Deshalb musste dafür Sorge getragen werden, dass nur geringe Elektronendosen ( $0,08\text{ nA}/\mu\text{m}^2$ ) während kurzer Bestrahlungsdauer (10 s) in die Probe eingebracht werden, so dass noch keine bestrahlungsinduzierten Schäden erkennbar sind. Die Beugungsbilder wurden unverzüglich nach der Auswahl des zu untersuchenden Bereichs aufgenommen und nachfolgende Aufnahmen immer aus einem neuen, nicht belichteten Bereich durchgeführt. Wegen der hohen Strahlungssensibilität konnten keine hoch aufgelösten Aufnahmen (HRTEM) und Messungen mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie (*electron energy loss spectroscopy*, EELS) im amorphen und metastabilen Zustand durchgeführt werden, da diese Untersuchungen höhere Elektronendosen erfordern.

Im Folgenden (Abbildung 58) ist die Strukturbildung von  $\text{MgF}_2$  durch Temperatureinfluss mit Elektronenbeugung nachvollzogen. Die bei  $-150\text{ °C}$  auf einem TEM-Netz mit amorphem Kohlenstoff abgeschiedene Schicht ist amorph. Danach folgen die

Umwandlung in den  $\text{CaCl}_2$ -Typ (hier bei  $190\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen) und schließlich der Phasenübergang in den stabilen Rutil-Typ. Damit ergibt sich dieselbe Abfolge, die bereits bei der Röntgenbeugung beobachtet wurde. Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden durch ringförmige Integration und Mittelung des Beugungsprofils quantifiziert. Der atomare Streufaktor von  $\text{MgF}_2$  wurde aus den elementaren Streufaktoren [85] und der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{F}:\text{Mg} = 2:1$  berechnet. Dieser wurde von der Beugungsintensität abgezogen, wodurch der Strukturfaktor ( $s = 2 \cdot \sin\theta/\lambda$  [ $\text{\AA}^{-1}$ ]) erhalten werden konnte. Er ist in Abbildung 59 für alle drei Phasen dargestellt. Wegen der thermisch diffusen Streuung, die fast keinen Energieverlust aufweist, aber bei großen Streuwinkeln auftritt, und wegen der unvollständigen Übertragung des Elektronen-Energiefilters weicht der atomare Streufaktor bei großen Streuwinkeln von der gemessenen Intensität ab. Dies wurde durch die Anpassung einer polynomischen Funktion 4. Ordnung an die Intensitätskurve bei großen Winkeln korrigiert. Der sich ergebende Strukturfaktor oszilliert um den Nullpunkt. Um die reduzierte Verteilungsdichtefunktion (*reduced density function*, RDF) zu erhalten, wurde eine Fouriertransformation durchgeführt. Transformationsartefakte, die durch den abrupten Intensitätsabfall an beiden Seiten der Funktion auftreten, wurden durch Extrapolation der Strukturfaktordaten bis zum Nullpunkt mittels einer glatten Kosinusfunktion minimiert. Die Genauigkeit der Position der Maxima beträgt  $\pm 0,03\text{ \AA}$ . Die aus dem jeweiligen Strukturfaktor durch Fouriertransformation berechnete RDF ist Abbildung 61 zu entnehmen. Diese gibt Aufschluss über die atomaren Abstände, die im Folgenden besprochen werden.



**Abbildung 58:** Elektronenbeugungsaufnahmen von  $\text{MgF}_2$  (abgeschieden bei  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ , mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes TEM-Netz,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck), Aufnahmen bei links: RT, Mitte:  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , rechts:  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

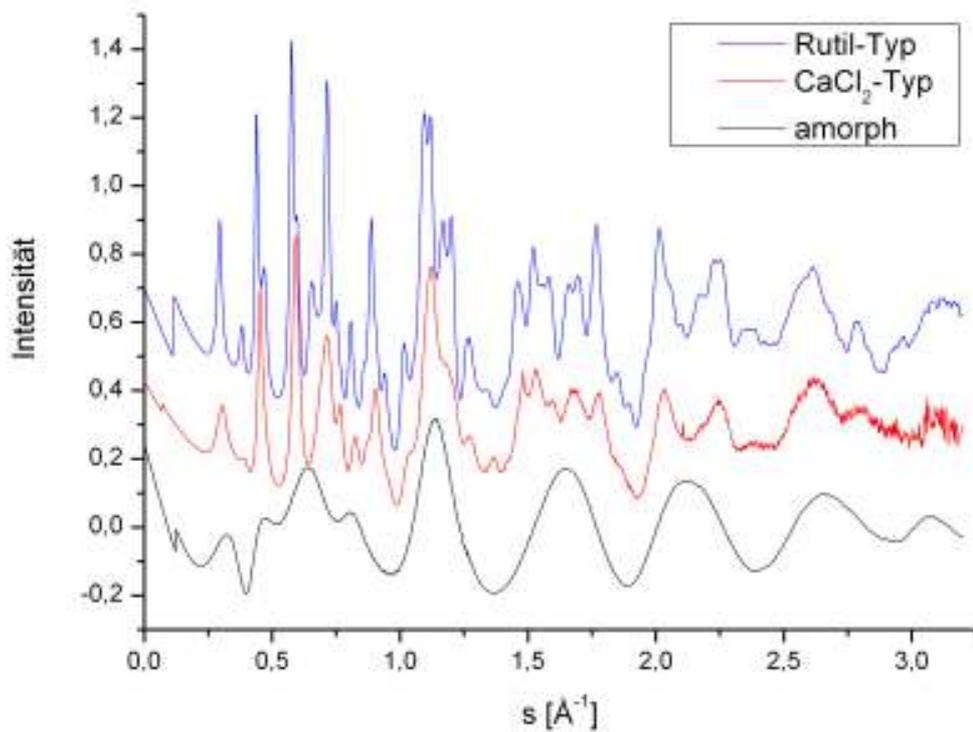


Abbildung 59: Strukturfaktor von MgF<sub>2</sub> berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 58.

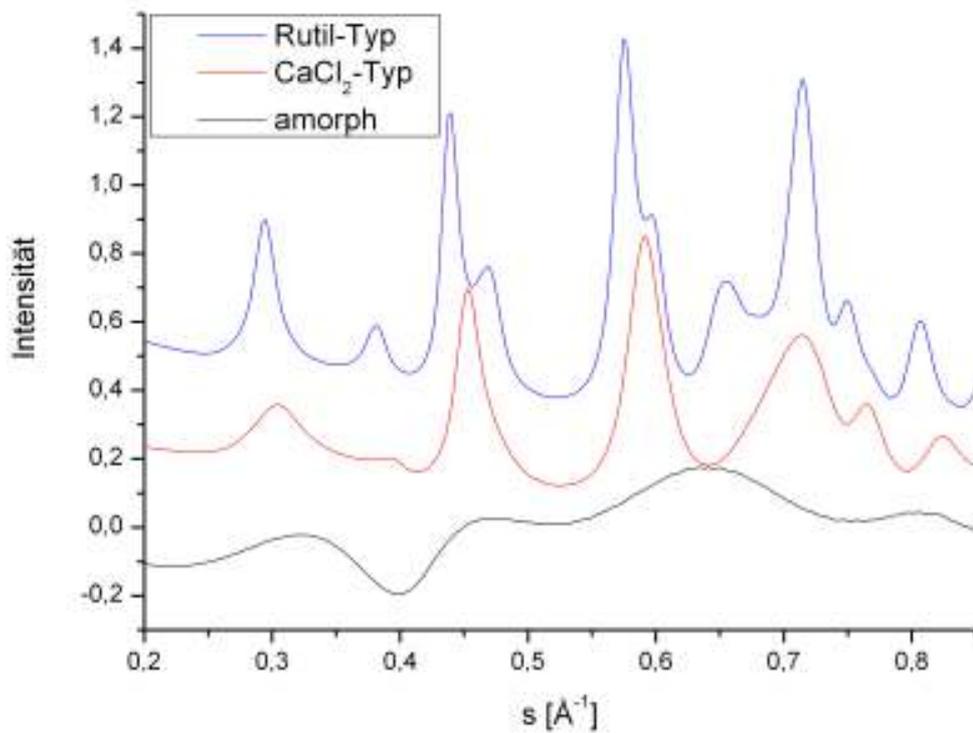
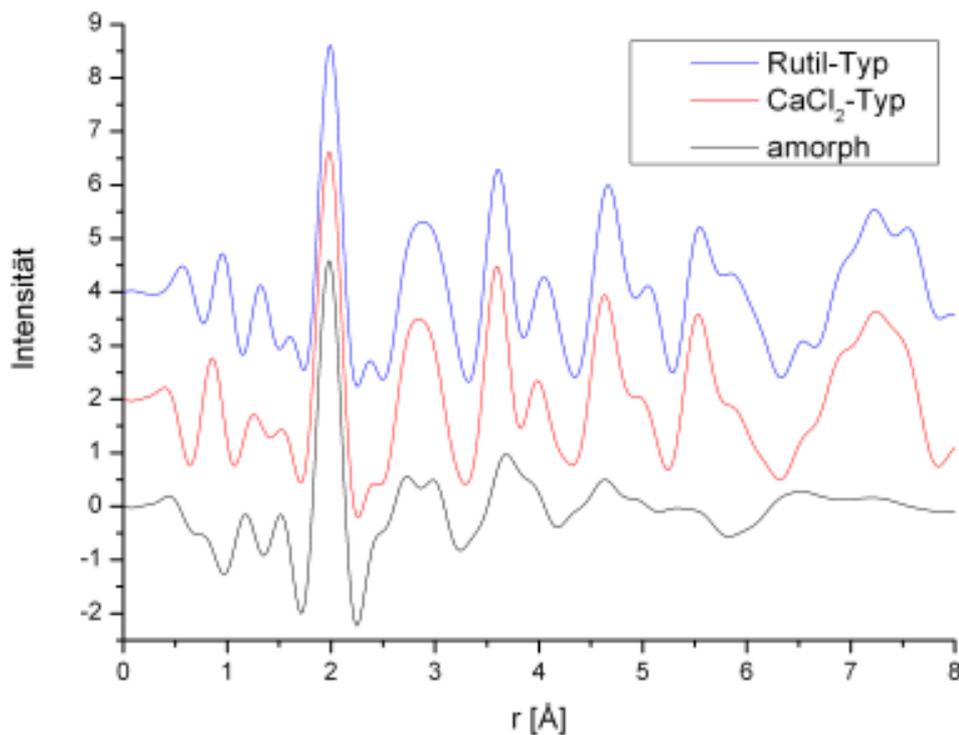


Abbildung 60: Strukturfaktor von MgF<sub>2</sub> berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 58, Ausschnitt für  $0,2 < s [\text{Å}^{-1}] < 0,85$ .



**Abbildung 61: RDF von  $\text{MgF}_2$ , berechnet aus dem Strukturfaktor aus Abbildung 59.**

Im amorphen  $\text{MgF}_2$  zeigen sich bei 1,97, 2,60, 2,88 und 3,68 Å ausgeprägte Maxima. Die Abstände 1,97, 2,60 und 2,88 Å sind nahe an den Abständen innerhalb eines  $\text{MgF}_6$ -Oktaeders im stabilen Rutil-Typ (1,98, 2,00, 2,58, 2,81 Å), wohingegen der größere Wert (3,68 Å), der zu Atomen in benachbarten Oktaedern gehört, deutlich vom Wert im Rutil-Typ abweicht. Dies bedeutet, dass die amorphe Struktur aus gekippten und verzerrten  $\text{MgF}_6$ -Oktaedern ohne langreichweitige Ordnung aufgebaut ist. Die Maxima über 3,68 Å sind klein und geben nur einen Hinweis darauf, dass Keime des  $\text{CaCl}_2$ -Strukturtyps beginnen, sich im amorphen Zustand auszurichten. Im aufgeheizten Material stimmen die Atomabstände sehr gut mit den erwarteten Werten von  $\alpha\text{-MgF}_2$  (Rutil-Typ) überein. 1,98 Å ist der kürzeste Mg–F Abstand, 2,59 Å und 2,90 Å sind die Entfernungen zwischen Fluoratomen innerhalb der  $\text{MgF}_6$ -Oktaeder. 3,59 Å ist der Abstand zwischen Magnesiumatomen in benachbarten Oktaedern, während 3,98 Å den doppelten kleinsten Mg-F-Abstand wiedergibt. 4,63 Å entspricht der Länge der *a*-Achse der Einheitszelle, 5,55 Å der Diagonalen in der *ac*-Ebene und 7,13 Å ist die Raumdiagonale der Einheitszelle.

#### 2.1.4.6. Ramanspektroskopie

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen von  $\text{MgF}_2$  wurden zum einen an abgeschiedenen  $\text{MgF}_2$ -Schichten durchgeführt. Zum anderen wurde  $\text{MgF}_2$  in einer Edelgasmatrix aus Argon oder Xenon abgeschieden, um somit die Bestandteile der  $\text{MgF}_2$ -Gasphase während der Abscheidung in der Matrix zu isolieren und zu untersuchen. Hierzu wurden auch theoretische Rechnungen zu Ramanspektren der Gasphase und verschiedener Modifikationen von  $\text{MgF}_2$  betrachtet [80-81]. Zunächst ist festzuhalten, dass es sich als sehr schwierig erwies, ein ausreichend intensitätsstarkes Signal aus den Proben zu erhalten. Dies liegt an verschiedenen Faktoren. Hierzu zählen die geringe Schichtdicke und somit geringe Probenmenge sowie das geringe Absorptionsvermögen von  $\text{MgF}_2$  [84], aber auch der Messaufbau (Rückstrahlgeometrie) und die sehr empfindliche Fokussierung des Lasers im Probenmaterial.

In Abbildung 62 sind Ramanspektren eines Versuchs von  $\text{MgF}_2$  in Argonmatrix dargestellt, der bei  $-228\text{ °C}$  Substrattemperatur durchgeführt wurde. Die Messung bei Raumtemperatur (blau) zeigt das Spektrum des Saphirsubstrats nach dem Aufheizen des Substrats und Abdampfen der Probe. Die Banden des Substratmaterials treten in den Spektren der Matrix (grün, rot) nicht auf, weshalb von einer ausreichenden Schichtdicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich der abgeschiedenen Matrix ausgegangen werden kann. Es wurden auch XRPD-Messungen durchgeführt, mit denen kristallines Argon nachgewiesen wurde. Die Raman-Messungen von  $\text{MgF}_2$  in der Matrix, die an verschiedenen Probenstellen durchgeführt wurden, zeigen schwache Banden bei folgenden Wellenzahlen:  $165, 216, 283, 291, 307, 365$  und  $553\text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 63 zeigt berechnete, neutrale  $\text{MgF}_2$ -Einheiten der  $\text{MgF}_2$ -Gasphase. Die dazugehörigen Ramanbanden und -Intensitäten sind in Abbildung 64 dargestellt. In früheren Ramanuntersuchungen an  $\text{MgF}_2$ , das in einer Ar-Matrix isoliert wurde, ist von den hier gemessenen Banden nur die bei  $553\text{ cm}^{-1}$  beobachtet worden [45]. Sie kann dem Monomer von  $\text{MgF}_2$  (M1) zugeschrieben werden. Die Zuordnung der übrigen Banden legt ein Gemenge von verschiedenen  $\text{MgF}_2$ -Einheiten (z.B. D2, T1, T2) nahe. Darüber hinaus wurden für einfach geladene  $\text{MgF}_2$ -Einheiten stabile Strukturen für die  $\text{MgF}_2$ -Gasphase (Abbildung 65) und die zugehörigen Ramanbanden (Abbildung 66) berechnet. Hier zeigt DA1 eine starke Ramanaktivität bei  $307\text{ cm}^{-1}$ . Auch TC1

und TC6 besitzen mit Banden bei ca. 150 bzw. 210  $\text{cm}^{-1}$  Ramanaktivität im Bereich der gemessenen Werte. Somit können auch einfach geladene Spezies in der Matrix vorhanden sein. Weitergehende Zuordnungen und die Betrachtung größerer Spezies sind Gegenstand der Untersuchung und können [80-81] entnommen werden.

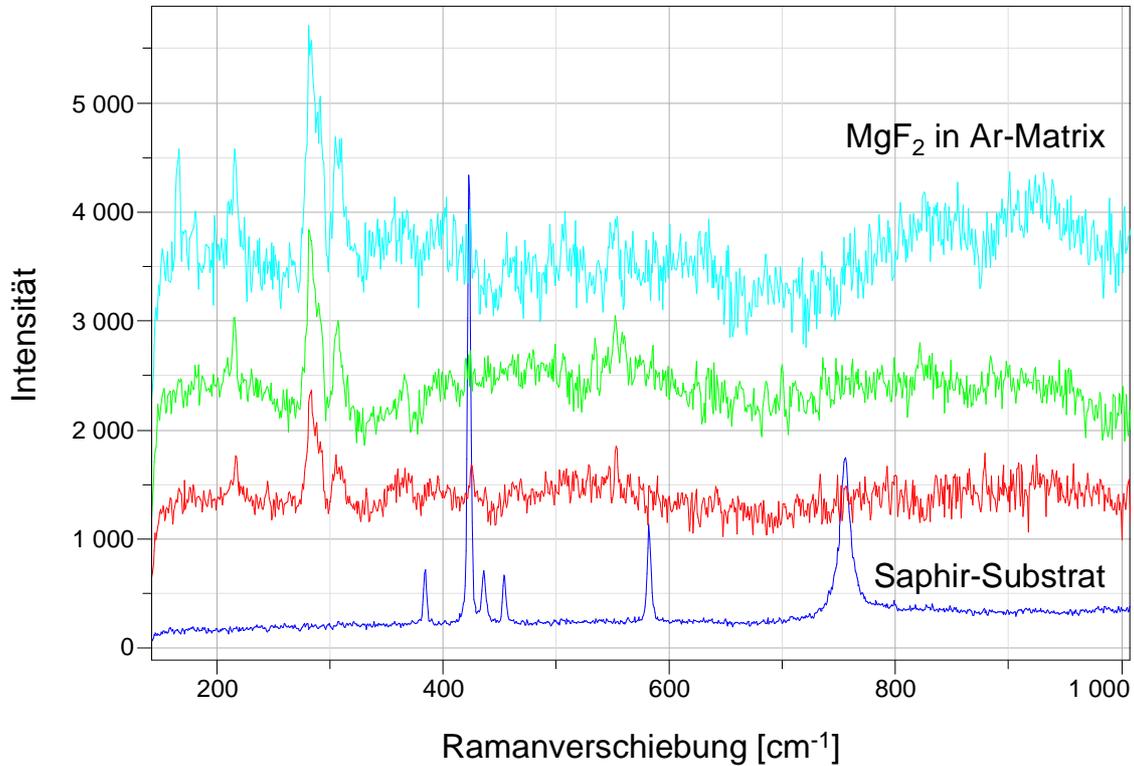


Abbildung 62: Ramanspektren von  $\text{MgF}_2$  in Ar-Matrix (abgeschieden bei  $-228\text{ °C}$  (LHe), Saphirsubstrat,  $8,2 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck,  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar Ar-Kammerdruck), gemessen bei  $-228\text{ °C}$  (obere drei Messungen) und  $25\text{ °C}$  (blau).

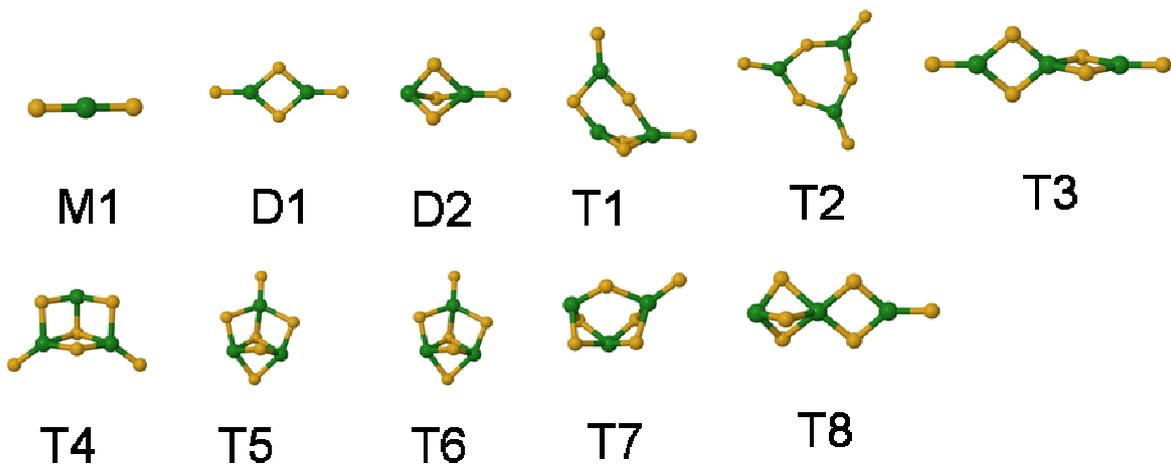


Abbildung 63: Berechnete Strukturen von neutralen  $\text{MgF}_2$ -Mono-, Di- und Trimeren, Mg: grün, F: gelb, M=Monomer, D=Dimer, T=Trimer [80-81].

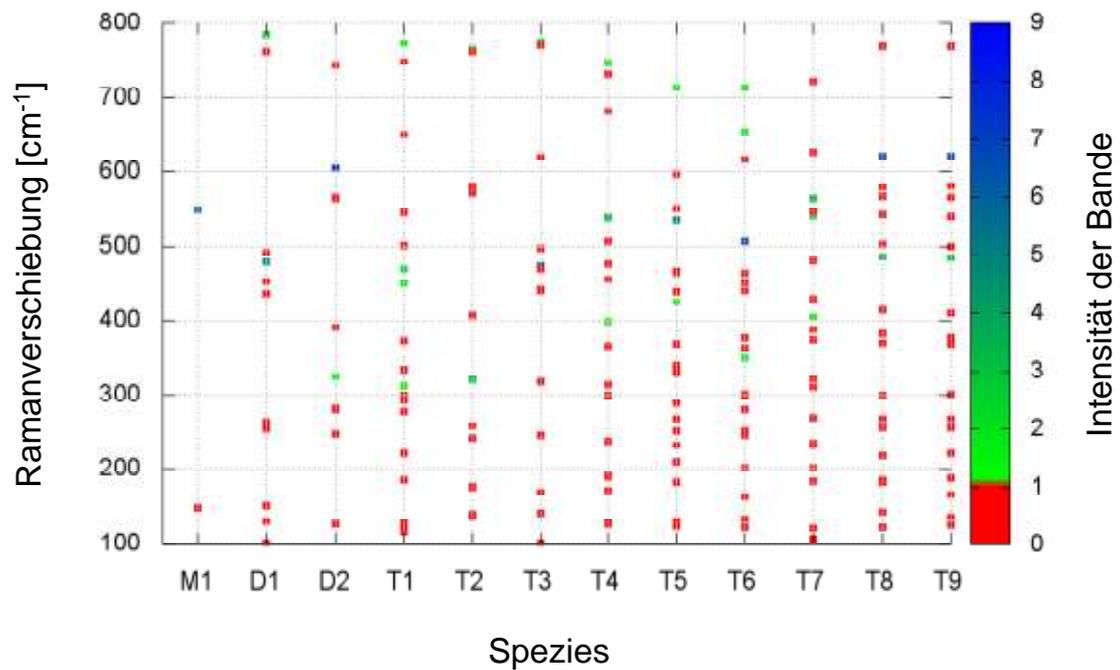


Abbildung 64: Berechnete Banden und Intensitäten der neutralen MgF<sub>2</sub>-Mono-, Di- und Trimeren, M=Monomer, D=Dimer, T=Trimer [80-81].

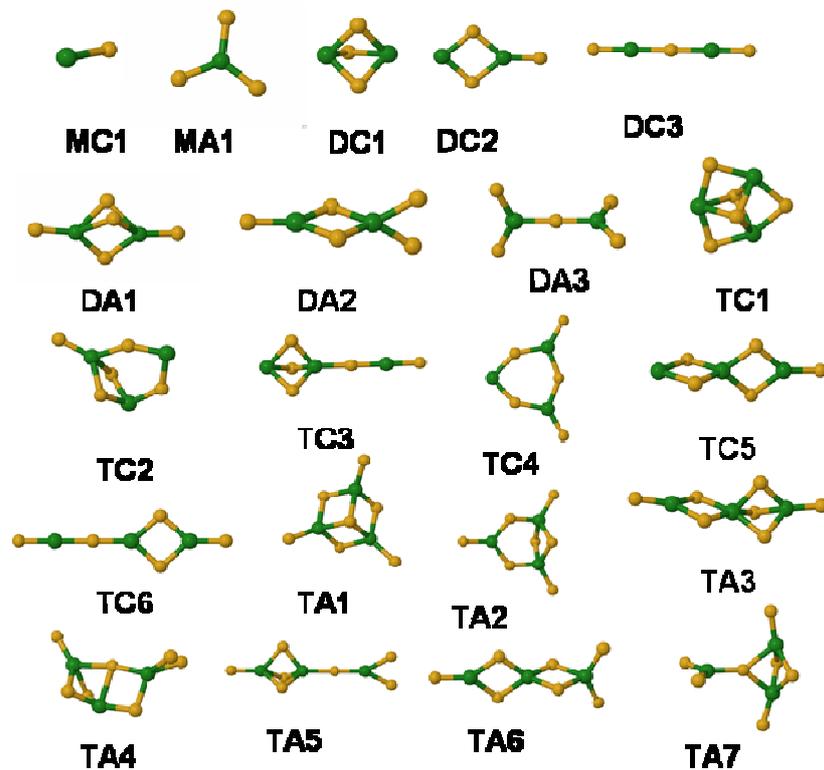
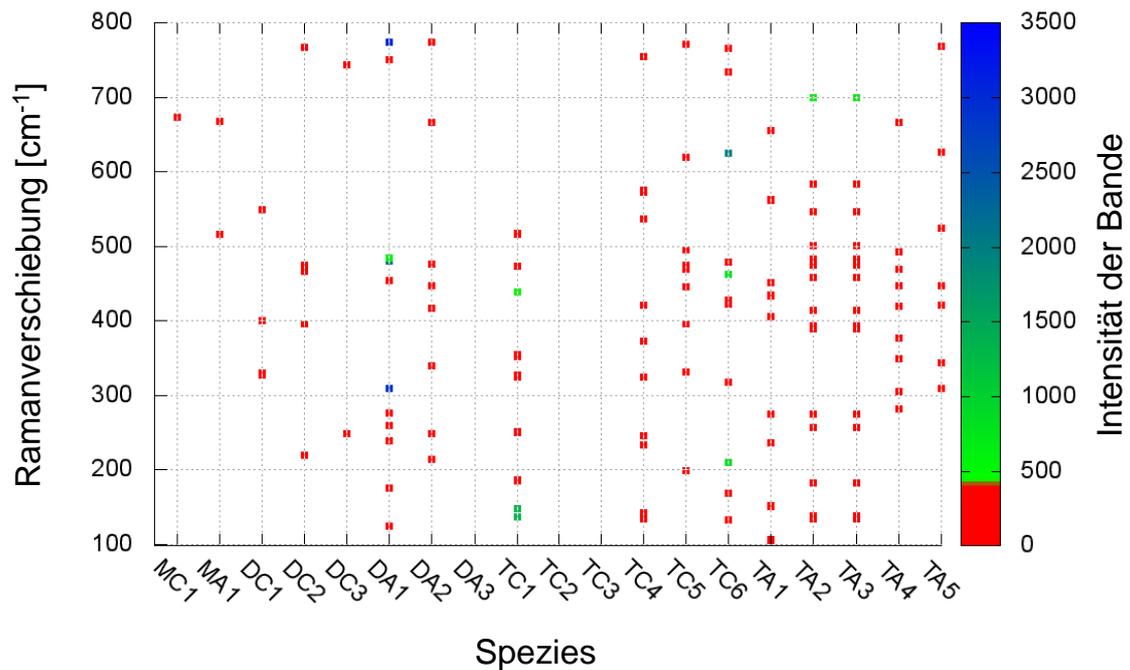


Abbildung 65: Berechnete Strukturen von einfach geladenen MgF<sub>2</sub>-Mono-, Di- und Trimeren, Mg: grün, F: gelb, M=Monomer, D=Dimer, T=Trimer, A=Anion, C=Kation [80-81].



**Abbildung 66: Berechnete Banden und Intensitäten der einfach geladenen  $\text{MgF}_2$ -Mono-, Di- und Trimere: M=Monomer, D=Dimer, T=Trimer, A=Anion, C=Kation [80-81].**

Im Folgenden werden die Untersuchungen an abgeschiedenen  $\text{MgF}_2$ -Schichten beschrieben. Die hergestellten  $\text{MgF}_2$ -Schichten wurden vor den Raman-Messungen durch XRPD-Messungen charakterisiert, um Erkenntnisse über den vorliegenden Kristallisationszustand zu erhalten. Um Fehlinterpretationen auszuschließen, wurden die Ramanspektren der zu bedampfenden Substrate gemessen (Abbildung 67 Spektren 1 (Saphir) und 5 (Cu)). Darüber hinaus wurden Vergleichsmessungen an  $\text{MgF}_2$ -Pulver (aus  $\text{MgF}_2$ -Pulver gepresste Tabletten) und an einem  $\text{MgF}_2$ -Kristall durchgeführt. Diese Messungen (Abbildung 67 Spektren 2 und 3) ergaben Banden bei 295 und 410  $\text{cm}^{-1}$ . Diese stimmen mit aus der Literatur bekannten Werten [86] gut überein. Die weiteren bei diesen Untersuchungen [86] gemessenen Banden bei 92 und 515  $\text{cm}^{-1}$  liegen außerhalb des Messbereichs bzw. haben eine sehr geringe Intensität. Theoretische Ramanspektren für verschiedene vorhergesagte  $\text{MgF}_2$ -Modifikationen [80] zeigen dieselben Werte für die Rutilmodifikation wie in der Literatur beschrieben.

Auf Saphirsubstraten wurde  $\text{MgF}_2$  bei  $-100\text{ °C}$  Substrattemperatur abgeschieden und auf Raumtemperatur aufgeheizt. Die Ramanmessungen an diesen amorphen Proben ergaben keine Banden außer denen des Saphirs. Wird die Probe beim Aufheizen auf  $300\text{ °C}$  kristallisiert und danach bei Raumtemperatur gemessen, können die für  $\text{MgF}_2$

bekannten Banden bei 295 und 410  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden (Abbildung 67 Spektrum 4). Die Intensität dieser Banden ist allerdings im Vergleich zu denen des Saphirsubstrats sehr gering.

Bei Messungen an amorphen  $\text{MgF}_2$ -Proben auf polierten Cu-Substraten (abgeschieden bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur) wurden im Ramanspektrum weitere Banden erhalten (Abbildung 67 Spektrum 6). Bei 154, 222 und 303  $\text{cm}^{-1}$  liegen scharfe und bei 352, 419, 507 und 800  $\text{cm}^{-1}$  breite Banden vor. Diese Banden können mit den an der Edelgasmatrix gemessenen und den aus der Literatur bekannten Werten verglichen werden (Tabelle 7). Es liegen Banden mit vergleichbaren Wellenzahlen wie die des Rutil-Typs vor (303, 419 und 507  $\text{cm}^{-1}$ ). Allerdings ist eine Zuordnung zum Rutil-Typ nicht angebracht, da diese Banden unterschiedliche Formen (scharfe bei 303 und breite bei 419 und 507  $\text{cm}^{-1}$ ) aufweisen und auch aus den XRPD-Messungen hervorgeht, dass  $\text{MgF}_2$  hier nicht im Rutil-Typ vorliegt. Ein Vergleich der Banden mit anderen vorhergesagten Modifikationen [80] ergab keine Übereinstimmung. Die Banden bei 154, 222, 303 und 352  $\text{cm}^{-1}$  liegen jeweils nahe bei den in der Edelgasmatrix beobachteten Banden. Somit können die Banden bei 154, 222 und 303  $\text{cm}^{-1}$  berechneten  $\text{MgF}_2$ -Bestandteilen zugeordnet werden (analog zu den Untersuchungen von  $\text{MgF}_2$  in Edelgasmatrix).

**Tabelle 7: Gemessene Ramanbanden von  $\text{MgF}_2$  in Edelgasmatrix und  $\text{MgF}_2$ -Schichten.**

Probenart	Ramanverschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]									
$\text{MgF}_2$ in Ar-Matrix		165	216	283	291	307	365			553
ungeordnet auf Cu		154	222			303	352	419	507	800
Rutil-Typ auf Saphir	92*					295		410	515*	

\*nicht gemessene Literaturwerte [86] (außerhalb des Messbereichs bzw. sehr geringe Intensität).

Für die Zuordnung der breiten Bande bei 800  $\text{cm}^{-1}$  werden Spezies betrachtet, die dreifach koordinierte Mg-Atome aufweisen. Die theoretischen Rechnungen für all diese Spezies zeigen Ramanbanden im Bereich von 750 bis 800  $\text{cm}^{-1}$  [80]. Hierbei handelt es sich um Valenzschwingungen (Streckschwingungen), d.h. Schwingungen des Fluors entlang der Bindungsachse F-Mg der freien, nicht verknüpften F-Mg-Bindungen (Abbildung 68).

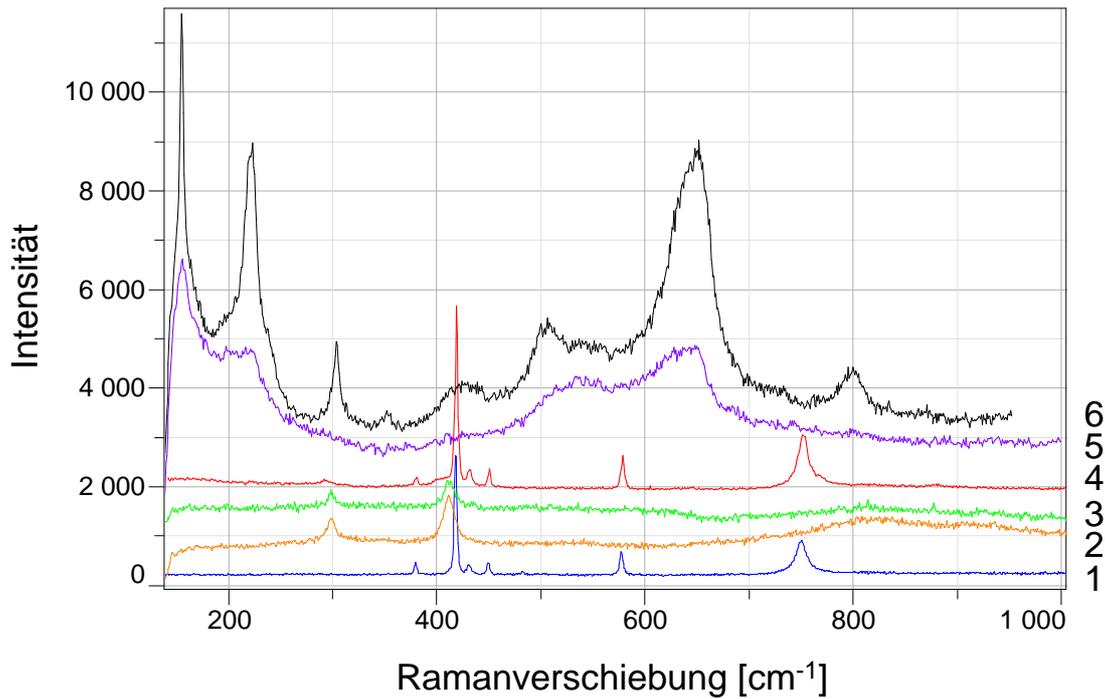


Abbildung 67: Ramanspektren gemessen bei 25 °C von: 1: Saphirsubstrat, 2:  $\text{MgF}_2$ -Kristall, 3:  $\text{MgF}_2$ -Pulver, 4:  $\text{MgF}_2$ -Schicht\* auf Saphirsubstrat (aufgeheizt auf 300 °C), 5: Cu-Substrat, 6:  $\text{MgF}_2$ -Schicht\* auf Cu-Substrat, \*(abgeschieden bei -100 °C,  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mbar  $\text{MgF}_2$ -Dampfdruck).

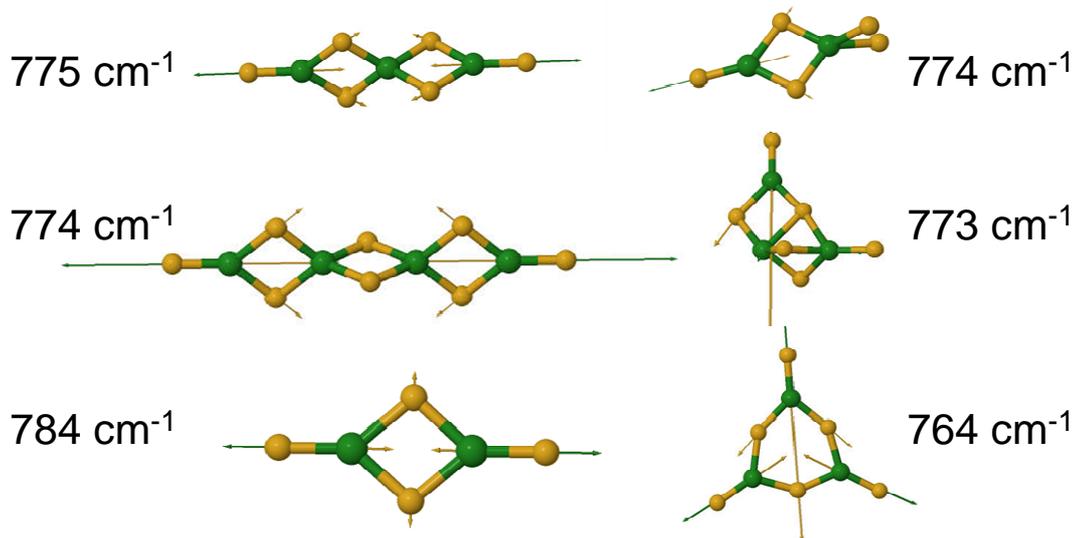


Abbildung 68: Spezies mit dreifach koordinierten Mg-Atomen (Beispiele) mit entsprechenden Ramanbanden, Pfeile zeigen die Schwingungsrichtung der Atome.

Wird die  $\text{MgF}_2$ -Schicht auf 450 °C aufgeheizt und kristallisiert, sind im Ramanspektrum die Banden des Rutil-Typs nicht sichtbar. Diese sind zu schwach und treten aus dem Untergrund des Cu-Substrats nicht heraus.

Es lässt sich der Schluss ziehen, dass in der Edelgasmatrix und in den abgeschiede-

nen, amorphen Schichten ähnliche Aggregate von  $\text{MgF}_2$ -Einheiten und Kombinationen aus diesen vorliegen.

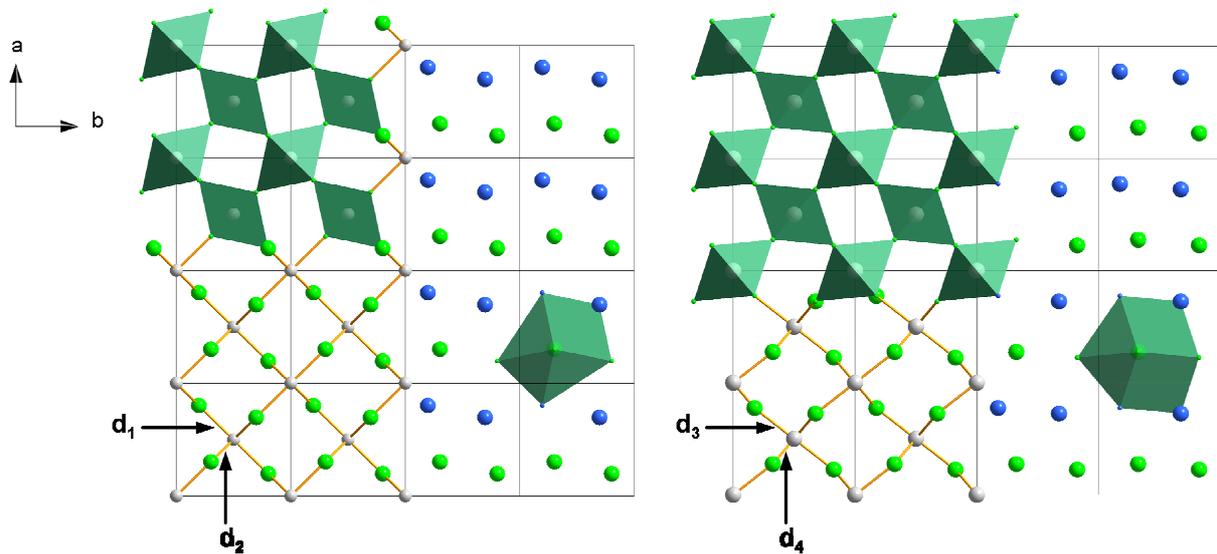
#### 2.1.4.7. Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeit der  $\text{MgF}_2$ -Schichten wurde mit dem in Kapitel V2.7 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Es wurden amorphe Proben sowie Proben nach Aufheizen auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CaCl}_2$ -Strukturtyp) und im Rutil-Strukturtyp untersucht. Hierbei ergaben sich jeweils Leitfähigkeitswerte im Bereich von  $10^8$  bis  $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$  ohne erkennbare Unterschiede zwischen dem Kristallisationszustand der Probe. Die Schichten sind somit elektrisch isolierend.

#### 2.1.5 Diskussion

Magnesiumdifluorid kann unter bestimmten Bedingungen, nämlich bei Substrattemperaturen unterhalb von  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , amorph erhalten werden. Während des Aufheizens kristallisiert die Probe zuerst bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  im  $\text{CaCl}_2$ -Typ ( $\beta\text{-MgF}_2$ ). Bei weiterer Temperaturerhöhung auf  $250\text{ }^\circ\text{C}$  geht  $\beta\text{-MgF}_2$  in den thermodynamisch stabilen Rutil-Strukturtyp ( $\alpha\text{-MgF}_2$ ) über. Dieser Phasenübergang zwischen Rutil und  $\text{CaCl}_2$ -Typ wird durch eine Verdrehung der eckenverknüpften  $\text{MgF}_6$ -Oktaeder um die  $c$ -Achse erreicht (Abbildung 69). Dieser Vorgang ist für andere Dihalogenide gut bekannt. Bei Aufheizen tritt er bei  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  [87] und  $\text{NiF}_2$  [88] auf. Beim Aufheizen und gleichzeitigen Anlegen hohen Drucks ist er bei  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  und  $\text{MnF}_2$  [89] beschrieben. In Hochdruckuntersuchungen an  $\text{MnO}_2$  [90] und  $\text{RuO}_2$  [91] ist der Übergang ebenfalls beobachtet worden. Der Startpunkt für die Phasenübergänge kann als eine hexagonal dichte Packung (*hexagonal closed packed*, hcp) von Fluorid, bei der die Hälfte der Oktaederlücken von Magnesium besetzt ist, beschrieben werden. Hierbei liegen die Fluoratome in glatten Ebenen vor, die in Richtung der  $a$ -Achse gestapelt sind. Durch Verdrehung der  $\text{MgF}_6$ -Oktaeder um die  $c$ -Achse wellen sich diese Ebenen, und es werden zuerst der  $\text{CaCl}_2$ -Typ und danach der Rutil-Typ erreicht. Ein Strukturmerkmal einer hexagonal dichten Packung von Fluoratomen ist im Röntgendiffraktogramm von  $\text{MgF}_2$ -Proben, die bei niedrigen Temperaturen abgeschieden

wurden, bei Messtemperaturen bis 60 °C erkennbar, und zwar als Ansatz eines Reflexes bei ca. 40° in  $2\theta$  (siehe Abbildung 49), was dem stärksten Reflex des hexagonal dicht gepackten Fluorids entspricht.

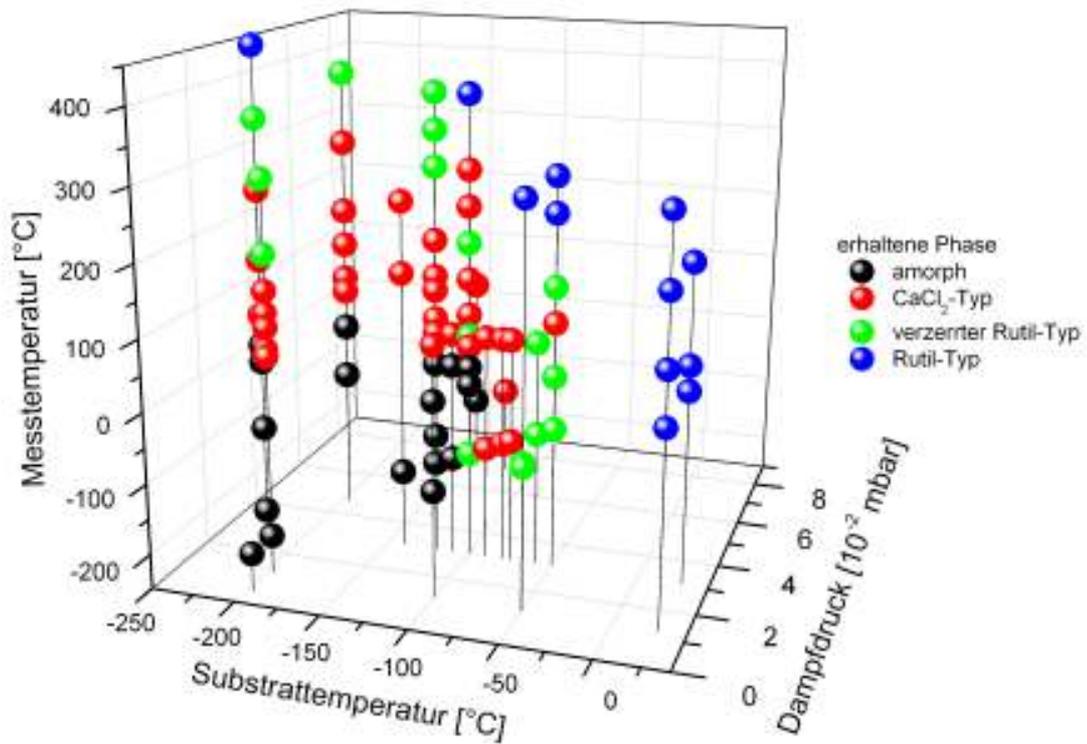


**Abbildung 69: Stab- und Polyeder-Strukturmodelle von MgF<sub>2</sub> im Rutil-Typ (links) und CaCl<sub>2</sub>-Typ (rechts) (Mg grau, F grün und blau) mit eingezeichneten Mg-F-Abständen [Å]:  $d_1 = 1,98$ ,  $d_2 = 2,00$ ,  $d_3 = 2,04$ ,  $d_4 = 2,00$ ; die Farbgebung von F symbolisiert die Stapelrichtung (in Richtung der a-Achse).**

Die gemessenen Ramanspektren legen nahe, dass die abgeschiedenen, amorphen Schichten aus Aggregaten von MgF<sub>2</sub>-Einheiten und Kombinationen aus diesen vorliegen. Weiterhin zeigt die RDF-Analyse der TEM-Daten in diesem Temperaturbereich nur verzerrte MgF<sub>6</sub>-Oktaeder ohne langreichweitige Ordnung. Diese Beobachtungen legen folgendes Szenario nahe: Der amorphe Festkörper besteht aus einer gestörten hexagonal dichten Packung von Fluorid, die Magnesium über die Oktaederlücken verteilt aufweist. Mit steigender Temperatur beginnen sich die Kationen zu ordnen und zudem die glatten Ebenen der hexagonal dichten Packung sich zu wellen. Das gesamte System nähert sich somit dem orthorhombischen CaCl<sub>2</sub>-Typ mit gestreckten Mg-F-Oktaedern an (Abbildung 69). Bei weiterer Erhöhung der Temperatur findet die Umwandlung in den tetragonalen Rutil-Typ ( $\alpha$ -MgF<sub>2</sub>) unter noch stärkerer Wellung der F-Ebenen statt. In den Zwischenstufen dieses Prozesses verringern sich die Abstände der Fluorionen, und nahezu ideale Oktaeder liegen vor. Dies kann als kontinuierlicher Phasenübergang von einem amorphen Zustand (hcp von F<sup>-</sup> mit Mg<sup>2+</sup> verteilt in Oktaederlücken) über den CaCl<sub>2</sub>- zum stabilen Rutil-Strukturtyp interpretiert werden. Diese Ergebnisse werden auch von früheren

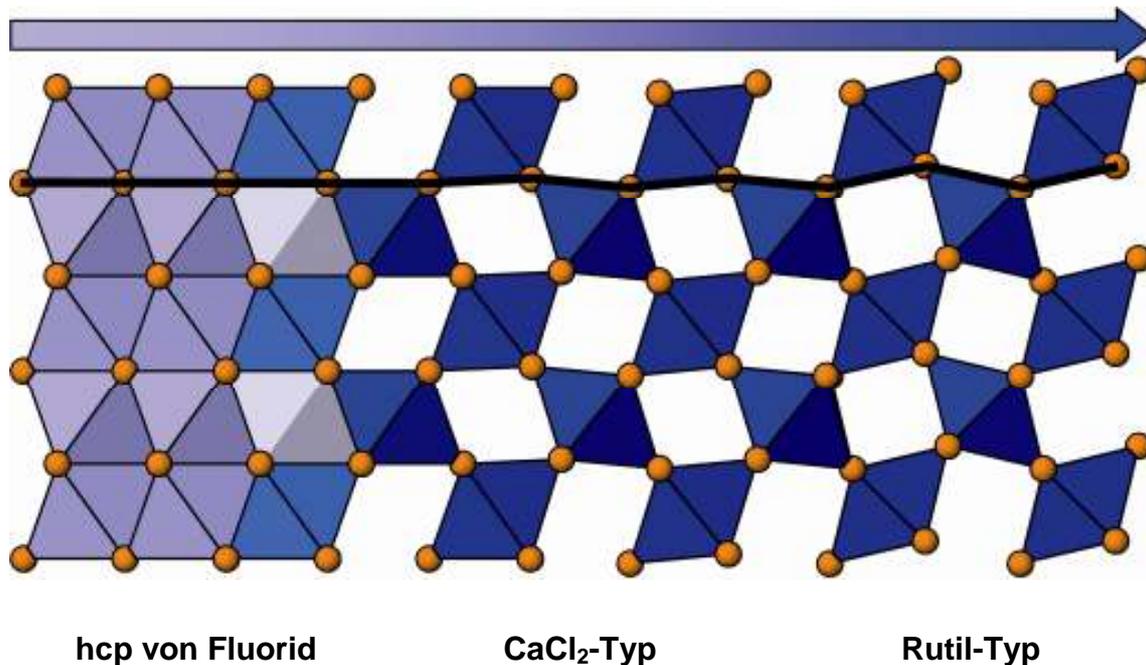
Strukturvorhersagen [9, 74-75] gestützt, bei denen die Energie-Minimumregion des Rutil-Typs den  $\text{CaCl}_2$ -Typ und weitere hcp-verwandte Fluorid-Ordnungen im selben breiten Potentialtopf mit einschließt. Wie oben beschrieben, wurden verschiedene Substrate eingesetzt, auch solche die die substratinduzierte Keimbildung im Anatas-Typ bewirken sollen. Allerdings konnte, wie schon bei den Versuchen mit  $\text{LiCl}$  kein wesentlicher Einfluss des Substratmaterials auf die Strukturbildung gefunden werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Beschaffenheit der Unterlage bei den niedrigen Substrattemperaturen, wie sie hier verwendet werden, nur einen untergeordneten Einfluss auf die Kristallbildung hat, da das Material bei den niedrigen Temperaturen direkt amorph abgeschieden, sozusagen eingefroren wird. Später bei der Kristallisation ist dann der Einfluss des Substrats als Vorlage gering, und die Keimbildung findet innerhalb der Schicht statt. Hierzu passen auch die Ergebnisse der Versuche mit einer kurzzeitigen Bedampfung eines aufgeheizten Substrats und darauf folgender weiterer Bedampfung bei tiefer Substrattemperatur. Entweder ordnen sich die wenigen, bei hoher Temperatur abgeschiedenen,  $\text{MgF}_2$ -Lagen nicht in der Struktur der Substratoberfläche oder die  $\text{MgF}_2$ -Lagen nehmen die Oberflächenstruktur an. Der Einfluss dieser Schichten auf die spätere Kristallisation ist dann aber zu gering, und die Kristallisation im Volumen der Schicht überwiegt.

Eine Zusammenfassung des untersuchten Parameterfelds auf Saphirsubstraten (Abscheideparameter: Substrattemperatur, Dampfdruck und Messtemperatur bei XRPD) mit jeweils erhaltenen Ergebnissen ist in Abbildung 70 dargestellt. Amorphes  $\text{MgF}_2$  (schwarz) kann bei Substrattemperaturen unter  $-100\text{ °C}$  erhalten werden. Das  $\text{CaCl}_2$ -Polymorph (rot) kann während des Abscheidens bei  $-80\text{ °C}$  hergestellt werden und bildet sich beim Aufheizen von amorphen Proben auf  $70\text{ °C}$ . Abscheidetemperaturen um die  $-50\text{ °C}$  ergeben den verzerrten Rutil-Typ (grün). Die Darstellung des stabilen Rutil-Typs (blau) beim Aufheizen hängt von der Abscheidetemperatur der jeweiligen Probe ab. Je geringer die Substrattemperatur bei der Abscheidung ist, desto höher muss die Probe aufgeheizt werden, um den Rutil-Typ zu erhalten. Dieser Trend gilt auch für die anderen Phasenübergänge vom amorphen Zustand über den  $\text{CaCl}_2$ - zum Rutil-Typ, die alle displaziven und Unordnungs-Ordnungs-Übergängen ohne klare erkennbare Abgrenzungen, vor allem zwischen  $\text{CaCl}_2$  und Rutil, entsprechen.



**Abbildung 70: Erhaltene Phasen von  $\text{MgF}_2$  als Funktion der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung sowie der Messtemperatur, auf Saphirsubstraten abgeschieden; bestimmt durch Rietveldverfeinerung der XRPD-Daten; farbliche Darstellung: amorphes  $\text{MgF}_2$  (schwarz),  $\text{CaCl}_2$ -Polymorph (rot), verzerrter Rutil-Typ (grün), Rutil-Typ (blau); schwarze Linien beziehen sich auf einzelne Experimente.**

Basierend auf diesen Ergebnissen kann die Strukturbildung von  $\text{MgF}_2$  vom amorphen Zustand zum stabilen Rutil-Typ wie folgt verstanden werden: Während der Abscheidung bei niedriger Temperatur haftet  $\text{MgF}_2$  als amorphe Schicht auf dem Substrat an und ist aufgrund der Synthesebedingungen von unter  $-100\text{ °C}$  Substrattemperatur nicht in der Lage sich zu ordnen. Bei  $70\text{ °C}$  tritt der  $\text{CaCl}_2$ -Strukturtyp ( $\beta\text{-MgF}_2$ ) als die erste kristalline Phase auf, die sich aus einer schwach geordneten, hexagonal dicht gepackten Anordnung von Fluorid mit zufällig in den Oktaederlücken verteiltem Magnesium gebildet hat. Weiteres Aufheizen auf  $250\text{ °C}$  führt zum thermodynamisch stabilen Rutil-Strukturtyp ( $\alpha\text{-MgF}_2$ ). In Abbildung 71 ist diese Abfolge veranschaulicht.



**Abbildung 71: Veranschaulichung der Strukturbildung von  $\text{MgF}_2$ : von schwach geordneter hcp von Fluorid (orange Kugeln) über  $\text{CaCl}_2$ - zum Rutil-Typ.**

Die Substrattemperatur spielt die Hauptrolle für das Auftreten von  $\text{MgF}_2$  im  $\text{CaCl}_2$ -Typ. Die Ergebnisse zeigen eine Schwelle von  $-80\text{ °C}$  bei der Substrattemperatur als entscheidendem Parameter, unterhalb der die  $\text{CaCl}_2$ -Struktur erhalten werden kann. Bei weiterer Erhöhung der Substrattemperatur begünstigt die thermische Aktivierung die globale Energieminimum-Struktur, die Rutilstruktur. Die Strukturbildung aus dem amorphen Zustand von  $\text{MgF}_2$  zum stabilen Rutilpolymorph erfolgt durch kontinuierliche displazive Ordnungsübergänge. Dies stellt einen Mechanismus dar, der im Gegensatz zu den Beobachtungen an den metastabilen Lithiumhalogeniden ( $\text{LiBr}$  [20-21],  $\text{LiCl}$  siehe Kapitel VI1.3) steht. Dort zeigte sich ein Szenario von Keimbildung und -wachstum.

## 2.2 Calcium-, Strontium- und Bariumdifluorid

### 2.2.1 Einführung

Für  $\text{CaF}_2$  wurden durch theoretische Rechnungen neue Polymorphe vorhergesagt [9, 74]. Diese sind in Abbildung 72 in einem Baumdiagramm dargestellt. Aus ihm gehen die berechneten Minimumstrukturen und ihre Übergangsbarrieren hervor. Der stabile Fluorit-Typ weist die niedrigste Energie und eine sehr hohe Energiebarriere auf. Weitere, energetisch konkurrenzfähige Strukturen sind der  $\text{CaCl}_2$ -Typ, der allerdings eine sehr niedrige Barriere besitzt, sowie zwei weitere mit orthorhombischer und einer mit tetragonaler Kristallstruktur. Unter Normalbedingungen ist  $\text{CaF}_2$  bisher nur im Fluorit-Typ bekannt [92]. Als Hochdruckvariante wurde es im  $\text{PbCl}_2$ -Typ beschrieben [93-94]. Untersuchungen an kristallinen  $\text{CaF}_2$ -Schichten auf Saphirsubstraten [39] und das Aufbringen weniger Atomlagen von  $\text{CaF}_2$  auf verschiedenen Substraten [41-42] wurden ebenfalls beschrieben.

Strontiumdifluorid ist ausschließlich im Fluorit-Typ bekannt [95]. Darüber hinaus existieren für  $\text{SrF}_2$  Berechnungen zu Hochdruckphasenübergängen vom Fluorit- über den  $\text{PbCl}_2$ - zum  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ [96]. Bariumdifluorid ist unter Normalbedingungen ausschließlich im Fluorit-Typ bekannt [97]. Untersuchungen von Hochdruckübergängen im System  $\text{BaF}_2$  haben ebenfalls die Strukturabfolge vom Fluorit-Typ über den orthorhombischen Cotunnit-Typ zum hexagonalen  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ mit steigendem Druck ergeben [98]. Amorphes  $\text{SrF}_2$  sowie  $\text{BaF}_2$  wurde in [99] als dünne Schicht hergestellt, dort allerdings in Verbindung mit  $\text{TiO}_2$  zur Synthese von  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Filmen. Weiterhin wurden kristalline  $\text{BaF}_2$ -Schichten auf Saphirsubstraten [39-40] und das Aufbringen weniger Atomlagen von  $\text{SrF}_2$  [43] untersucht. Aufgrund der beobachteten und vorhergesagten Modifikationen und der strukturellen Analogie zu  $\text{CaF}_2$ , für das viele mögliche neue Polymorphe vorhergesagt wurden (Abbildung 72), ist es vielversprechend,  $\text{SrF}_2$ - und  $\text{BaF}_2$ -Proben mit der LT-ABD-Methode herzustellen und das Kristallisationsverhalten ausgehend von amorphen Schichten zu untersuchen. Im Folgenden werden die Experimente zur Abscheidung von  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  mit der LT-ABD-Methode und die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens beschrieben.

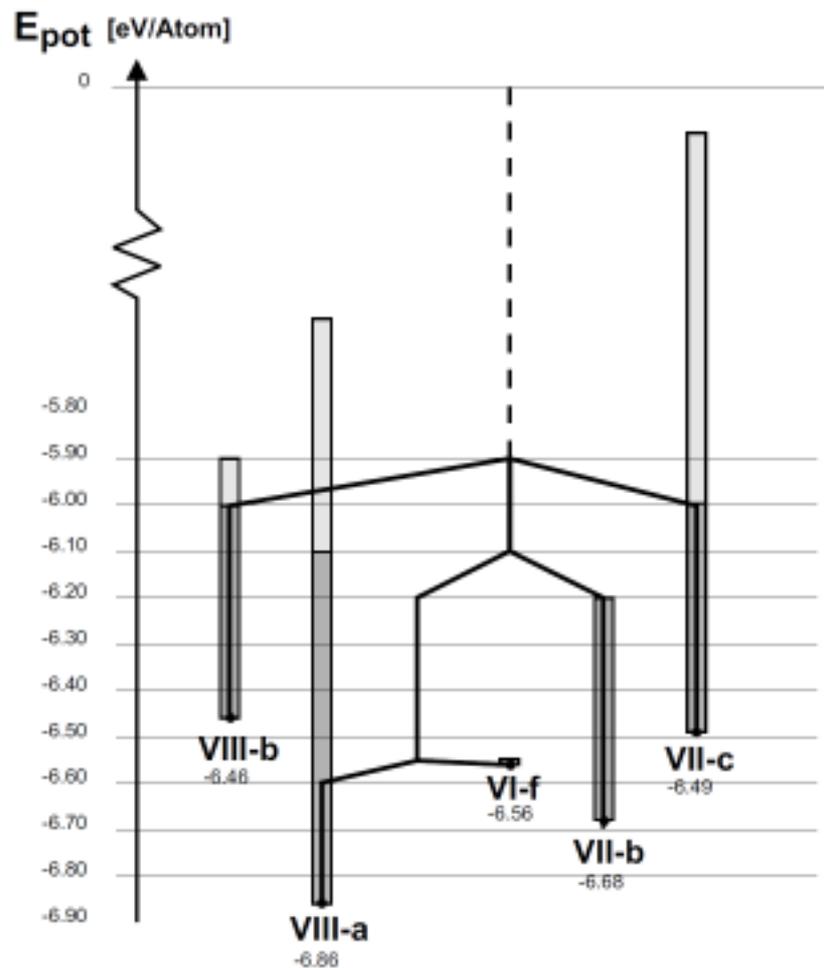


Abbildung 72: Baumdiagramm der Energielandschaft von  $\text{CaF}_2$  mit den wichtigsten Strukturen niedriger Energie: VIII-a: Fluorit-Typ, VII-b: orthorhombisch in Raumgruppe  $Cmcm$ , VI-f:  $\text{CaCl}_2$ -Typ, VII-c: orthorhombisch in Raumgruppe  $Amm2$ , VIII-b: tetragonal in Raumgruppe  $P4/mmm$  [74].

## 2.2.2 Probenpräparation

Die Ausgangsmaterialien Calcium-, Strontium- und Bariumdifluorid (alle 99,99 %, Alfa Aesar, USA) wurden jeweils in der Handschuhbox gemörsert, wie in Kapitel V1.6 beschrieben in die Verdampfungskammer eingebracht und mit einer Effusionszelle bei konstanter Temperatur verdampft. Die Temperatur betrug für  $\text{CaF}_2$  1000 bis 1150 °C, für  $\text{SrF}_2$  1000 bis 1100 °C und für  $\text{BaF}_2$  875 bis 1200 °C. Aus der Temperatur der EFZ ergeben sich die Dampfdrücke nach Gleichung (2) (S. 24) für  $\text{CaF}_2$  zwischen  $1,3 \cdot 10^{-5}$  und  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mbar (mit  $A = 22300$ ,  $B = 28,24$  und  $C = -5,03$ ), für  $\text{SrF}_2$  zwischen  $6,1 \cdot 10^{-6}$  und  $3,0 \cdot 10^{-4}$  mbar (mit  $A = 21650$ ,  $B = 28,02$  und  $C = -5,03$ )

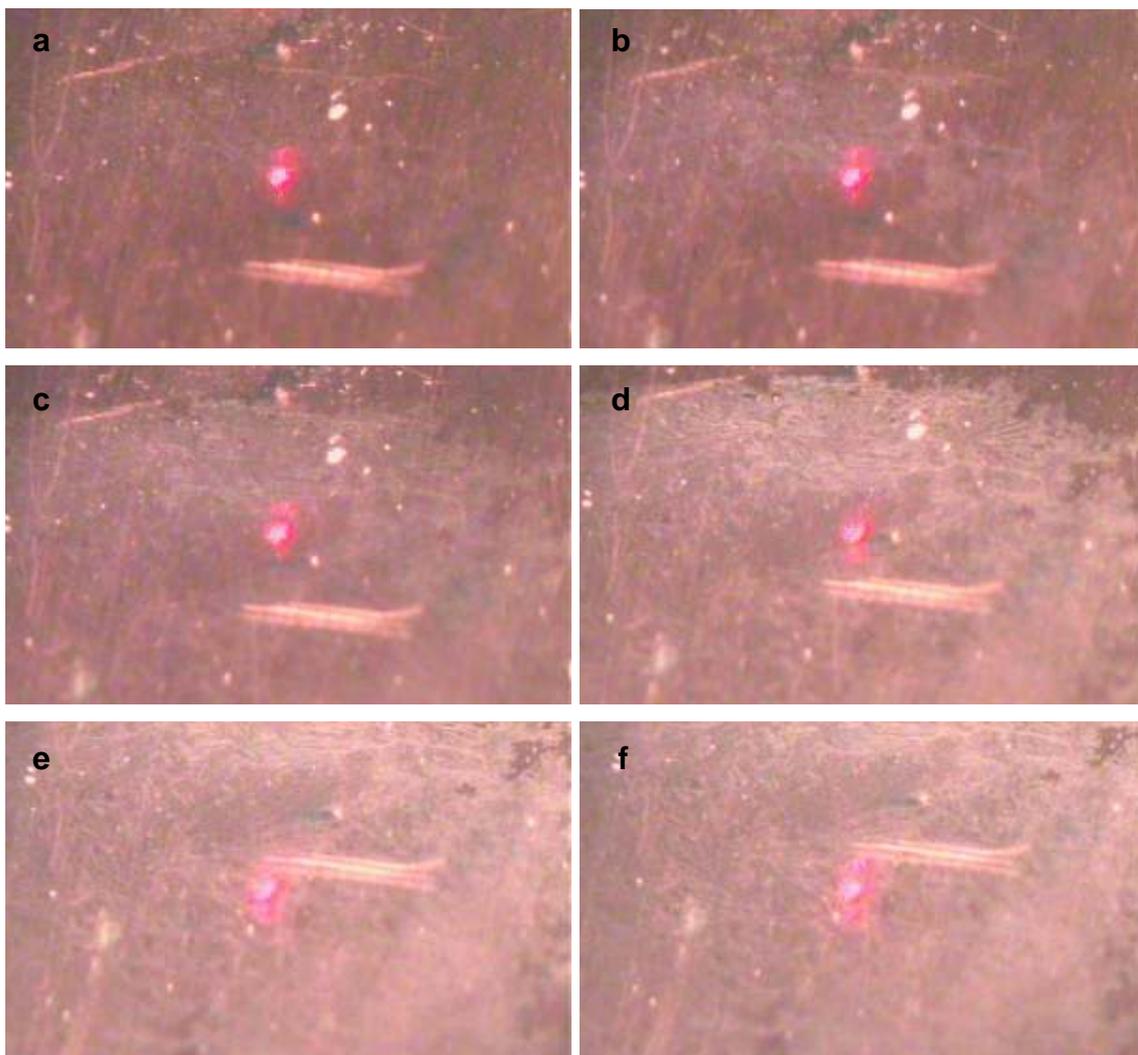
und für BaF<sub>2</sub> zwischen  $1,3 \cdot 10^{-5}$  und  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mbar (mit  $A = 20100$ ,  $B = 28,02$  und  $C = -5,03$ ) [55] (vgl. Kapitel V1.1.2.1).

Weiterhin wurden Laserablationsversuche mit Tabletten aus gepresstem CaF<sub>2</sub>-, SrF<sub>2</sub>- und BaF<sub>2</sub>-Pulver durchgeführt. Die Substrattemperatur wurde systematisch zwischen -228 °C und Raumtemperatur während der Abscheidung eingestellt. Die Schichtdicke wurde an den für die TEM-Untersuchungen hergestellten Proben mittels EELS bestimmt und lag im Bereich von fünfzig bis einigen hundert Nanometern. Die Abscheidungen wurden auf (0001)-orientierten Saphirsubstraten und kohlenstoffbeschichteten TEM-Netzen durchgeführt. Zur Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden ca. 50 nm dicke Schichten auf TEM-Netzen (Kupfernetz mit Kohlenstofffilm, Dicke: 2-10 nm) abgeschieden, die auf dem TEM-Transferhalter (CHVT 3007 siehe Kapitel V2.2) befestigt wurden. Die Substrattemperatur betrug -140 °C während des Aufdampfens. Die Probe wurde gekühlt, unter Vakuum zum TEM transferiert und dort temperaturabhängig untersucht. Für Messungen über 50 °C wurde die Probe auf einen entsprechend heizbaren Halter umgesetzt, wobei sie kurz der Raumluft ausgesetzt war. Es wurden nach diesem Transfer keine strukturellen Veränderungen beobachtet. CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> zeigten sich analog zu MgF<sub>2</sub> (Kapitel VI2.1.4.4) sehr strahlungssensitiv. Deshalb wurden nur geringe Elektronendosen in die Probe eingebracht und Beugungsbilder immer von neuen, nicht belichteten Bereichen aufgenommen. Weiterhin konnten daher keine hoch aufgelösten Aufnahmen (HRTEM) und Elektronen-Energieverlustspektroskopie (*electron energy loss spectroscopy*, EELS) im amorphen Zustand durchgeführt werden.

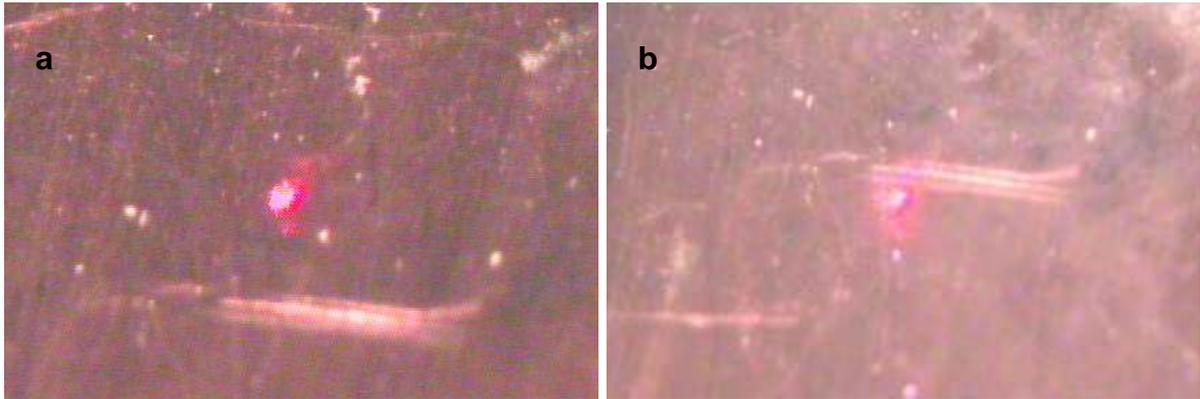
### 2.2.3 Ergebnisse

Die mit der LT-ABD-Methode abgeschiedenen Schichten waren zunächst transparent. Während des Aufheizens wurden sie opak. Dieser Prozess lief kontinuierlich ab, d.h. die Proben wurden zunächst leicht weiß und je höher sie aufgeheizt wurden, desto deutlicher waren sie zu erkennen. Abbildung 73 zeigt die Abfolge von fotografischen Aufnahmen für eine CaF<sub>2</sub>-Probe, die bei -228 °C abgeschieden wurde (Aufnahmeart siehe Kapitel VI 1.3). Die Probe ist bei Abscheidetemperatur transparent, und durch

das Saphirsubstrat ist der Substrathalter aus Kupfer zu sehen. Die Probe wird mit steigender Temperatur graduell weißer und deutlicher erkennbar. Bei Raumtemperatur (Abbildung 73 e) ist dieser Vorgang abgeschlossen. Weiteres Aufheizen (auf 100 °C in Abbildung 73 f) ändert das optische Erscheinungsbild der Probe nicht mehr. In Abbildung 74 ist die Abfolge von Aufnahmen für eine SrF<sub>2</sub>-Probe dargestellt, die bei -130 °C abgeschieden wurde. Hier ändert sich ab 0 °C das optische Erscheinungsbild der Probe nicht mehr.

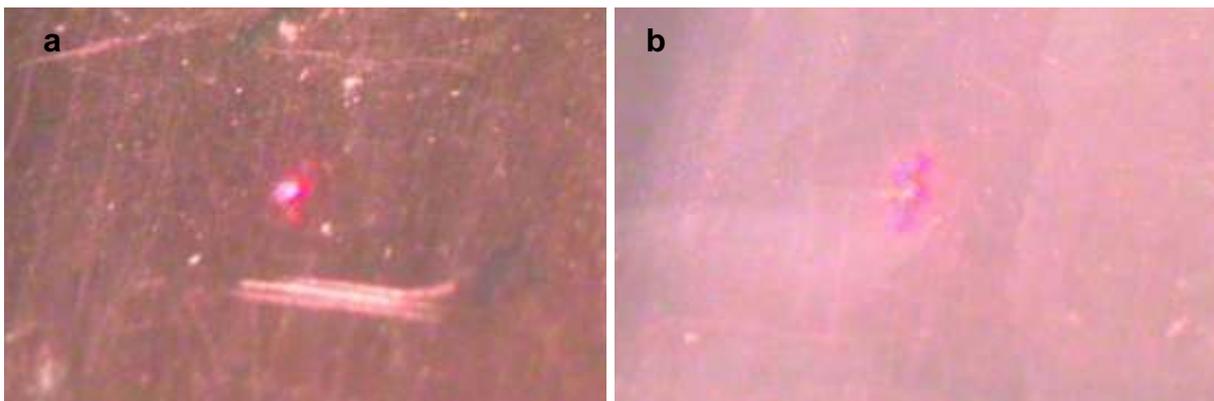


**Abbildung 73: Fotografische Aufnahmen einer Probe von CaF<sub>2</sub>, abgeschieden auf Saphirsubstrat bei -228 °C mit  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar CaF<sub>2</sub>-Dampfdruck; bei a: -228 °C, b: -150 °C, c: -70 °C, d: 0 °C, e: 25 °C, f: 100 °C.**



**Abbildung 74:** Fotografische Aufnahmen einer Probe von  $\text{SrF}_2$ , abgeschieden auf Saphirsubstrat bei  $-130\text{ °C}$  mit  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{SrF}_2$ -Dampfdruck; bei a:  $-130\text{ °C}$ , b:  $0\text{ °C}$ .

Die Aufnahmen an einer  $\text{BaF}_2$ -Probe sind in Abbildung 75 gezeigt. Diese Probe wurde bei  $-196\text{ °C}$  abgeschieden. Hierbei bleibt nach Erreichen der Raumtemperatur das optische Erscheinungsbild gleich.



**Abbildung 75:** Fotografische Aufnahmen einer Probe von  $\text{BaF}_2$ , abgeschieden auf Saphirsubstrat bei  $-196\text{ °C}$  mit  $4,9 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{BaF}_2$ -Dampfdruck; bei a:  $-196\text{ °C}$ , b:  $25\text{ °C}$ .

### 2.2.3.1. Röntgenpulveruntersuchungen an Calciumdifluorid

Die Abscheidungen von  $\text{CaF}_2$  mit Substrattemperaturen zwischen  $-196\text{ °C}$  und Raumtemperatur bei Dampfdrücken von  $4,8 \cdot 10^{-5}$  bis  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mbar ergaben Proben, die sofort kristallin im stabilen Fluorit-Typ vorlagen. Nachfolgendes Aufheizen ergab keine Veränderungen. Dies ist in Abbildung 76 anhand der gemessenen Diffraktogramme einer Probe, die bei  $-196\text{ °C}$  Substrattemperatur aufgedampft wurde, ersichtlich. Die Kristallitgröße wurde bei Raumtemperatur für diese Probe auf 20 nm und die Gitterkonstante  $a$  auf  $5,485\text{ Å}$  bestimmt, was gut mit dem Literaturwert von

5,462 Å [92] übereinstimmt.

Im Weiteren wurde versucht,  $\text{CaF}_2$  als amorphe Schicht zu erhalten. Dazu wurden Abscheidungen mit Kühlung des Substrates durch flüssiges Helium durchgeführt. Hierbei liegen die  $\text{CaF}_2$ -Proben nach Abscheidung amorph vor. Beim Aufheizen kristallisieren sie bei 0 °C im Fluorit-Typ. Abbildung 77 zeigt die entsprechenden Diffraktogramme für diese Versuche. Hierbei betrug die Kristallitgröße 33 nm bei Raumtemperatur und die Gitterkonstante  $a = 5,371$  Å.

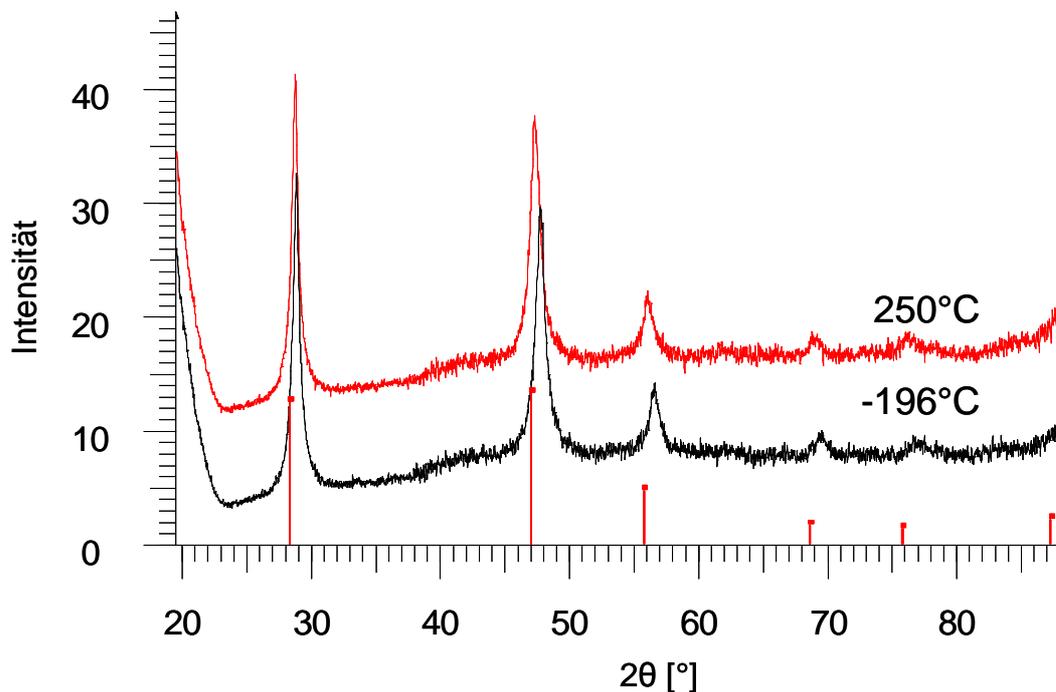
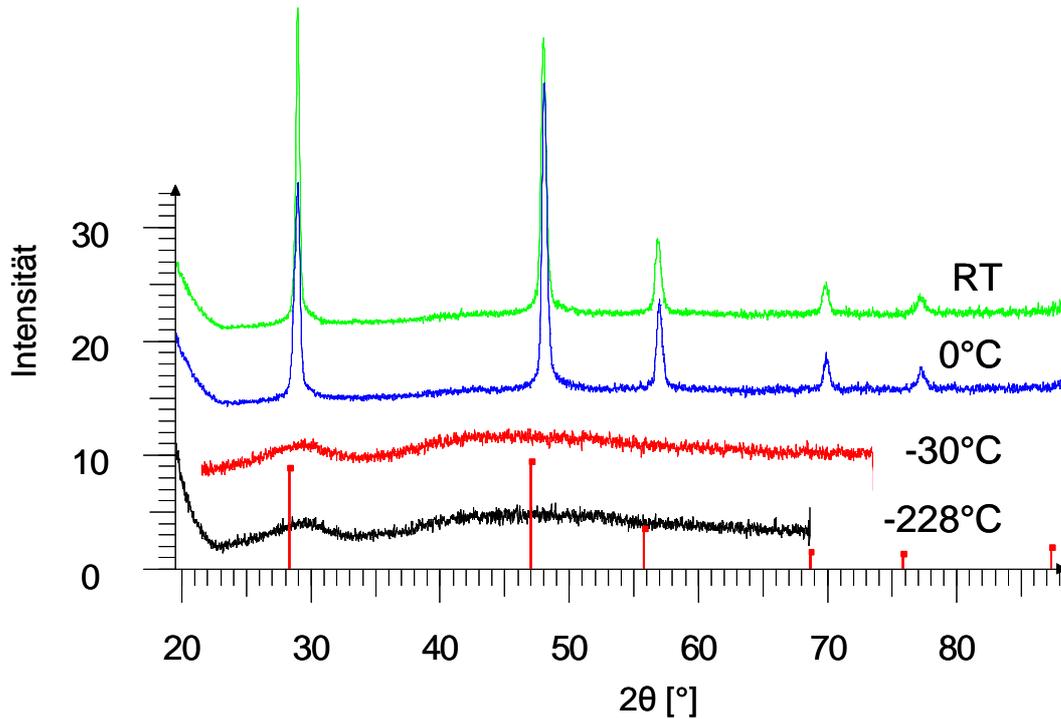


Abbildung 76: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CaF}_2$  (abgeschieden bei -196 °C ( $\text{LN}_2$ ), Saphirsubstrat,  $4,8 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{CaF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C und 250 °C, Strichdiagramm:  $\text{CaF}_2$  (Fluorit-Typ).



**Abbildung 77: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -228 °C (LHe), Saphirsubstrat,  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar CaF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -228 °C, -30 °C, 0 °C und 25 °C (RT), Strichdiagramm: CaF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).**

Neben der Verringerung der Substrattemperatur wurde auch durch Verringerung des CaF<sub>2</sub>-Dampfdrucks und somit der Aufdampftrate versucht, amorphe Proben herzustellen. Dies gelang bei Abscheidungen mit einem CaF<sub>2</sub>-Dampfdruck von  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mbar und einer Substrattemperatur von unter -150 °C, und es konnte amorphes CaF<sub>2</sub> hergestellt werden (siehe Abbildung 78). Die Probe kristallisiert beim Aufheizen im Fluorit-Typ. Die Kristallisationstemperatur wurde ebenfalls auf 0 °C bestimmt.

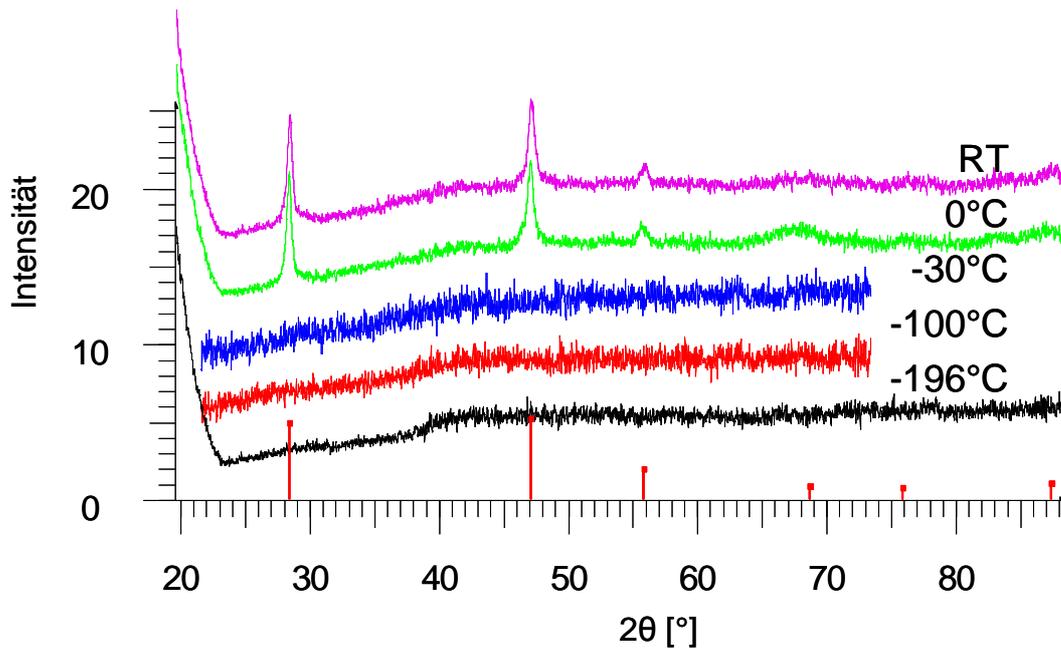


Abbildung 78: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CaF}_2$  (abgeschieden bei  $-196^\circ\text{C}$  ( $\text{LN}_2$ ), Saphirsubstrat,  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{CaF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei:  $-196^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  (RT), Strichdiagramm:  $\text{CaF}_2$  (Fluorit-Typ).

### 2.2.3.2. Röntgenpulveruntersuchungen an Strontiumdifluorid

Die Abscheidungen von  $\text{SrF}_2$  mit Substrattemperaturen oberhalb von  $-100^\circ\text{C}$  führten zu Proben, die direkt im stabilen Fluorit-Typ vorlagen. Bei nachfolgendem Aufheizen waren keine strukturellen Veränderungen aufgetreten. In Abbildung 79 ist die Abfolge gemessener Diffraktogramme einer Probe dargestellt, die bei  $-85^\circ\text{C}$  Substrattemperatur aufgedampft wurde. Die Kristallitgröße dieser Probe betrug bei Raumtemperatur  $19\text{ nm}$ , und die Gitterkonstante  $a$  lag bei  $6,119\text{ \AA}$  (Literaturwert  $5,800\text{ \AA}$  [95]).

Wird die Substrattemperatur auf  $-196^\circ\text{C}$  verringert, können im gesamten bearbeiteten Dampfdruckbereich amorphe Proben erhalten werden. Nachfolgendes Aufheizen führte zur Kristallisation im stabilen Fluorit-Typ. Hierbei lag die Kristallisationstemperatur bei  $15^\circ\text{C}$ . Abbildung 80 zeigt dies für eine Probe, die bei  $-196^\circ\text{C}$  abgeschieden und danach aufgeheizt wurde.

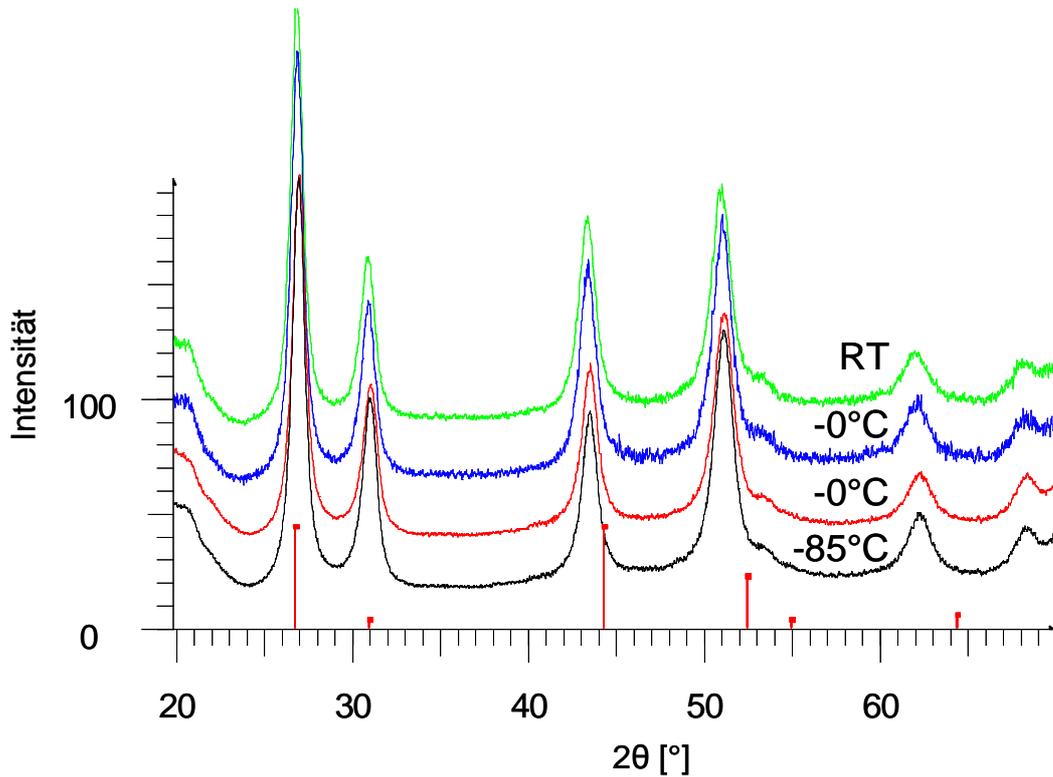


Abbildung 79: Röntgenpulverdiffraktogramme von SrF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -85 °C, Saphirsubstrat,  $9,0 \cdot 10^{-5}$  mbar SrF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -85 °C, 0 °C und 25 °C (RT), Strichdiagramm: SrF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

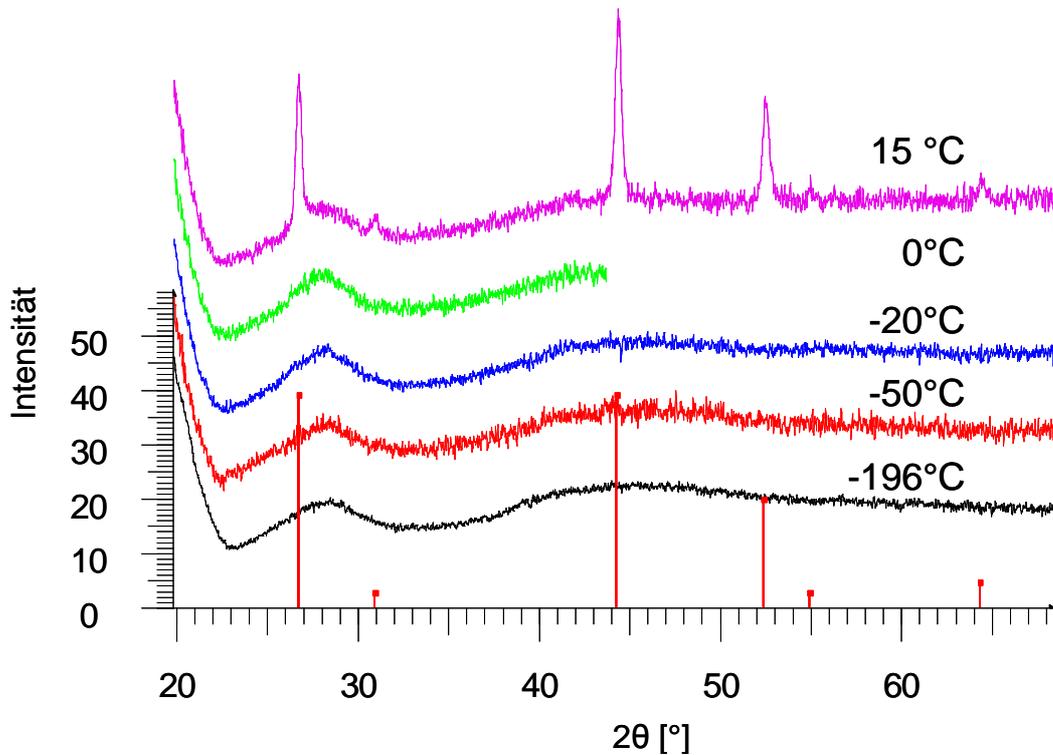
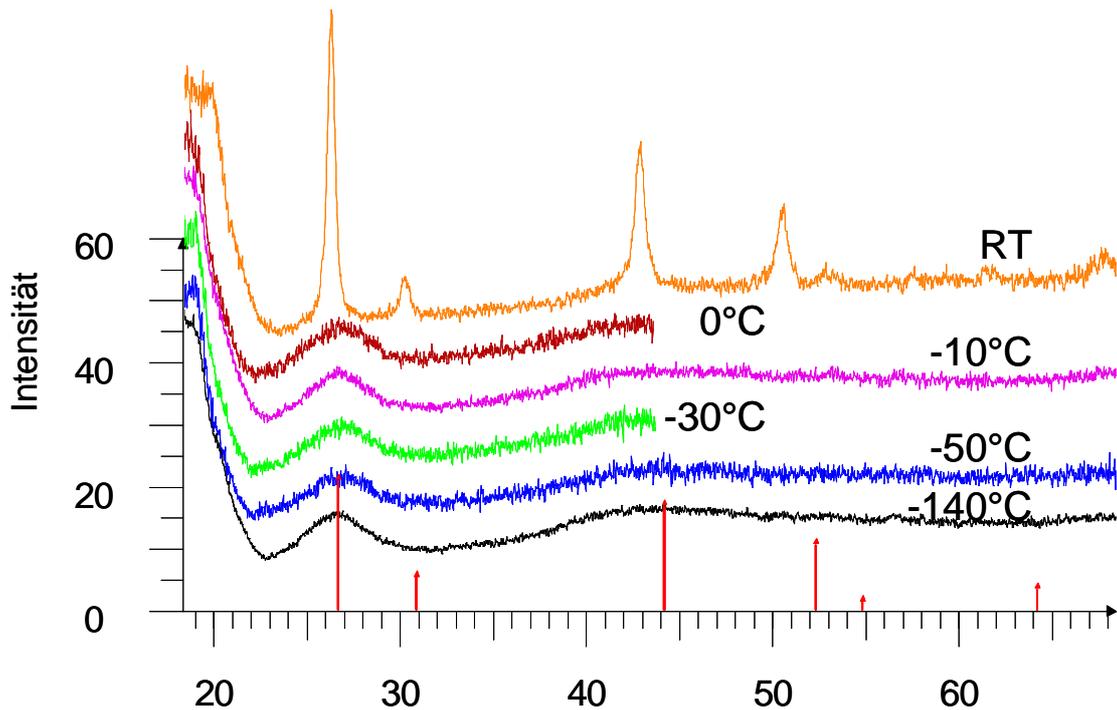


Abbildung 80: Röntgenpulverdiffraktogramme von SrF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -196 °C (LN<sub>2</sub>), Saphirsubstrat,  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar SrF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C, -50 °C, -20 °C, 0 °C und 25 °C (RT), Strichdiagramm: SrF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

Auch bei Verringerung des  $\text{SrF}_2$ -Dampfdrucks und somit der Aufdampftrate wurden amorphe Proben im Substrattemperaturbereich zwischen  $-100\text{ °C}$  und  $-196\text{ °C}$  erhalten. Die Abscheidungen wurden mit einem  $\text{SrF}_2$ -Dampfdruck von  $6,1 \cdot 10^{-6}$  mbar und einer Substrattemperatur von  $-140\text{ °C}$  durchgeführt (Abbildung 81). Die Probe kristallisiert beim Aufheizen oberhalb von  $0\text{ °C}$  im Fluorit-Typ. Bei Raumtemperatur liegen die Kristallitgröße bei  $21\text{ nm}$  und die Gitterkonstante  $a$  bei  $6,108\text{ Å}$ .



**Abbildung 81:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{SrF}_2$  (abgeschieden bei  $-140\text{ °C}$ , Saphirsubstrat,  $6,1 \cdot 10^{-6}$  mbar  $\text{SrF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei:  $-140\text{ °C}$ ,  $-50\text{ °C}$ ,  $-30\text{ °C}$ ,  $-10\text{ °C}$ ,  $0\text{ °C}$  und  $25\text{ °C}$  (RT), Strichdiagramm:  $\text{SrF}_2$  (Fluorit-Typ).

Wird der Dampfdruck in diesem Substrattemperaturbereich erhöht, werden teilkristalline Proben erhalten, die weitgehend die Reflexe des stabilen Fluorit-Typs enthalten. In Abbildung 82 sind die Diffraktogramme einer Probe dargestellt, die bei  $-100\text{ °C}$  Substrattemperatur und einem Dampfdruck von  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar abgeschieden wurde. Hierbei tritt zwischen den ersten beiden Reflexen des Fluorit-Typs ( $27$  und  $31^\circ$  in  $2\theta$ ) ein breiter zusätzlicher Reflex auf. Dies könnte ein Hinweis auf eine andere polymorphe Form als die des Fluorit-Typs sein.

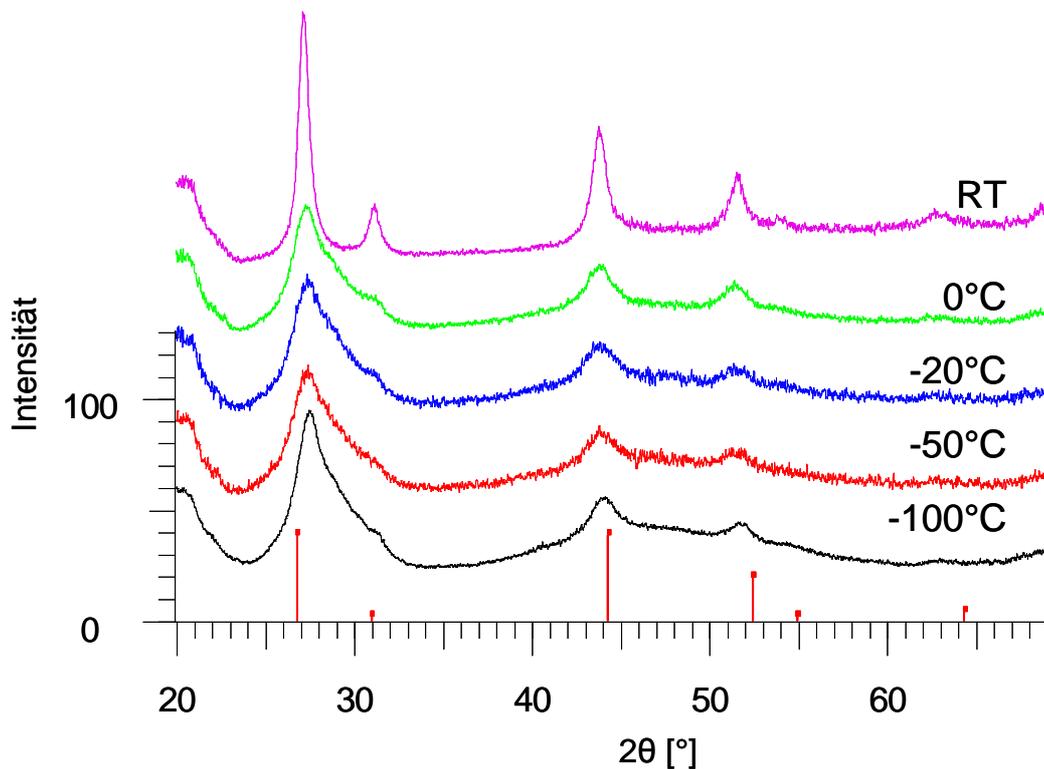


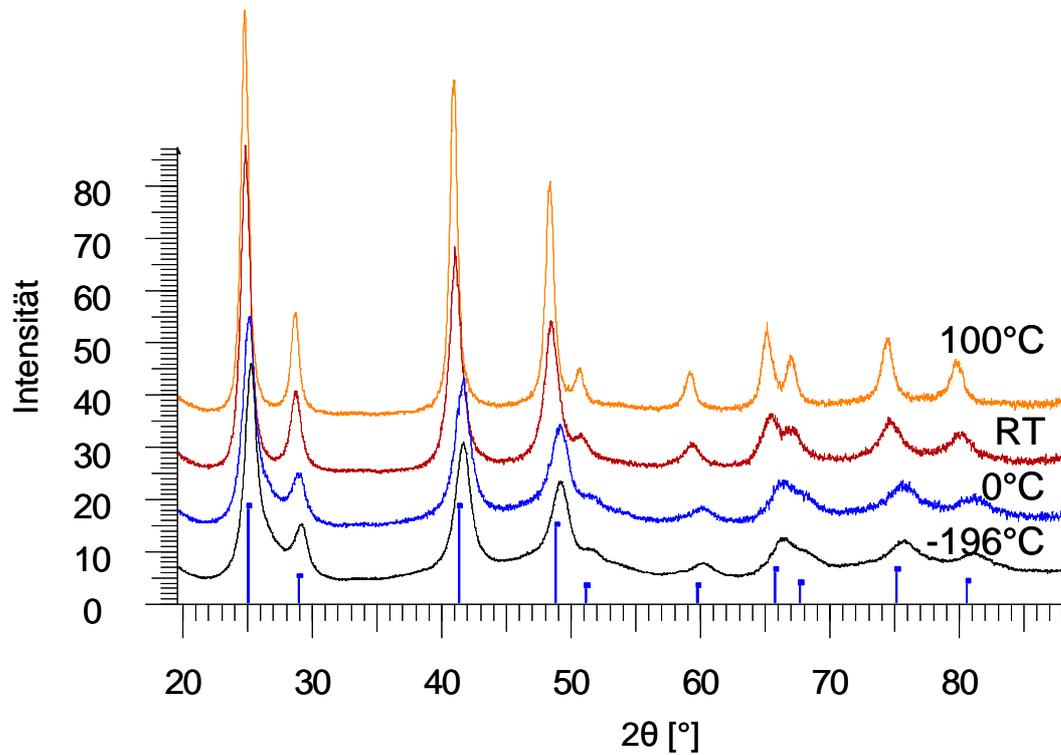
Abbildung 82: Röntgenpulverdiffraktogramme von SrF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -100 °C, Saphirsubstrat,  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar SrF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -100 °C, -50 °C, -20 °C, 0 °C und 25 °C (RT), Strichdiagramm: SrF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

### 2.2.3.3. Röntgenpulveruntersuchungen an Bariumfluorid

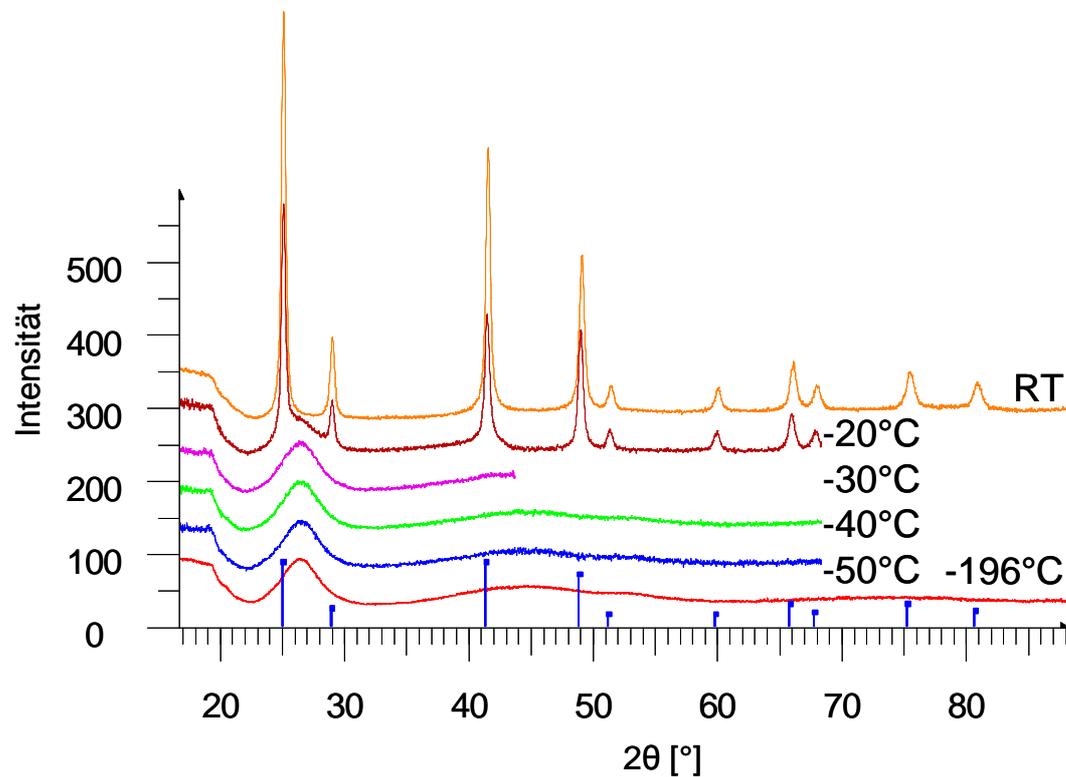
Die Abscheidungen von BaF<sub>2</sub> mit Dampfdrücken von mehr als  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar und Substrattemperaturen oberhalb von -196 °C führten zu Proben, die direkt im stabilen Fluorit-Typ vorlagen. Bei nachfolgendem Aufheizen waren keine strukturellen Veränderungen aufgetreten. In Abbildung 83 ist die Abfolge gemessener Diffraktogramme einer Probe dargestellt, die bei -196 °C Substrattemperatur aufgedampft wurde. Bei Raumtemperatur betrug die Kristallitgröße 15 nm. Die Gitterkonstante  $a$  ist mit 6,249 Å vergleichbar zum Literaturwert von 6,196 Å [97].

Wird die Substrattemperatur auf -228 °C verringert, können im gesamten bearbeiteten Dampfdruckbereich amorphe Proben erhalten werden. Nachfolgendes Aufheizen führte zur Kristallisation im stabilen Fluorit-Typ. Ebenso kann durch Verringerung des BaF<sub>2</sub>-Dampfdrucks die Abscheidung amorpher Proben erreicht werden. Dies ist in Abbildung 84 für eine Probe, die bei -196 °C Substrattemperatur und  $4,9 \cdot 10^{-5}$  mbar

BaF<sub>2</sub>-Dampfdruck hergestellt wurde, dargestellt. Die Kristallisationstemperatur für den Übergang vom amorphen Zustand in den Fluorit-Typ liegt bei -20 °C. Bei Raumtemperatur betragen die Gitterkonstante  $a$  6,161 Å und die Kristallitgröße 58 nm.



**Abbildung 83:** Röntgenpulverdiffraktogramme von BaF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -196 °C, Saphirsubstrat,  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mbar BaF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C (LN<sub>2</sub>), 0 °C, 25 °C (RT) und 100 °C Strichdiagramm: BaF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).



**Abbildung 84:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{BaF}_2$  (abgeschieden bei  $-196\text{ °C}$  ( $\text{LN}_2$ ), Saphirsubstrat,  $4,9 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{BaF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei:  $-196\text{ °C}$  ( $\text{LN}_2$ ),  $-50\text{ °C}$ ,  $-40\text{ °C}$ ,  $-30\text{ °C}$ ,  $-20\text{ °C}$  und  $25\text{ °C}$  (RT), Strichdiagramm:  $\text{BaF}_2$  (Fluorit-Typ).

Bei einem mittleren Dampfdruck von  $6,6 \cdot 10^{-5}$  mbar und einer Substrattemperatur von  $-196\text{ °C}$  werden teilkristalline Proben erhalten, die weitgehend dem stabilen Fluorit-Typ entsprechen. In Abbildung 85 sind die Diffraktogramme einer solchen Probe dargestellt. Zwischen den ersten beiden Reflexen des Fluorit-Typs ( $25$  und  $29^\circ$  in  $2\theta$ ) ist ein breiter zusätzlicher Reflex. Bei diesem könnte es sich um einen Reflex einer anderen Phase als der des Fluorit-Typs handeln. Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung 86 dargestellt mit einer Probe, die bei  $-100\text{ °C}$  und entsprechend niedrigerem Dampfdruck von  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mbar aufgedampft wurde. Auch hier tritt zwischen den ersten beiden Reflexen eine deutlich erkennbare Intensitätserhöhung auf.

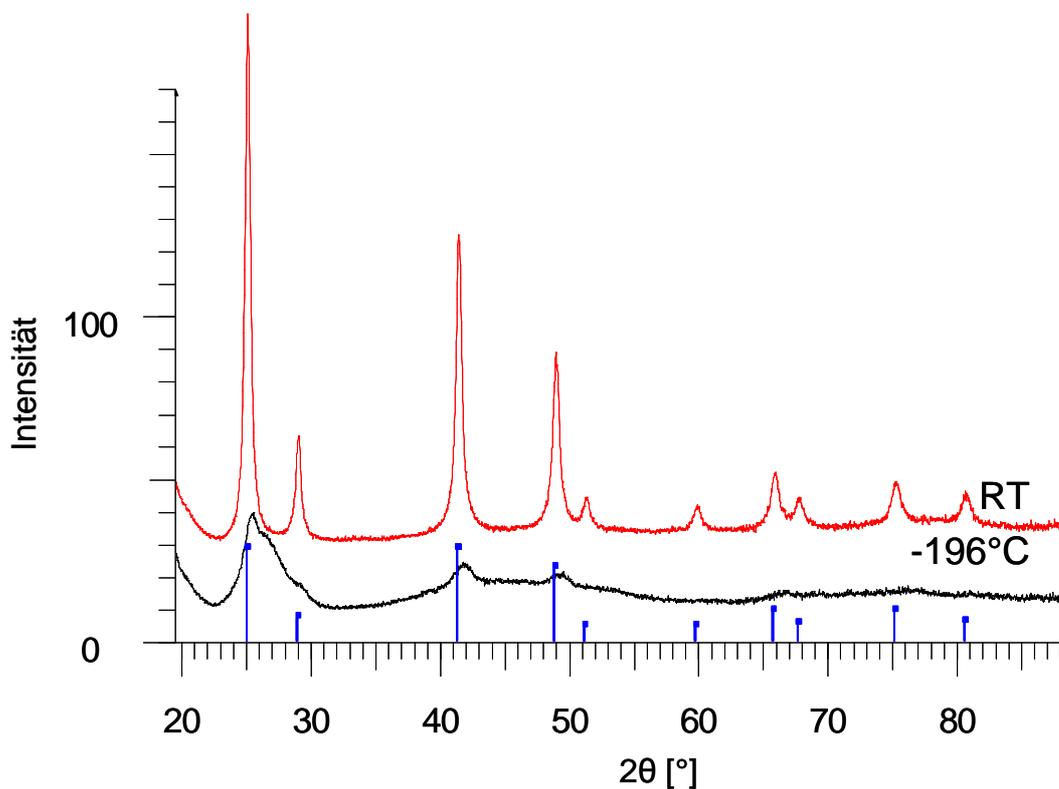


Abbildung 85: Röntgenpulverdiffraktogramme von BaF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -196 °C, Saphirsubstrat,  $6,6 \cdot 10^{-5}$  mbar BaF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C (LN<sub>2</sub>) und 25 °C (RT), Strichdiagramm: BaF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

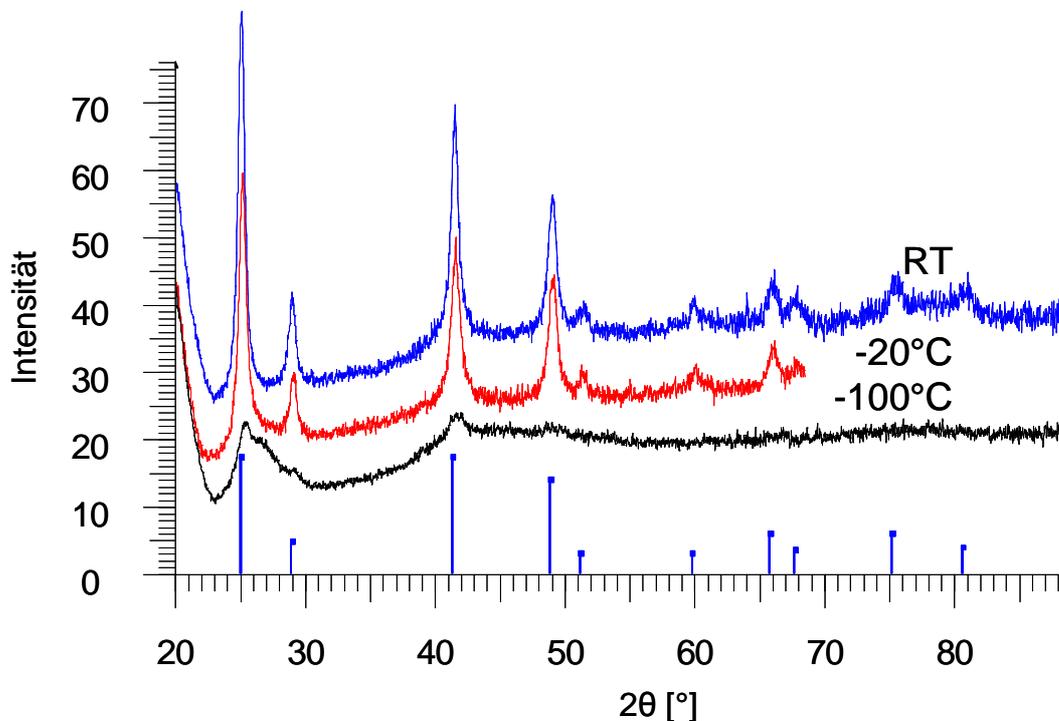
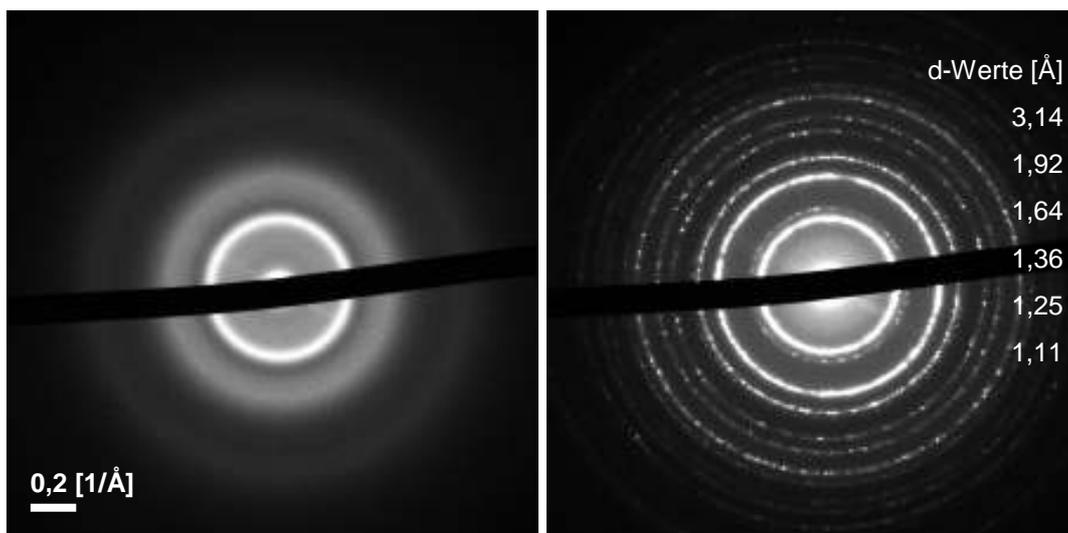


Abbildung 86: Röntgenpulverdiffraktogramme von BaF<sub>2</sub> (abgeschieden bei -100 °C, Saphirsubstrat,  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mbar BaF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -100 °C, -20 °C und 25 °C (RT), Strichdiagramm: BaF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

### 2.2.3.4. Transmissionselektronenmikroskopie an Calciumdifluorid

Mit Hilfe der Elektronenbeugungsaufnahmen anhand Abbildung 87 wurde die Strukturbildung von  $\text{CaF}_2$  bei Temperaturerhöhung nachvollzogen. Die bei  $-140\text{ °C}$  abgeschiedene Schicht ist amorph. Danach folgt die Umwandlung in den Fluorit-Typ (hier bei  $25\text{ °C}$  gemessen). Damit ergibt sich dieselbe Situation, die durch Röntgendiffraktometrie beobachtet wurde. Aus den Elektronenbeugungsdaten werden analog zum Vorgehen bei  $\text{MgF}_2$  (Kapitel VI 2.1.4.5) der Strukturfaktor (Abbildung 88) und die RDF (Abbildung 90) berechnet. Der Vergleich der  $d$ -Werte der Elektronen- und Röntgenbeugungsaufnahmen ergibt eine übereinstimmende Lage der Reflexe. Die  $d$ -Werte, die bei der Elektronenbeugung beobachtet werden (bei 3,14, 1,92, 1,64 und  $1,36\text{ \AA}$  in  $d$ ), entsprechen denen der Reflexe des Fluorit-Typs, wie sie durch die Röntgenmessungen (3,14, 1,93, 1,65 und  $1,36\text{ \AA}$  in  $d$ ; Daten der Probe von Abbildung 78) beobachtet wurden.



amorph bei  $-85\text{ °C}$

Fluorit-Typ bei RT

Abbildung 87: Elektronenbeugungsaufnahmen von  $\text{CaF}_2$  (abgeschieden bei  $-140\text{ °C}$ , mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes TEM-Netz,  $3,0 \cdot 10^{-6}$  mbar  $\text{CaF}_2$ -Dampfdruck), Aufnahmen bei links:  $-85\text{ °C}$ , rechts:  $25\text{ °C}$  (RT) mit  $d$ -Werten der Beugungsringe.

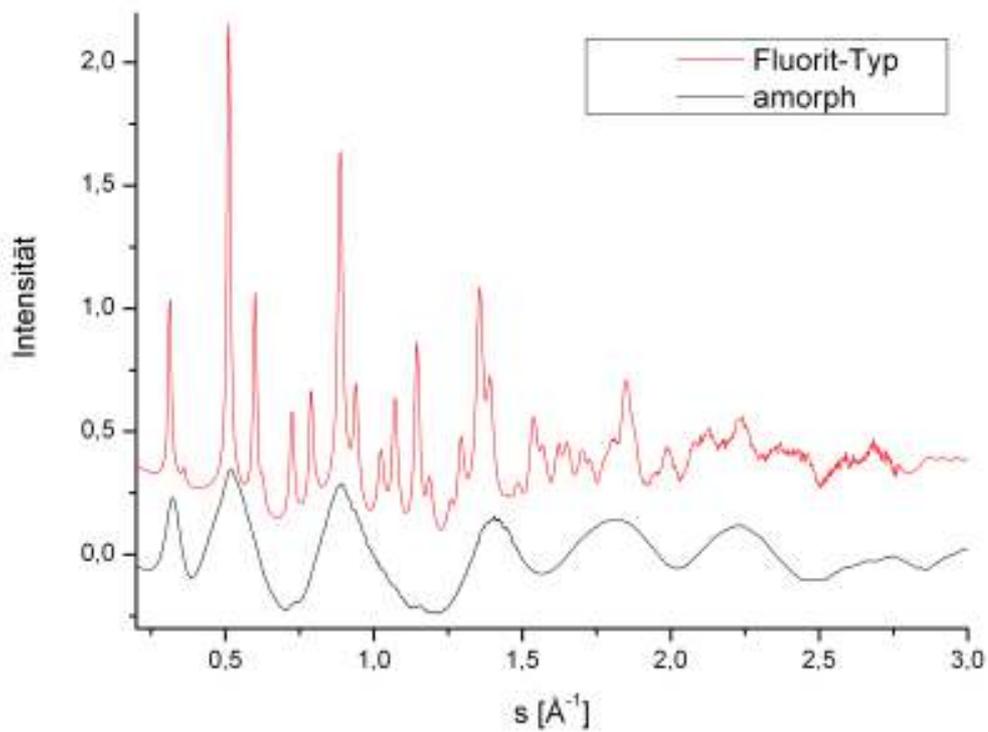


Abbildung 88: Strukturfaktor von  $\text{CaF}_2$  berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 87.

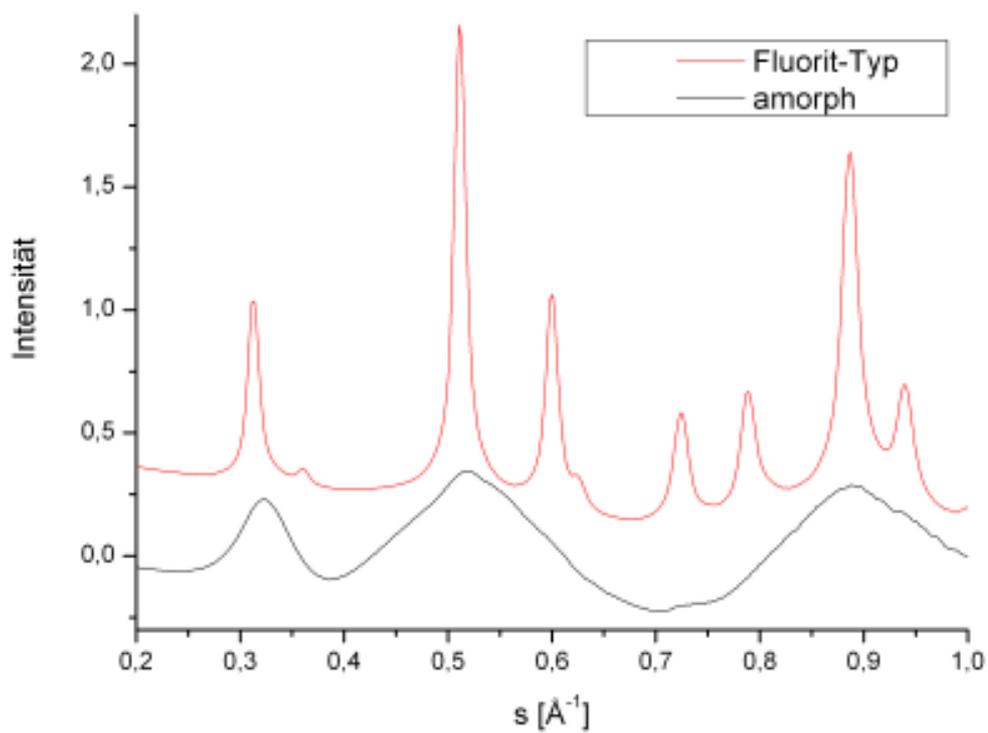


Abbildung 89: Strukturfaktor von  $\text{CaF}_2$  berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 87, Ausschnitt für  $0,2 < s$  [ $\text{\AA}^{-1}$ ]  $< 1$ .

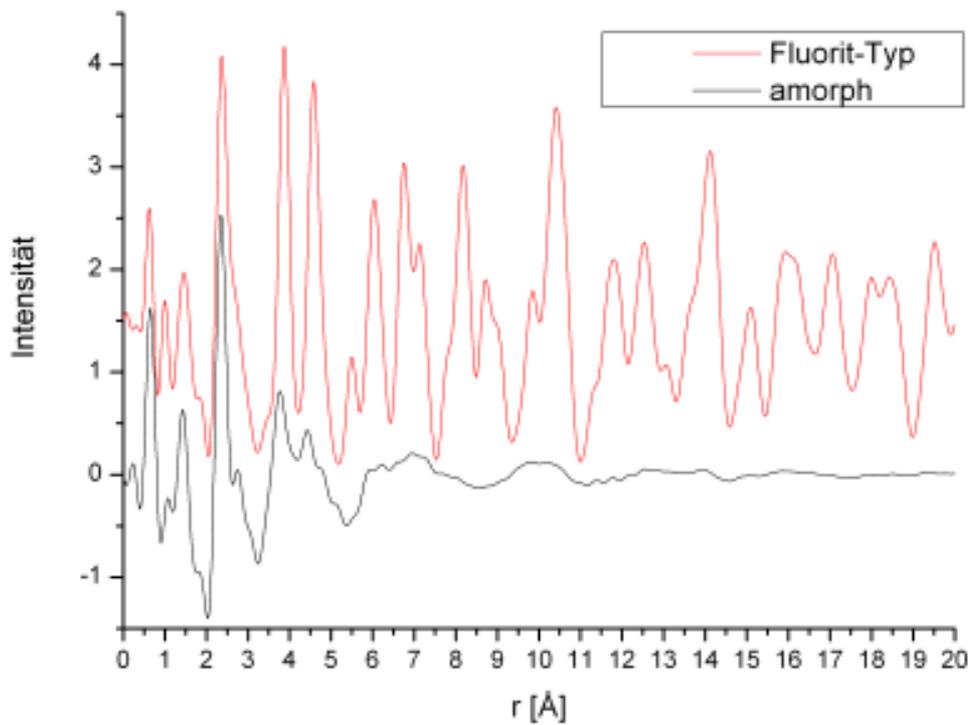


Abbildung 90: RDF von CaF<sub>2</sub>, berechnet aus dem Strukturfaktor in Abbildung 88.

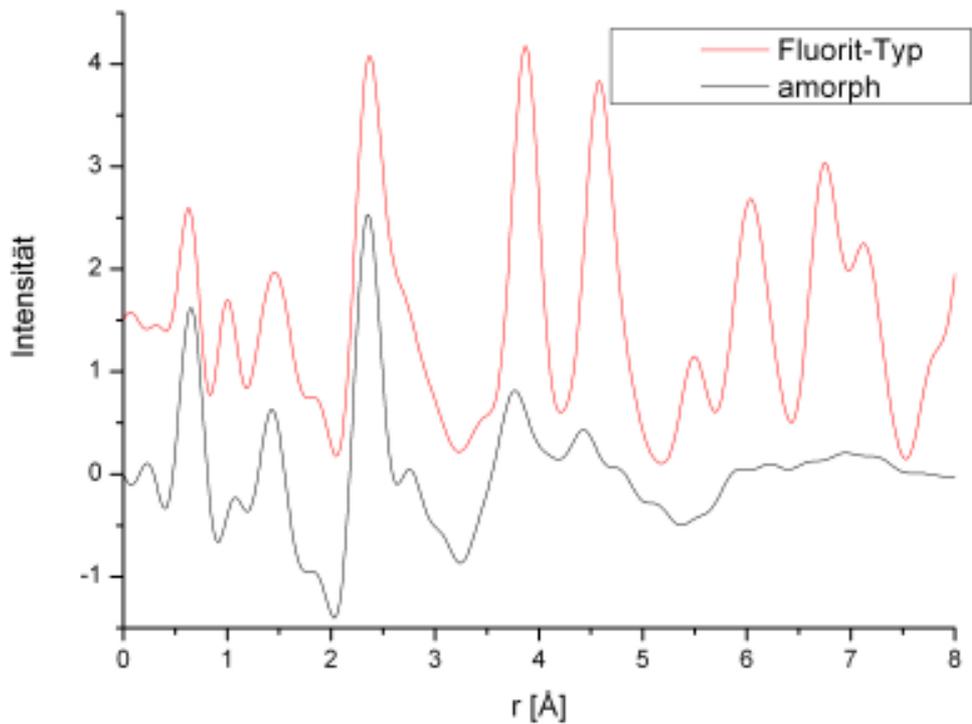


Abbildung 91: RDF von CaF<sub>2</sub>, berechnet aus dem Strukturfaktor in Abbildung 88, Ausschnitt für  $0 < r [\text{Å}] < 8$ .

Aus der RDF können die atomaren Abstände im Bereich der Nahordnung, auch im amorphen Zustand, extrahiert werden. In Abbildung 90 ist jeweils die RDF des amorphen und des kristallinen Zustandes von  $\text{CaF}_2$ -Proben dargestellt. Im kristallisierten Material stimmen die Atomabstände sehr gut mit den erwarteten des  $\text{CaF}_2$  (Fluorit-Typ) überein [92]. In Abbildung 92 ist die Struktur des  $\text{CaF}_2$  im Fluorit-Typ als Einheitszelle mit eingezeichnetem  $\text{FCa}_4$ -Tetraeder dargestellt. Damit können die im amorphen  $\text{CaF}_2$  auftretenden vier ausgeprägten Maxima bei 2,4, 2,6, 3,7 und 4,4 Å zugeordnet werden. Die ersten beiden Abstände (2,4 und 2,6 Å) stimmen bereits gut mit dem Abstand im kristallisierten  $\text{CaF}_2$  überein (2,36 und 2,7 Å). 2,4 Å stellt den Ca-F-Abstand in einem  $\text{FCa}_4$ -Tetraeder dar. 2,7 Å beträgt der Abstand von zwei Fluorionen in benachbarten kantenverknüpften Tetraedern. Die beiden letzten zugeordneten Abstände des amorphen Zustands (3,7 und 4,4 Å) weichen stärker von den Werten im kristallinen  $\text{CaF}_2$  ab (3,85 und 4,53 Å). Im kristallinen  $\text{CaF}_2$  betragen die ersten Abstände von Ca-Ca und die zweiten von F-F 3,85 Å. Der erste Ca-Ca-Abstand ist als Kantenlänge der  $\text{FCa}_4$ -Tetraeder und Flächendiagonale der Einheitszelle zu identifizieren. Der zweite F-F-Abstand liegt zwischen den zentralen Fluoriatomen der in Flächendiagonalenrichtung eckenverknüpften Tetraeder. Dies bedeutet, dass im amorphen Zustand  $\text{FCa}_4$ -Tetraeder vorliegen, die allerdings keine langreichweitige Ordnung aufweisen.

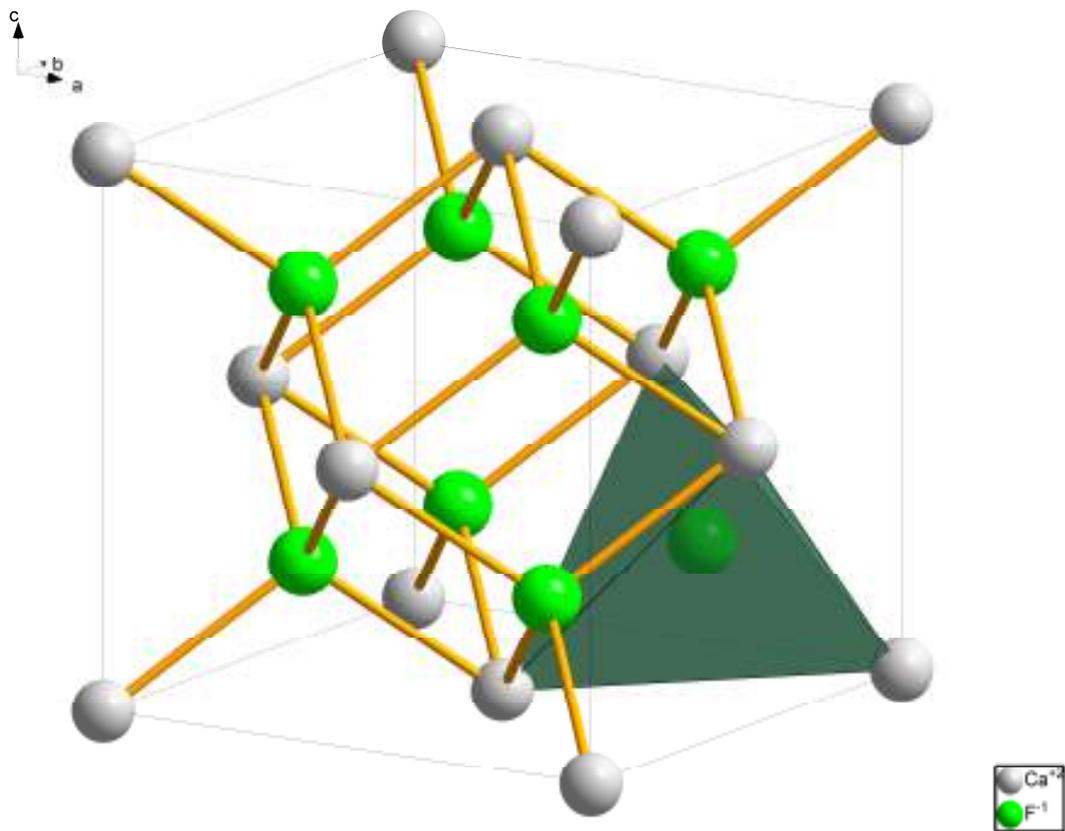
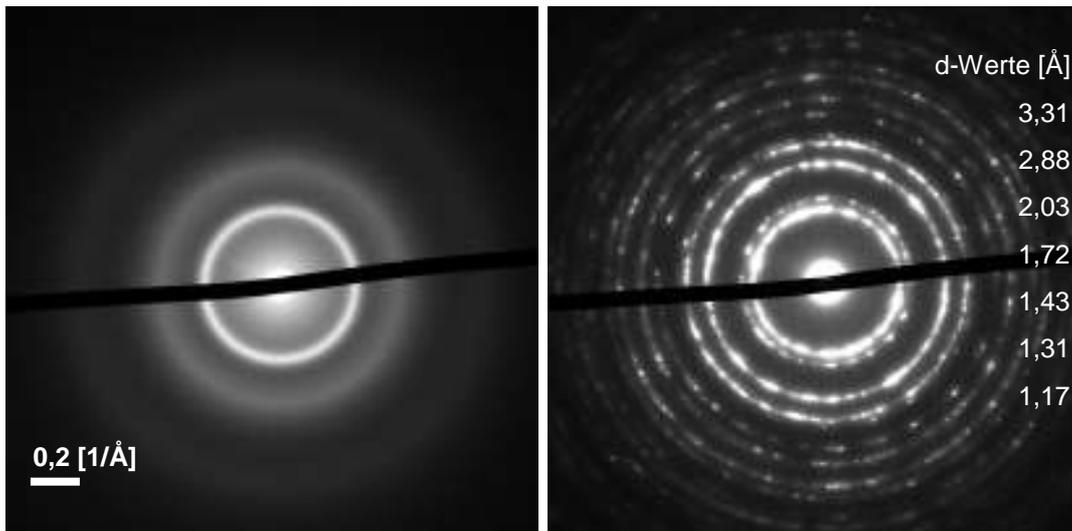


Abbildung 92: Einheitszelle von  $\text{CaF}_2$  mit eingezeichnetem  $\text{FCa}_4$ -Tetraeder.

#### 2.2.3.5. Transmissionselektronenmikroskopie an Strontiumdifluorid

Die Strukturbildung von  $\text{SrF}_2$  wurde analog zu  $\text{CaF}_2$  nachvollzogen (Abbildung 93). Die abgeschiedene, amorphe Schicht wandelt sich in den Fluorit-Typ (hier bei 25 °C gemessen) um. Der Strukturfaktor (Abbildung 94) und die RDF (Abbildung 96) wurden aus den Elektronenbeugungsdaten berechnet. Hierbei stimmen die  $d$ -Werte der Elektronen- und Röntgenbeugungsaufnahmen überein. Die  $d$ -Werte, die bei der Elektronenbeugung beobachtet werden (bei 3,31, 2,88, 2,03 und 1,72 Å in  $d$ ), entsprechen denen der Reflexe des Fluorit-Typs, die durch Röntgenmessungen (3,32, 2,89, 2,04 und 1,69 Å in  $d$ ; Daten der Probe von Abbildung 79) bestimmt wurden.



amorph bei -80 °C

Fluorit-Typ bei RT

Abbildung 93: Elektronenbeugungsaufnahmen von  $\text{SrF}_2$  (abgeschieden bei  $-140\text{ °C}$ , mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes TEM-Netz,  $4,2 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{SrF}_2$ -Dampfdruck), Aufnahmen bei links:  $-65\text{ °C}$ , Mitte:  $-4\text{ °C}$ , rechts:  $25\text{ °C}$  (RT) mit d-Werten der Beugungsringe.

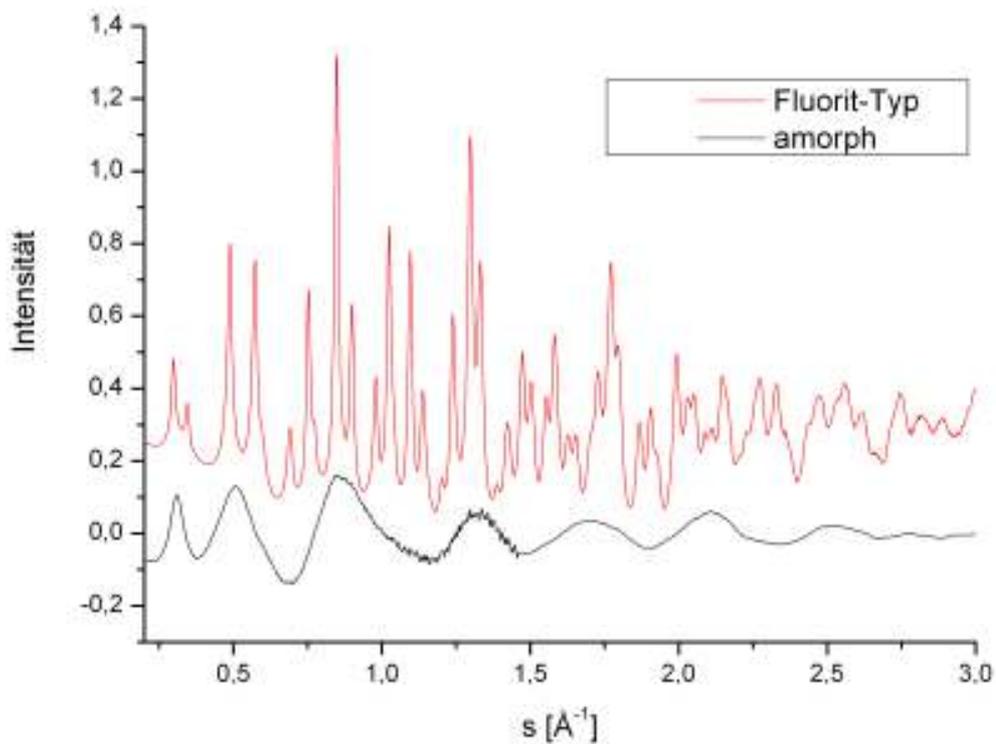


Abbildung 94: Strukturfaktor von  $\text{SrF}_2$  berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 93.

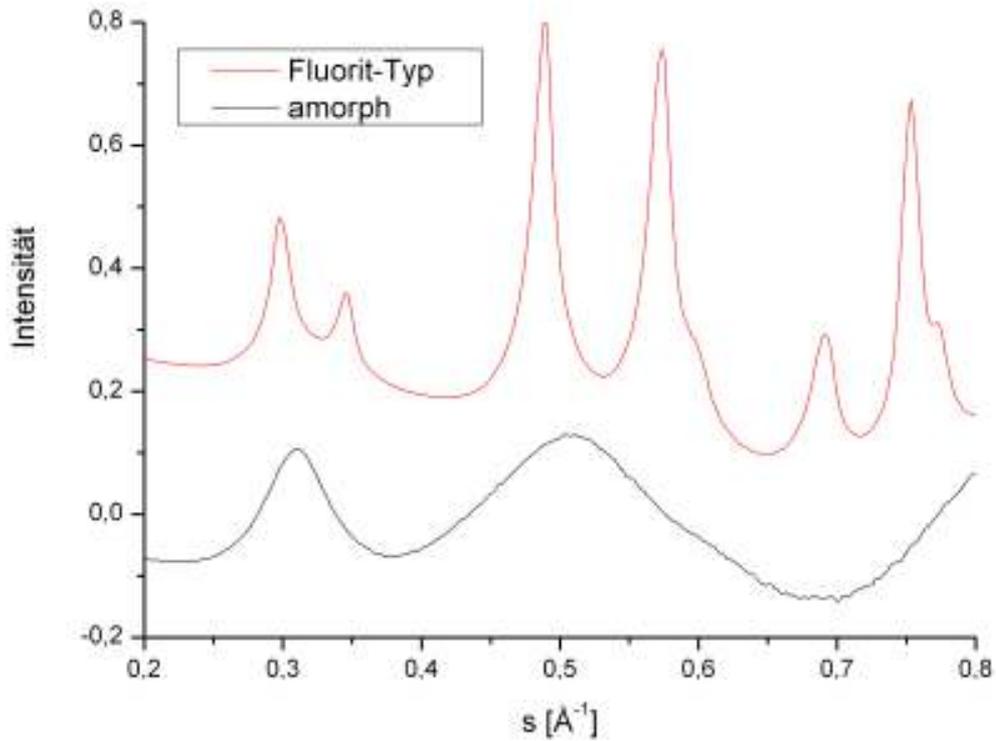


Abbildung 95: Strukturfaktor von  $\text{SrF}_2$  berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 93, Ausschnitt für  $0,2 < s [\text{\AA}^{-1}] < 0,8$ .

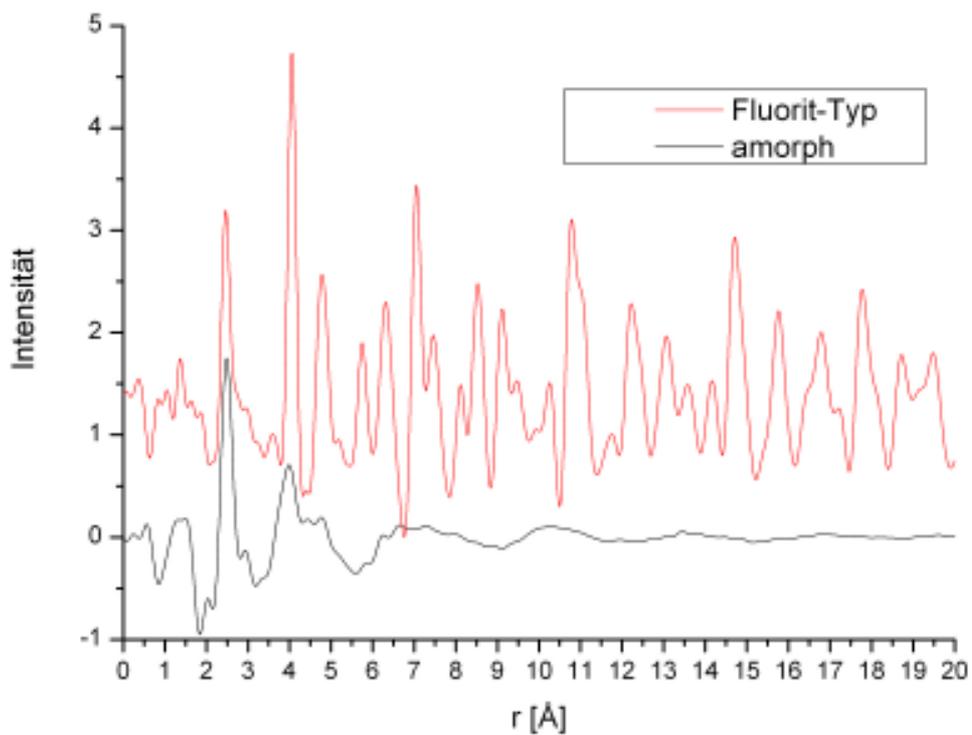


Abbildung 96: RDF von  $\text{SrF}_2$ , berechnet aus dem Strukturfaktor in Abbildung 94.

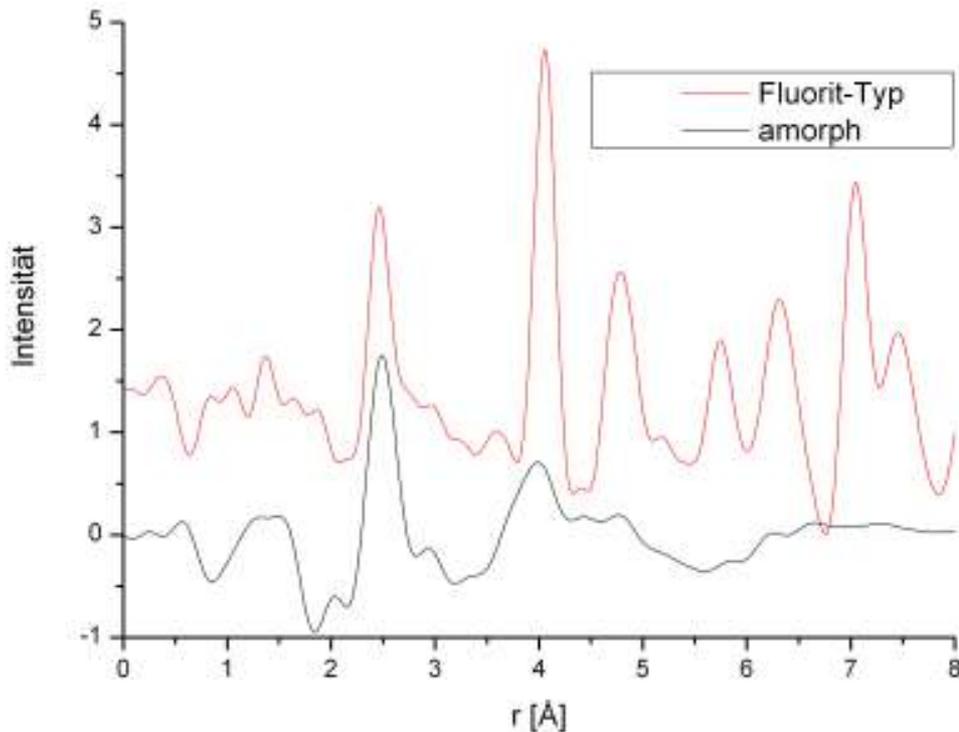


Abbildung 97: RDF von  $\text{SrF}_2$ , berechnet aus dem Strukturfaktor in Abbildung 94, Ausschnitt für  $0 < r [\text{Å}] < 8$ .

In Abbildung 96 ist jeweils die RDF des amorphen und des kristallinen Zustandes von  $\text{SrF}_2$ -Proben dargestellt, womit die atomaren Abstände bestimmt werden. Im kristallisierten Material stimmen die Atomabstände sehr gut mit den erwarteten des  $\text{SrF}_2$  (Fluorit-Typ) überein [95]. Analog zu  $\text{CaF}_2$  (Kapitel VI2.2.3.4) können die im amorphen  $\text{SrF}_2$  auftretenden vier ausgeprägten Maxima bei 2,5, 2,9, 4,1 und 4,8 Å zugeordnet werden. Hierbei stimmen die Positionen aller vier Maxima gut mit denen im kristallinen Zustand (2,51, 2,90, 4,10, 4,81 Å) überein. Allerdings ist die Intensität der beiden letzteren Maxima wesentlich geringer als im kristallisierten Zustand. In der amorphen Probe liegen  $\text{FSr}_4$ -Tetraeder vor, die keine langreichweitige Ordnung aufweisen.

### 2.2.3.6. Transmissionselektronenmikroskopie an Bariumdifluorid

Für  $\text{BaF}_2$  ergaben die Elektronenbeugungsaufnahmen (siehe Abbildung 98) ebenfalls den Übergang vom amorphen Zustand zum Fluorit-Typ (hier bei 25 °C gemessen)

analog zu den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie. Die  $d$ -Werte der Elektronenbeugung (bei 3,60, 3,10, 2,19, 1,86, 1,55, 1,42 und 1,26 Å in  $d$ ) stimmen mit denen der Röntgenmessungen (3,59, 3,09, 2,19, 1,87, 1,55, 1,42 und 1,27 Å in  $d$ ; Daten der Probe von Abbildung 83) überein. Der Strukturfaktor (Abbildung 99) und die RDF (Abbildung 101) wurden aus den Elektronenbeugungsdaten berechnet.

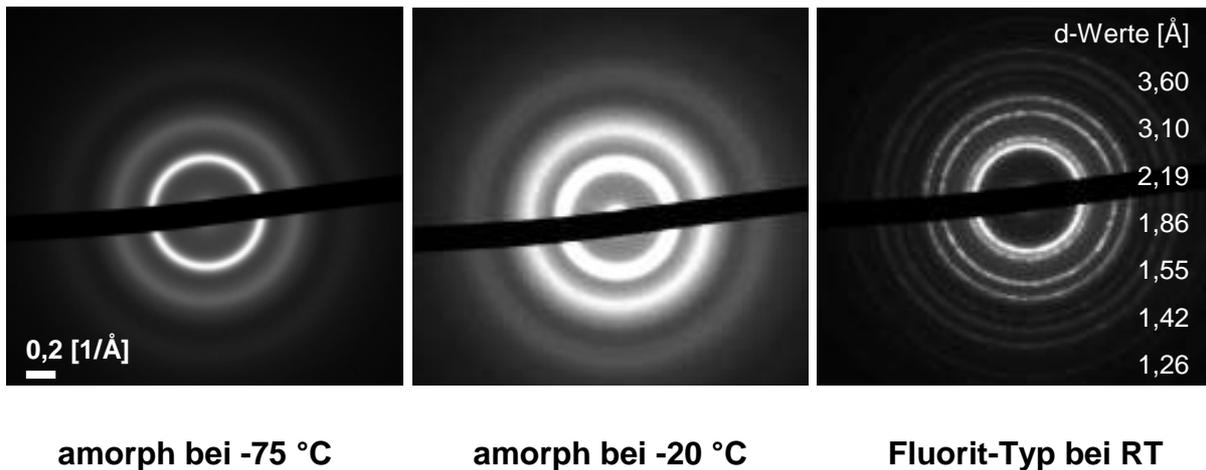


Abbildung 98: Elektronenbeugungsaufnahmen von  $\text{BaF}_2$  (abgeschieden bei  $-140^\circ\text{C}$ , mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes TEM-Netz,  $2,0 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{BaF}_2$ -Dampfdruck), Aufnahmen bei links:  $-75^\circ\text{C}$ , Mitte:  $-20^\circ\text{C}$ , rechts:  $25^\circ\text{C}$  (RT) mit  $d$ -Werten der Beugungsringe.

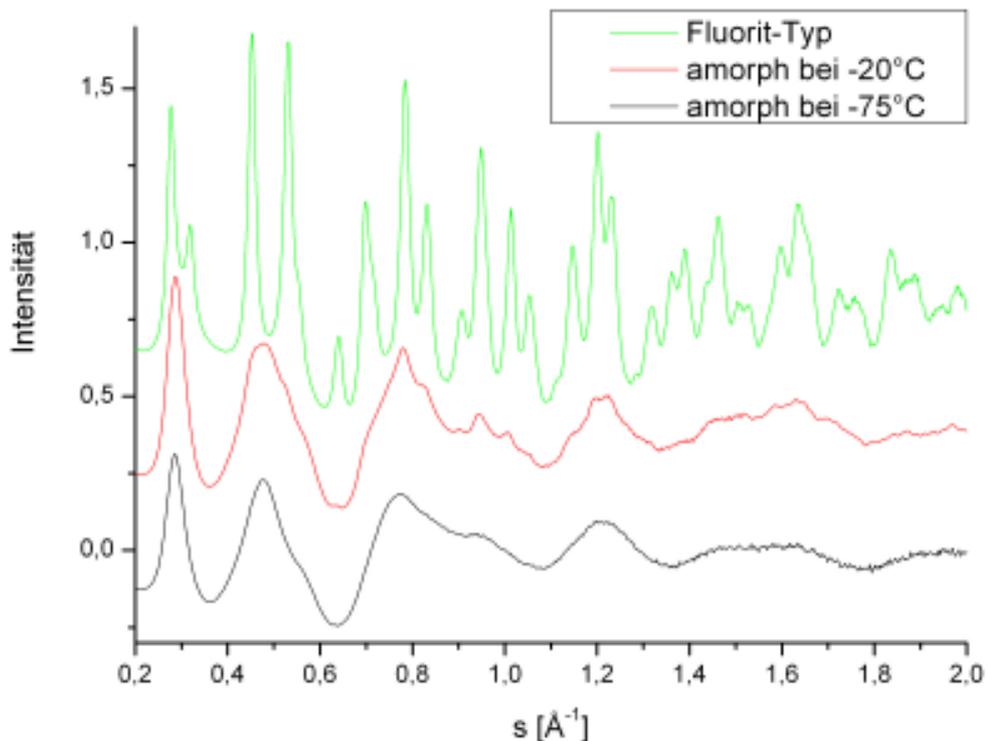


Abbildung 99: Strukturfaktor von  $\text{BaF}_2$  berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 98.

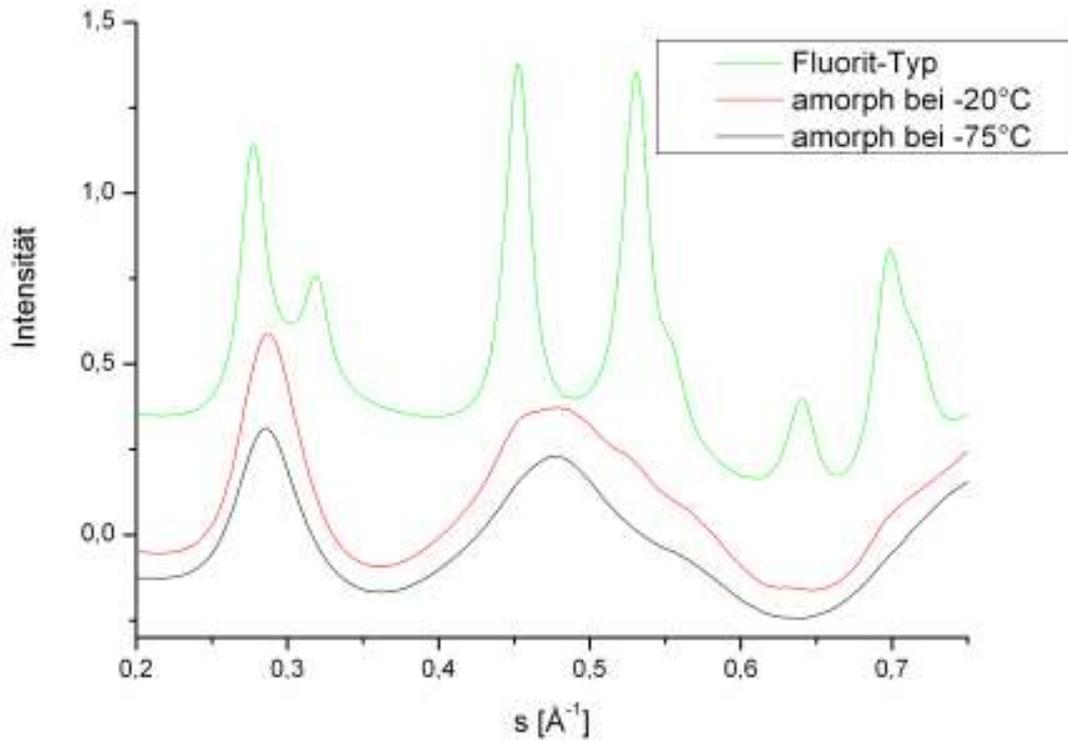


Abbildung 100: Strukturfaktor von BaF<sub>2</sub> berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 98, Ausschnitt für  $0,2 < s [\text{\AA}^{-1}] < 0,8$ .

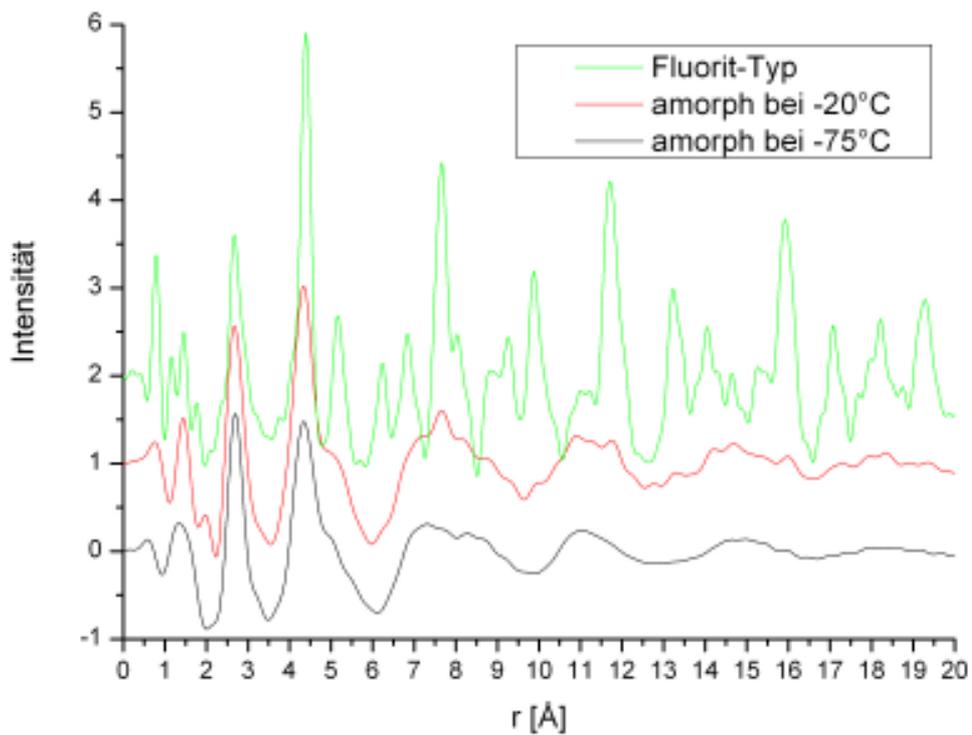
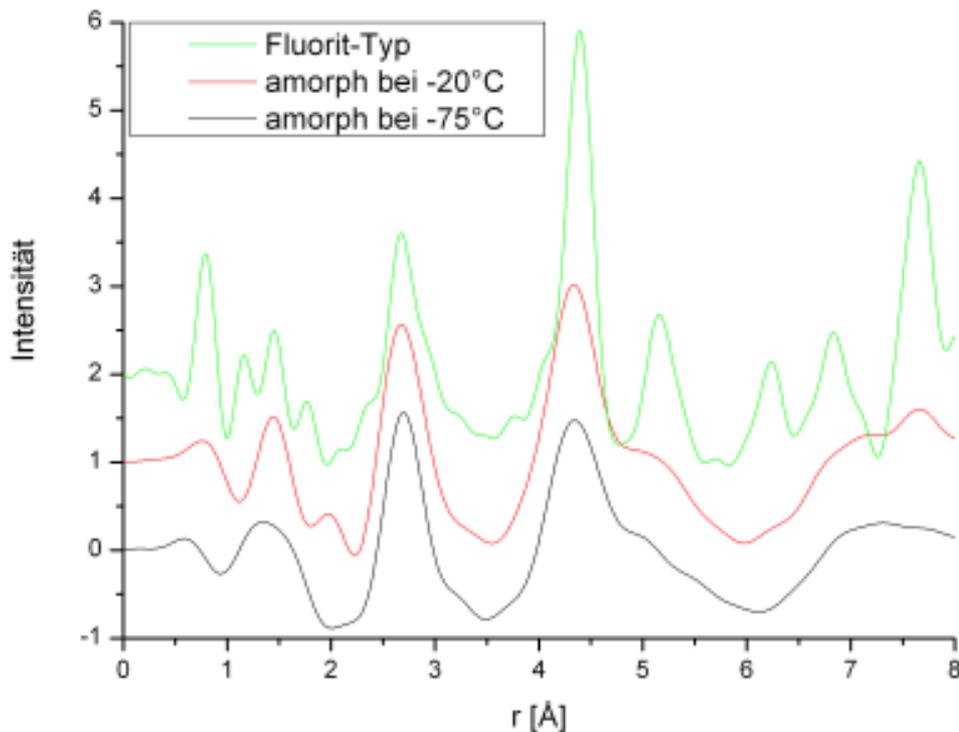


Abbildung 101: RDF von BaF<sub>2</sub>, berechnet aus dem Strukturfaktor aus Abbildung 99.



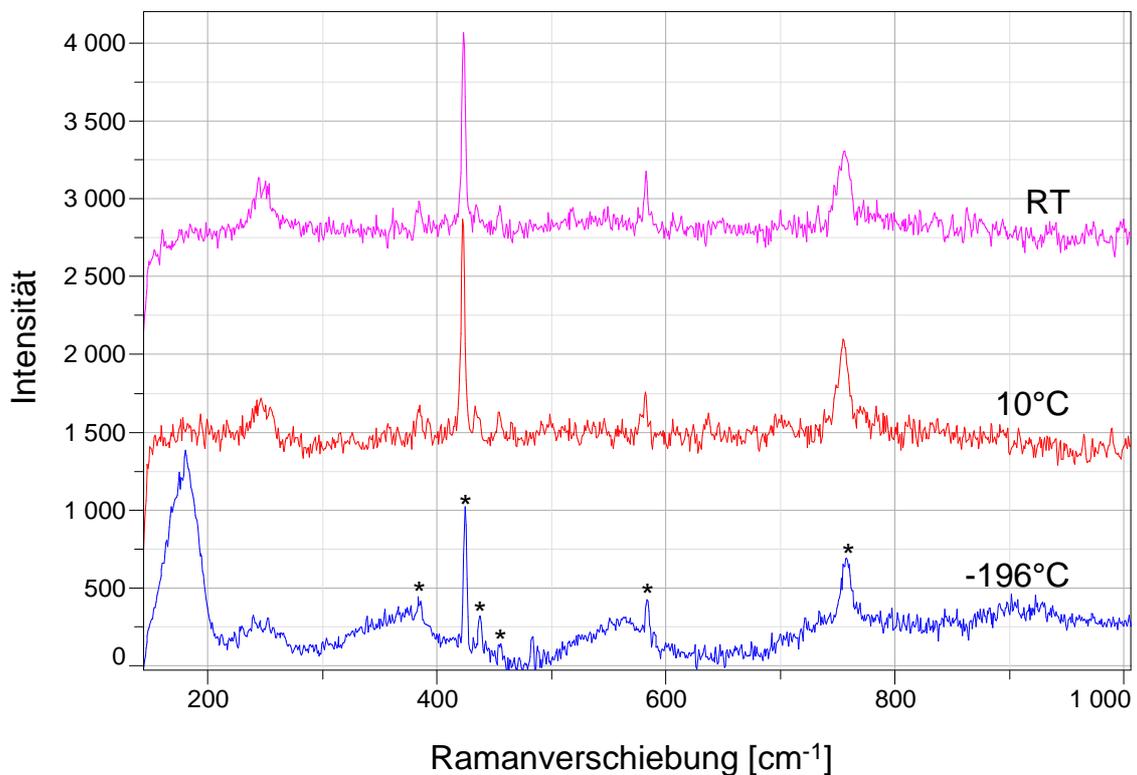
**Abbildung 102: RDF von  $\text{BaF}_2$ , berechnet aus dem Strukturfaktor aus Abbildung 99, Ausschnitt für  $0 < r [\text{Å}] < 8$ .**

In der kristallisierten Probe stimmen die Atomabstände (Abbildung 102) sehr gut mit den erwarteten Werten des  $\text{BaF}_2$  (Fluorit-Typ) überein [97]. Die zwei im amorphen  $\text{BaF}_2$  ausgeprägten Maxima bei 2,7 und 4,4 Å und die auftretenden Schultern bei 3,1 und 5,1 Å können analog zu  $\text{CaF}_2$  (Kapitel VI2.2.3.4) und  $\text{SrF}_2$  (VI2.2.3.5) zugeordnet werden. Die Positionen aller vier Maxima stimmen gut mit denen im kristallinen Zustand (2,68, 3,10, 4,38, 5,14 Å) überein, wobei die Intensität der beiden letzteren Maxima wesentlich geringer ist als im kristallisierten Zustand. Dies bedeutet, dass die amorphe Probe aus  $\text{FBa}_4$ -Tetraedern aufgebaut ist, die allerdings keine langreichweitige Ordnung aufweisen.

### 2.2.3.7. Ramanspektroskopie an Bariumdifluorid

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen wurden an  $\text{BaF}_2$ -Schichten, die vorher mittels XRPD untersucht wurden, durchgeführt. Es erwies sich als ähnlich schwierig, eine ausreichende Signalintensität aus den Proben zu erhalten wie bei den Messungen an  $\text{MgF}_2$  (vgl. Kapitel VI2.1.4.6). Ebenso wie  $\text{MgF}_2$  zeigt  $\text{BaF}_2$  nur ein geringes Absorptionsvermögen [100]. Die Messungen des amorphen  $\text{BaF}_2$  ergaben neben

den Banden des Saphirs (\* in Abbildung 103) zusätzliche Banden bei  $180\text{ cm}^{-1}$ , sowie weitere sehr breite Maxima bei ca.  $240$ ,  $350$  und  $550\text{ cm}^{-1}$ . Wird die Probe aufgeheizt und kristallisiert, verschwinden die zusätzlichen Maxima bis auf eine Bande bei  $246\text{ cm}^{-1}$ . Diese Ramanbande entspricht dem aus der Literatur bekannten Wert von  $238\text{ cm}^{-1}$  für die  $F_{2g}$ -Schwingung im Fluorit-Typ [101]. Zum weiteren Verständnis sind theoretische Berechnungen von Strukturen und Ramanspektren von  $\text{BaF}_2$ -Einheiten und möglichen Modifikationen analog zu den Untersuchungen an  $\text{MgF}_2$  (Kapitel VI.2.1.4.6) nötig.

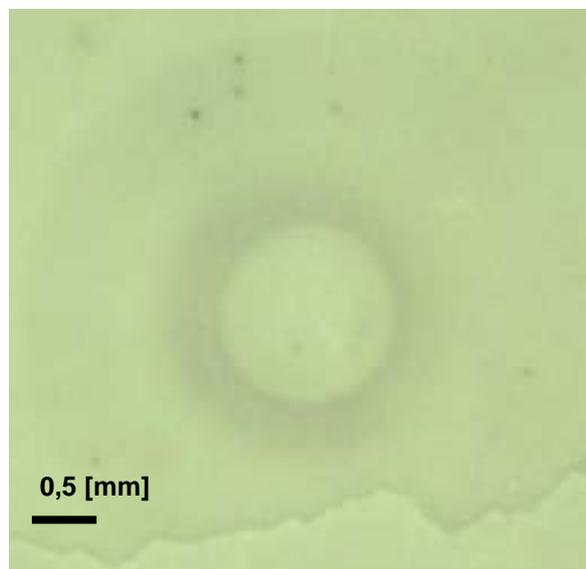


**Abbildung 103: Ramanspektren von  $\text{BaF}_2$  (abgeschieden bei  $-100\text{ °C}$ , Saphirsubstrat (\*),  $6,6 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{BaF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei  $-196\text{ °C}$ ,  $10\text{ °C}$  und  $25\text{ °C}$  (RT).**

### 2.2.3.8. Abscheidungen mittels Laserablation

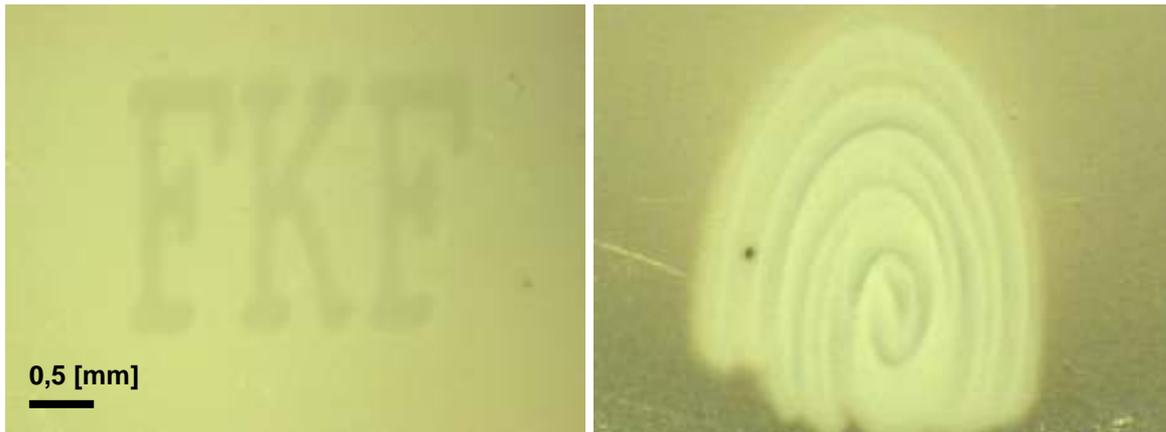
Die Versuche, das gepresste Pulver durch Laserablation über die Gasphase auf ein gekühltes Substrat zu überführen, blieben erfolglos. Bei der maximalen Laserleistung von  $800\text{ mW}$  (Wellenlänge  $516\text{ nm}$ ), einer Rastergeschwindigkeit des Laserstrahls auf der Probe von  $1\text{ mm/s}$  und einer Targetdrehzahl von  $13,5$  Umdrehungen pro Minute konnte optisch und röntgenographisch kein Probenmaterial auf dem Substrat

detektiert werden. Bei  $\text{CaF}_2$  konnte lediglich eine farbliche Veränderung auf dem Target beobachtet werden. In Abbildung 104 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des  $\text{CaF}_2$ -Targets gezeigt. Hier ist eine ringförmige dunkle Verfärbung erkennbar, was auf die Generation von Farbzentren (Defekte im Halogenid) schließen lässt. Die Form und Intensität der Verfärbung ergibt sich aus der Laserstrahlführung auf dem sich drehenden Target. Der Laserstrahl wurde auf einer horizontalen Linie auf dem Target geführt, so dass nach Außen hin aufgrund der höheren Umfangsgeschwindigkeit ein geringerer Energieeintrag und somit eine weniger intensive Verfärbung auftrat. Die helle Kreisfläche in der Mitte des Targets wurde vom Laser nicht getroffen. Eine Abtragung von  $\text{CaF}_2$  ist nicht erkennbar.



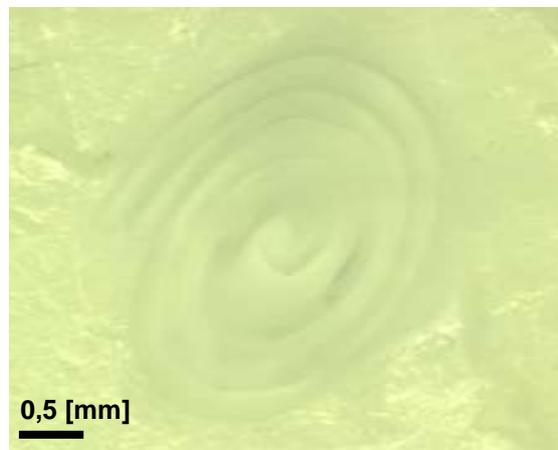
**Abbildung 104: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des  $\text{CaF}_2$ -Targets.**

Die Versuche,  $\text{SrF}_2$  durch Laserablation zu verdampfen, führten zwar zu einer sehr geringen Abtragung auf dem Lasertarget. Aber auf dem gekühlten Substrat konnte optisch und röntgenographisch kein Probenmaterial detektiert werden. Die abgetragene Menge war zu gering, so dass auf dem zu bedampfenden Substrat keine Probe messbar war. Eine optische Veränderung auf dem Target konnte analog zu  $\text{CaF}_2$  beobachtet werden. In Abbildung 105 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des  $\text{SrF}_2$ -Targets gezeigt. Hier ist eine dunkle Verfärbung durch die Führung des Lasers als Schriftzug „FKF“ erkennbar. Die Abtragung, die durch einen spiralförmig geführten Laserstrahl erreicht wurde, ist auf dem rechten Bild erkennbar.



**Abbildung 105:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des  $\text{SrF}_2$ -Targets nach Bestrahlung mit dem Laser, links: Schriftzug „FKF“, rechts: Abtragung durch spiralförmig geführten Laserstrahl.

Die Versuche,  $\text{BaF}_2$  durch Laserablation zu verdampfen, führten zwar auch zu einer sehr geringen Abtragung auf dem Lasertarget. Aber auf dem gekühlten Substrat konnte ebenso kein Probenmaterial detektiert werden. In Abbildung 106 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des  $\text{BaF}_2$ -Targets gezeigt. Hier ist die Abtragung durch den spiralförmig geführten Laserstrahl erkennbar.



**Abbildung 106:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des  $\text{BaF}_2$ -Targets nach Bestrahlung mit dem Laser, Abtragung durch spiralförmig geführten Laserstrahl.

#### 2.2.4 Diskussion

Calciumdifluorid kann durch eine entsprechende Wahl der Abscheideparameter amorph erhalten werden. Bei Abscheidungen unter Kühlung mit flüssigem Helium oder durch Verringerung des Dampfdruckes auf  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mbar bei Substrattempera-

turen unter  $-150\text{ °C}$  ist dies möglich. Bei Aufheizen der Probe kristallisiert sie bei  $0\text{ °C}$  im stabilen Fluorit-Typ, und bei weiterer Temperaturerhöhung bis  $250\text{ °C}$  treten keine Phasenübergänge auf. Das untersuchte Parameterfeld für die Abscheidungen auf Saphir (Charakterisierung durch XRPD) mit den jeweils erhaltenen Phasen ist in Abbildung 107 dargestellt. Im amorphen Zustand liegen  $\text{FCa}_4$ -Tetraeder vor, die Ca-F-Abstände aufweisen, die gut mit denen der kristallinen Phase übereinstimmen. Die Anordnung der Tetraeder weicht aber bereits ab dem nächsten Nachbarn deutlich vom späteren kristallinen Zustand ab, und eine weiter reichende Ordnung liegt nicht vor. Beim Aufheizen kristallisiert amorphes  $\text{CaF}_2$  direkt, d.h. ohne erkennbaren Zwischenzustand, im stabilen Fluorit-Typ. Damit besteht ein Unterschied in der Strukturbildung von  $\text{CaF}_2$  zu der von  $\text{MgF}_2$ , bei der die kontinuierliche Erhöhung der Ordnung (Unordnungs-Ordnungs-Übergang) (Kapitel VI2.1.5) beobachtet wurde. Hier wandelt sich  $\text{CaF}_2$  direkt ab Erreichen der Schwellentemperatur von  $0\text{ °C}$  in die stabile Fluoritstruktur um.

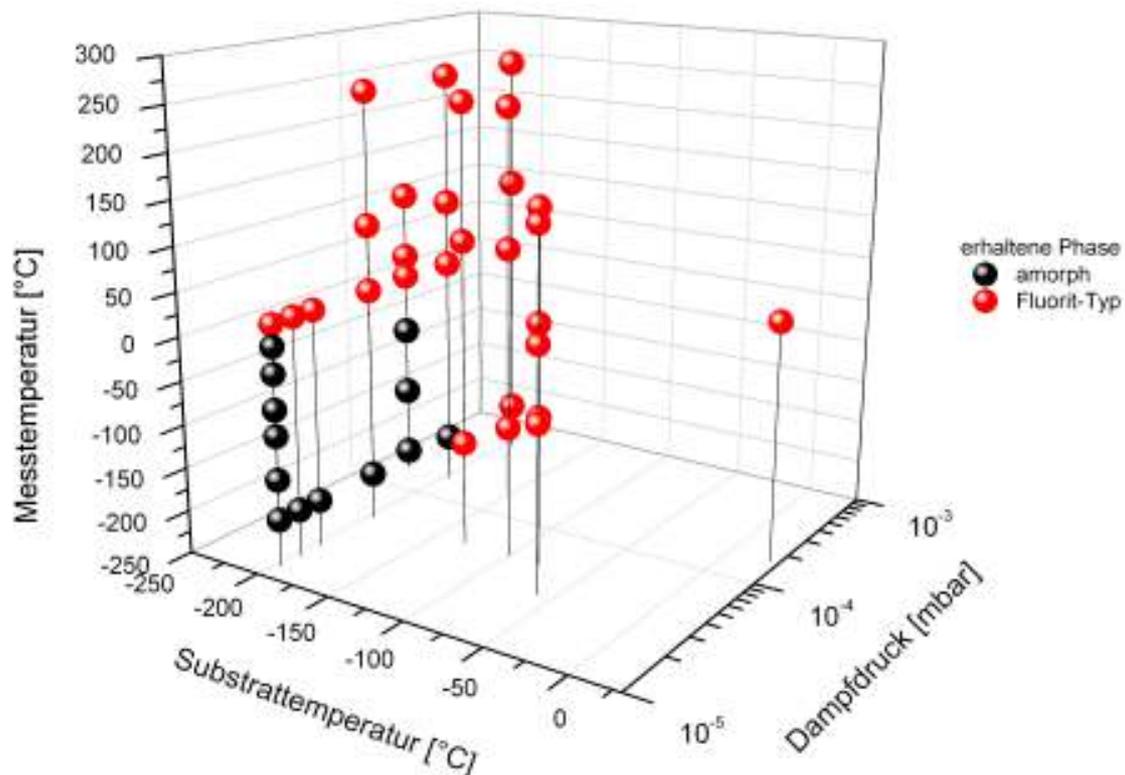
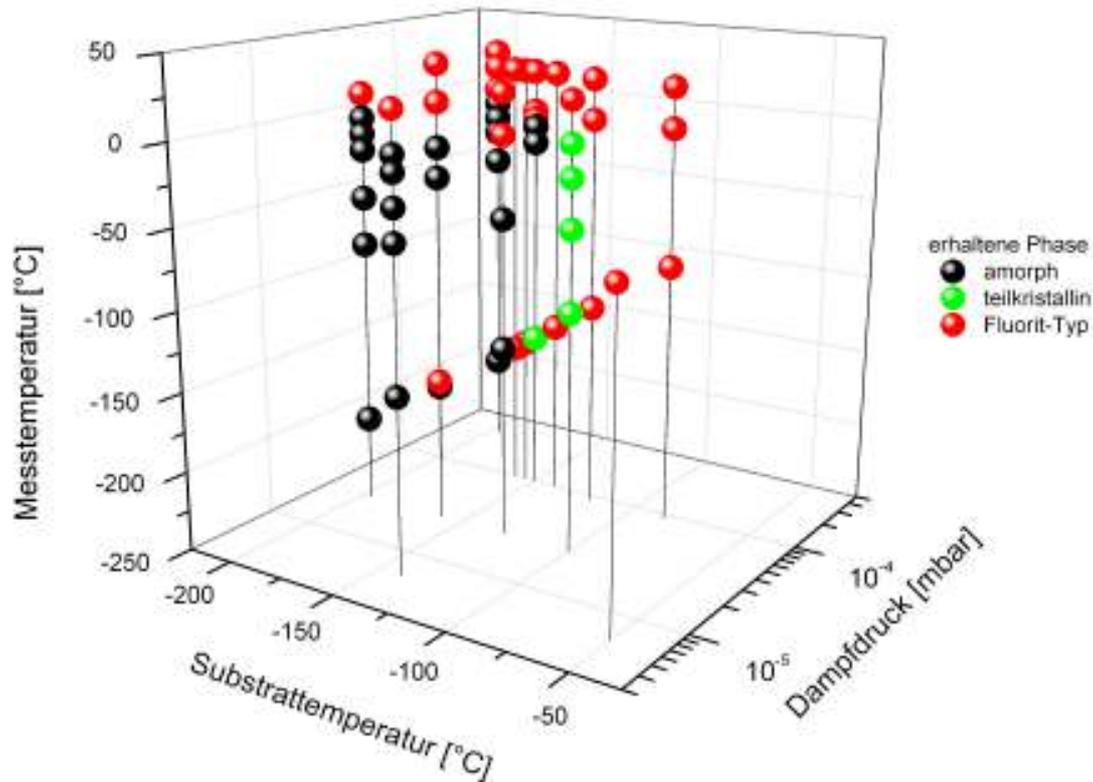


Abbildung 107: Erhaltene Phasen von  $\text{CaF}_2$  als Funktion der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung und der Messtemperatur, auf Saphirsubstraten abgeschieden; farbliche Darstellung: amorphes  $\text{CaF}_2$  (schwarz), Fluorit-Typ (rot); schwarze Linien beziehen sich auf einzelne Experimente.

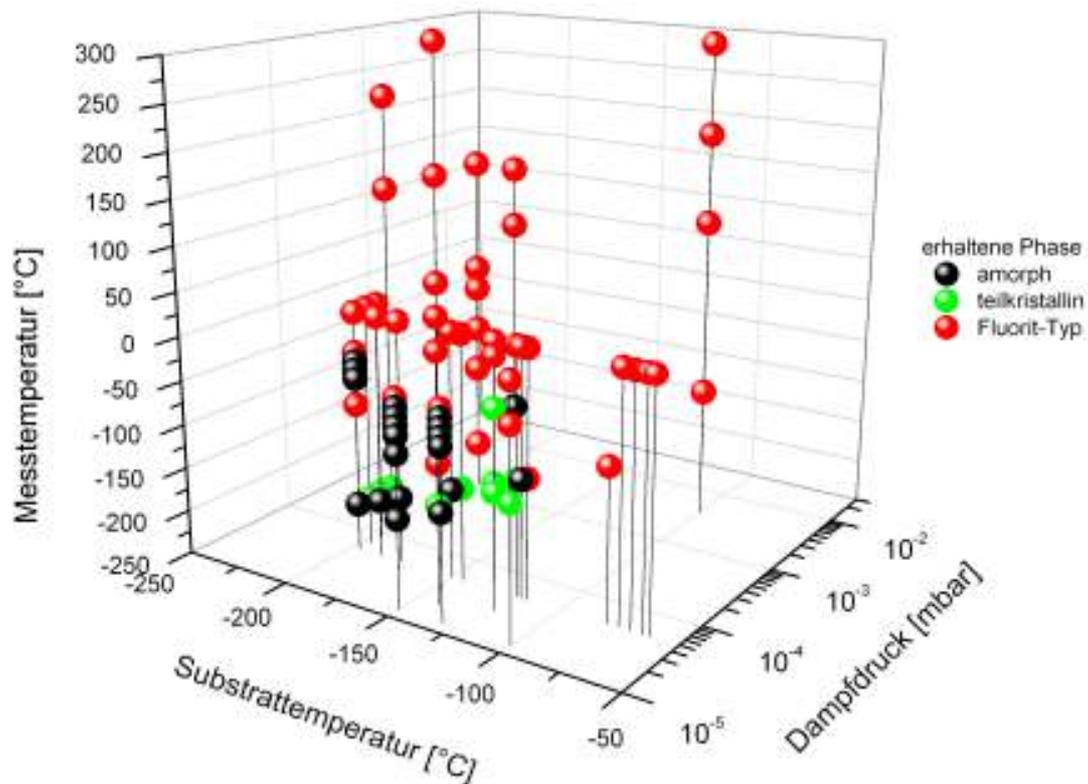
Für Strontiumdifluorid ergibt sich eine ähnliche Situation. Bei Abscheidungen mit einer Substrattemperatur von  $-196\text{ °C}$  oder mit entsprechend geringem Dampfdruck bei Substrattemperaturen unterhalb von  $-100\text{ °C}$  ist es möglich, amorphe Proben herzustellen. Die Kristallisation im stabilen Fluorit-Typ beim Aufheizen der amorphen Probe tritt bei  $15\text{ °C}$  ein und bis  $250\text{ °C}$  treten keine weiteren Phasenübergänge auf. In Abbildung 108 ist das untersuchte Parameterfeld für die Abscheidungen auf Saphir mit den jeweils erhaltenen Phasen (mit XRPD charakterisiert) dargestellt. Die Analyse der RDF der amorphen und der kristallinen Phase ergibt  $\text{FSr}_4$ -Tetraeder im amorphen Zustand ohne weiter reichende Ordnung. Der sich bei den Röntgenpulveruntersuchungen andeutende breite zusätzliche Reflex zwischen den Reflexen des  $\text{SrF}_2$  in Fluoritstruktur bei  $26,6$  und  $30,8^\circ$  in  $2\theta$  könnte ein Hinweis auf einen Zwischenzustand sein. Dies würde bedeuten, dass neben der Fluorit-Phase ein weiteres Polymorph existiert. Proben dieser Art sind in Abbildung 108 als „teilkristallin“ dargestellt. Eine mögliche Interpretation hierfür kann mit den berechneten Strukturtypen vorangegangener Arbeiten [96] erfolgen. Die dort für  $\text{SrF}_2$  beschriebene orthorhombische  $\text{PbCl}_2$ -Struktur würde intensitätsstarke Reflexe zwischen  $28$  und  $29^\circ$  in  $2\theta$  aufweisen. Somit kann der zusätzliche Reflex ein Hinweis darauf sein, dass  $\text{SrF}_2$  bei diesen Proben zweiphasig im Fluorit- und  $\text{PbCl}_2$ -Typ vorliegt. Im Auftreten dieses teilkristallinen Zustands liegt der Unterschied zur Strukturbildung von  $\text{CaF}_2$  (Kapitel VI.2.2.4). Auch diese Proben wandeln sich ab Erreichen der Schwellentemperatur von  $15\text{ °C}$  in die stabile Fluoritstruktur um.



**Abbildung 108:** Erhaltene Phasen von  $\text{SrF}_2$  als Funktion der Substrattemperatur und des Dampfdruckes während der Abscheidung und der Messtemperatur, auf Saphirsubstraten abgeschieden; farbliche Darstellung: amorphes  $\text{SrF}_2$  (schwarz), teilkristallin (grün), Fluorit-Typ (rot); schwarze Linien beziehen sich auf einzelne Experimente.

Bariumdifluorid verhält sich in den durchgeführten Untersuchungen analog zu Strontiumdifluorid. Es kann durch entsprechende Wahl der Abscheidungsparameter amorph erhalten werden (Abscheidungen mit Kühlung durch flüssiges Helium oder mit entsprechend geringem Dampfdruck bei Substrattemperaturen unterhalb von  $-100\text{ °C}$ ). Beim Aufheizen kristallisiert eine amorphe Probe bei  $-20\text{ °C}$  im stabilen Fluorit-Typ, und es werden bei weiterer Temperaturerhöhung bis  $300\text{ °C}$  keine Phasenübergänge beobachtet. Das untersuchte Parameterfeld für die Abscheidungen auf Saphir (Charakterisierung durch XRPD) mit den jeweils erhaltenen Phasen ist in Abbildung 109 dargestellt. Aus der Analyse der RDF ergibt sich das Vorliegen von  $\text{FBa}_4$ -Tetraeder im amorphen Zustand. Der wie bei  $\text{SrF}_2$  in den Röntgenpulveruntersuchungen beobachtete breite zusätzliche Reflex zwischen den ersten beiden Fluorit-Reflexen könnte auch hier ein Hinweis auf Zwischenzustand (in Abbildung 109 als „teilkristallin“ dargestellt) sein, also eine Phase einer anderen Kristallstruktur neben der Fluorit-Phase. Auch für  $\text{BaF}_2$  wurde in vorangegangenen Arbeiten [98] die

orthorhombische  $\text{PbCl}_2$ -Struktur beschrieben. Diese würde wie der Fluorit-Typ Reflexe bei  $25,0^\circ$  und  $29,0^\circ$  und zusätzlich einen Reflex dazwischen bei  $26,9^\circ$  in  $2\theta$  aufweisen. Dieser Reflex kann auch hier ein Hinweis darauf sein, dass  $\text{BaF}_2$  bei diesen Proben zweiphasig im Fluorit- und  $\text{PbCl}_2$ -Typ vorliegt. Ab Erreichen von  $-20^\circ\text{C}$  gehen auch diese Proben in die stabile Fluoritstruktur über.



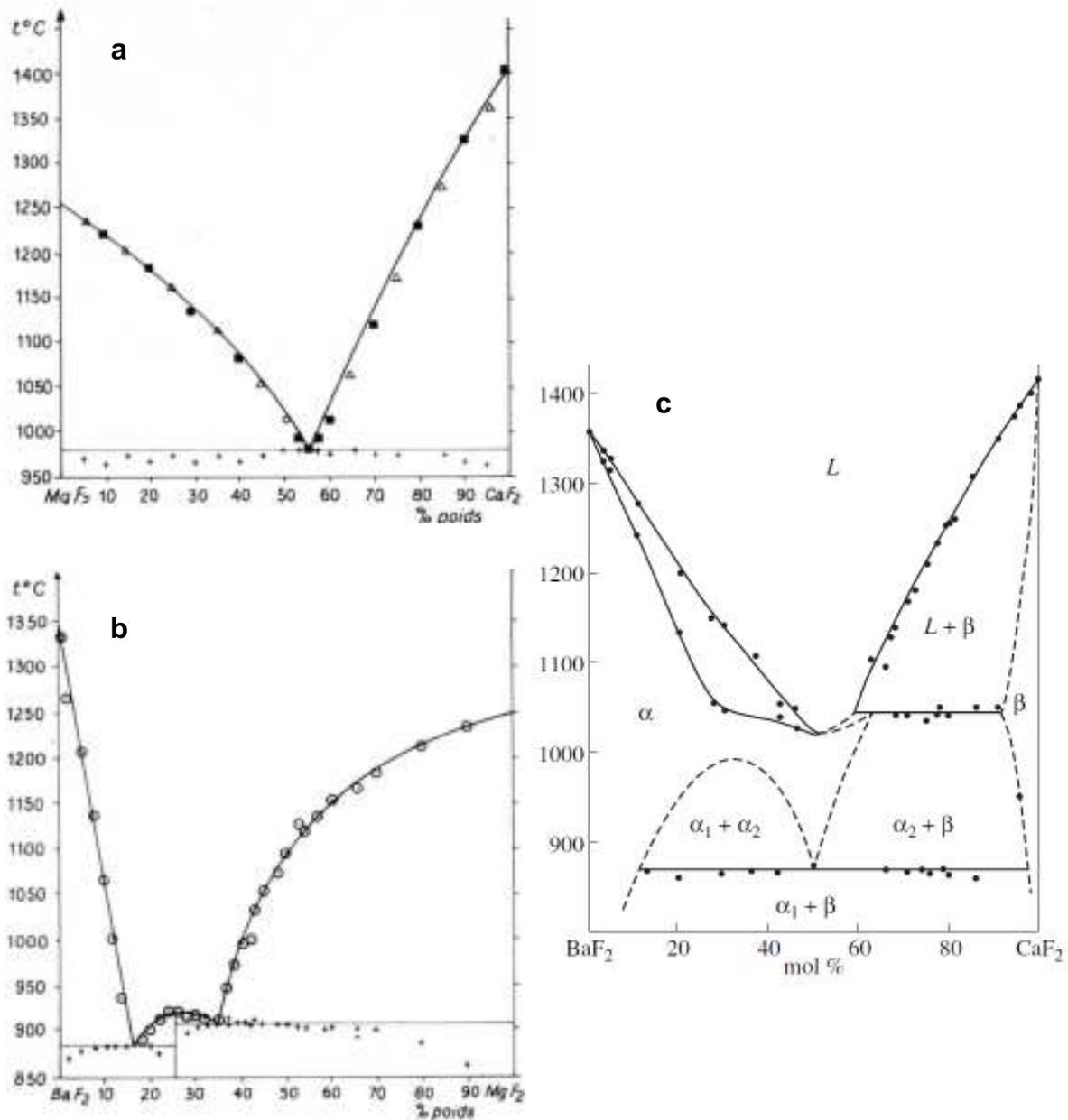
**Abbildung 109:** Erhaltene Phasen von  $\text{BaF}_2$  als Funktion der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung und der Messtemperatur, auf Saphirsubstraten abgeschieden; farbliche Darstellung: amorphes  $\text{BaF}_2$  (schwarz), teilkristallin (rot), Fluorit-Typ (grün); schwarze Linien beziehen sich auf einzelne Experimente.

## 2.3 Untersuchungen an quasi-binären Erdalkalimetalldifluoridsystemen

### 2.3.1 Einführung

Die Untersuchung von quasi-binären Kombinationen von Erdalkalimetalldifluoriden stellt eine Möglichkeit dar, den Einfluss einer weiteren Komponente auf das Kristallisationsverhalten binärer Verbindungen zu erkunden und diese Ergebnisse mit den entsprechenden binären Fluoriden zu vergleichen, die im vorangegangenen Kapitel behandelt wurden. Es werden hierbei zwei Fluoride der II. Hauptgruppe simultan mit der LT-ABD-Methode abgeschieden, die verschiedene Kationenradien besitzen und sich in ihrer Kristallstruktur unterscheiden können. Die Kationenradien betragen für  $\text{Mg}^{2+}$  72 pm (KZ 6) und für  $\text{Ca}^{2+}$  112 pm, für  $\text{Sr}^{2+}$  126 pm und für  $\text{Ba}^{2+}$  148 pm (jeweils KZ 8) [102]. Im Fluorit-Typ kristallisieren  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  und  $\text{BaF}_2$ .  $\text{MgF}_2$  ist im Rutil-Typ stabil und kann, wie in dieser Arbeit gezeigt, im  $\text{CaCl}_2$ -Typ hergestellt werden. Es wurden zwei Systeme unter Beteiligung von  $\text{MgF}_2$  untersucht, nämlich  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$  und  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  und zwei Systeme bestehend aus Fluoriden mit derselben Struktur, nämlich  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  und  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$ . Für die Systeme  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  und  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  ist bisher keine ternäre Verbindung bekannt. Im System  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  sind die ternären Verbindungen  $\text{MgBaF}_4$  [103],  $\text{Mg}_3\text{Ba}_2\text{F}_{10}$  [103],  $\text{Mg}_7\text{Ba}_6\text{F}_{26}$  [104] und  $\text{Mg}_{11}\text{Ba}_6\text{F}_{34}$  [105] beschrieben worden. Die Phasendiagramme der Systeme  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$  und  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  sind in Abbildung 110 (a, b) dargestellt [106].  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$  besitzt ein Eutektikum (55,6 Gew.-%  $\text{CaF}_2$ , 980 °C), und für  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  existieren zwei Eutektika (16,5 Gew.-%  $\text{MgF}_2$ , 885 °C; 34,5 Gew.-%, 915 °C) und ein Dystektikum (26 Gew.-%  $\text{MgF}_2$ , 920 °C), das der Zusammensetzung der Verbindung  $\text{MgBaF}_4$  entspricht. Die Verbindungen  $\text{Mg}_3\text{Ba}_2\text{F}_{10}$ ,  $\text{Mg}_7\text{Ba}_6\text{F}_{26}$  und  $\text{Mg}_{11}\text{Ba}_6\text{F}_{34}$  sind nicht im Phasendiagramm enthalten. Für  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  und  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  ist eine vollständige Substitutionsmischkristallbildung beschrieben worden [106-107, 108-109], wobei für  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  auch verschiedene Mischkristallphasen nebeneinander auftreten [110, 111]. In Abbildung 110 ist das Phasendiagramm für  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  mit Zwei-Phasen-Bildung aus Mischkristallen (c [110]) unterschiedlicher Zusammensetzung gezeigt. Die dargestellten Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  besitzen variable Anteile an Ca und Ba ( $\alpha$ :  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  mit  $x > 0,38$ ,  $\beta$ :  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  mit  $x < 0,08$ ), wohingegen  $\alpha_1$ :  $(\text{Ca}_{0,04}, \text{Ba}_{0,96})\text{F}_2$  und  $\alpha_2$ :  $(\text{Ca}_{0,97}, \text{Ba}_{0,03})\text{F}_2$  eine feste Zusammensetzung aufweisen. Unterhalb von 870 °C liegen demnach die Phasen  $\alpha_1$  und  $\beta$  vor, was aufgrund der jeweiligen Atom-

Anteile fast einer Entmischung entspricht. Ein quasi-binäres Phasendiagramm von  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  ist in der Literatur nicht beschrieben worden. Es ist anzumerken, dass die Systeme im Rahmen dieser Arbeit bei niedrigeren als für die Bestimmung der gezeigten Phasendiagramme benutzten Temperaturen untersucht werden.



**Abbildung 110: Phasendiagramme: a [106]:  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$ , b [106]:  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$ , c [110]:  $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$  mit  $\alpha$ :  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  ( $x > 0,38$ ),  $\alpha_1$ :  $(\text{Ca}_{0,04}, \text{Ba}_{0,96})\text{F}_2$ ,  $\alpha_2$ :  $(\text{Ca}_{0,97}, \text{Ba}_{0,03})\text{F}_2$ ,  $\beta$ :  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  ( $x < 0,08$ ).**

Nimmt man für die Mischkristallssysteme  $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  und  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante  $a$  mit der Zusammensetzung  $x$  nach der Vegardschen Regel [112] an, erhält man die dazugehörigen Geraden, die in Abbildung 111 dargestellt sind. Untersuchungen der Abhängigkeit der Gitterkonstante von der

Zusammensetzung ergaben für  $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  [109] eine vollständige Übereinstimmung mit der Vegardschen Regel, wohingegen bei  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  das Auftreten zweier Mischkristallphasen mit jeweils hohem Anteil von Ca bzw. Ba beobachtet wurde [111].

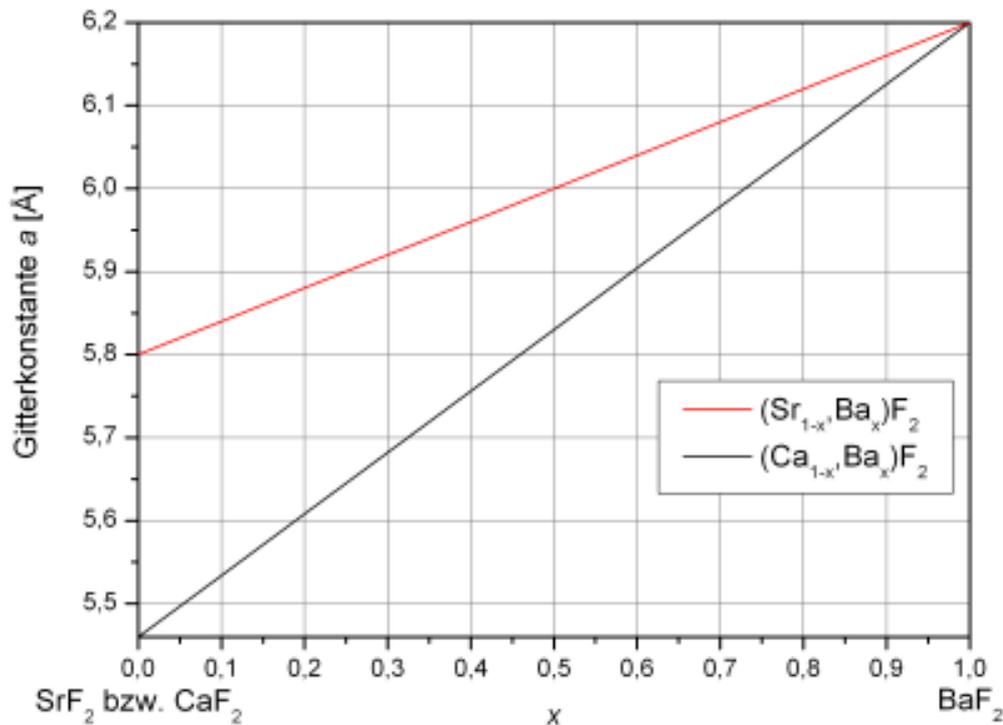


Abbildung 111: Gitterkonstanten der Mischkristalle  $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  (rot) und  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  (schwarz) nach der Vegardschen Regel [112].

Im Folgenden werden die Untersuchungen an Kombinationen zweier Erdalkalimetall-difluoride vorgestellt, wobei Versuche mit ausgewählten Zusammensetzungen und Versuchsbedingungen, ausgehend von den an den binären Fluoriden gewonnenen Erkenntnissen, durchgeführt wurden.

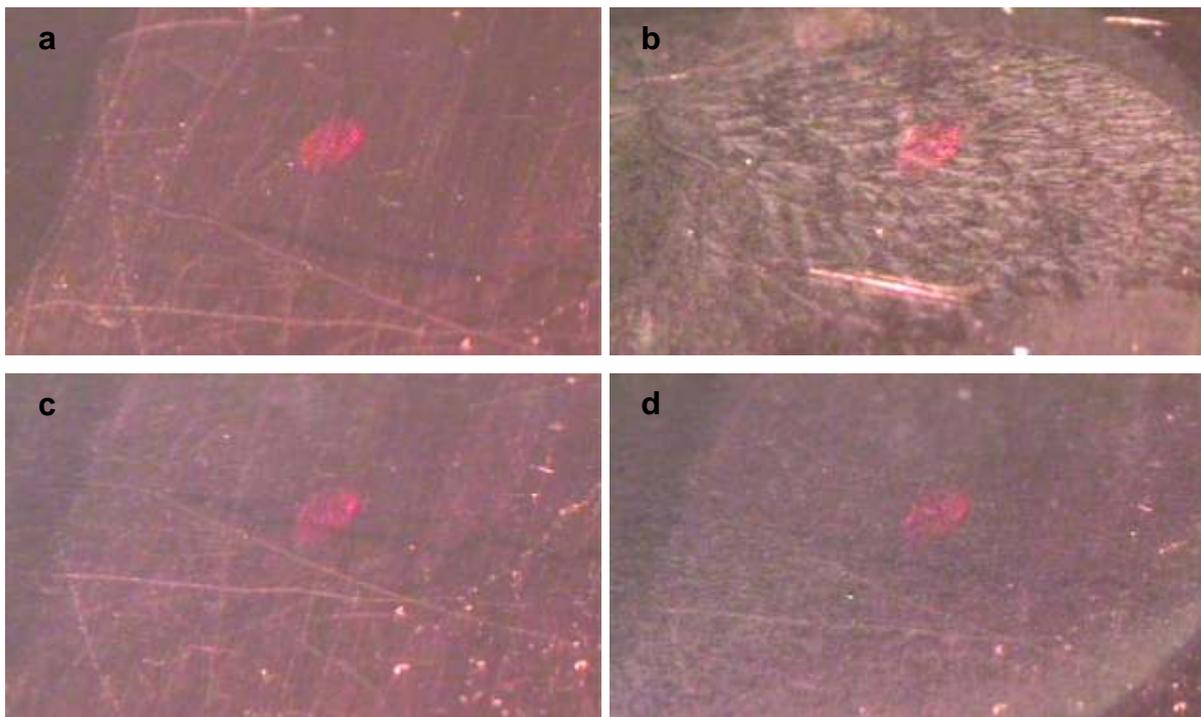
### 2.3.2 Probenpräparation

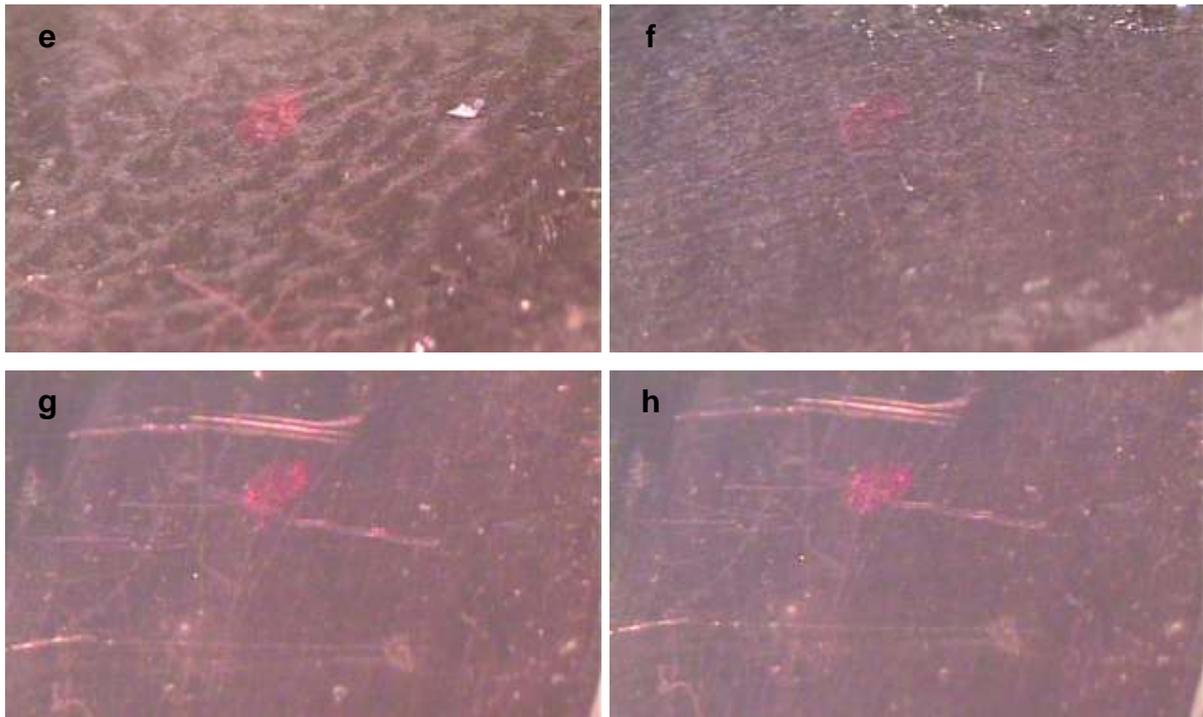
Die Abscheidungen mittels LT-ABD wurden, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, mit den Ausgangsmaterialien Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumdifluorid durchgeführt. Zwei der Fluoride wurden separat aus jeweils einer Effusionszelle verdampft. Ihr Mischungsverhältnis resultiert aus den sich bei der Temperatur der EFZ einstellenden Dampfdrücken. Das Mischungsverhältnis der

abgeschiedenen Probe wurde durch Analysen mittels ICP-OES und RFA bzw. EDX und EELS (für TEM-Proben) kontrolliert. Als Substrate wurden (0001)-orientierter Saphir und für TEM-Untersuchungen kohlenstoffbeschichtete TEM-Netze eingesetzt.

### 2.3.3 Ergebnisse

Das optische Erscheinungsbild der Proben kann anhand von Abbildung 112 beschrieben werden (Aufnahmeart siehe Kapitel VI 1.3).  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$ - und  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$ -Schichten sind nach der Abscheidung weitgehend transparent, und die Farbe des Kupferprobenhalters scheint durch (Abbildung 112 a, c). Während des Aufheizens werden sie opak (Abbildung 112 b, d). Die Proben der Systeme  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  und  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  sind bereits nach der Abscheidung sichtbar und werden beim Aufheizen ebenfalls opak.





**Abbildung 112: Fotografische Aufnahmen der Kombinationen der Erdalkalimetalldifluoride (Saphirsubstrat, bei Temperatur des jeweils linken Fotos, Verhältnis jeweils angegeben):  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$  (1:1) bei a:  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  und b:  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  (2:1) bei c:  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und d:  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  (1:1) bei e:  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  und f:  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  (1:2) bei g:  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  und h:  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .**

### 2.3.3.1. Röntgenpulveruntersuchungen am System $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$

Die Abscheidungen des Systems  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$  wurden bei einer Substrattemperatur im Bereich zwischen  $-196$  und  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Proben waren nach der Abscheidung röntgenamorph. Während des Aufheizens kristallisieren  $\text{MgF}_2$  und  $\text{CaF}_2$  nebeneinander, und es bilden sich zweiphasige Proben. In Abbildung 113 sind die Röntgendiffraktogramme einer Probe gezeigt, die bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur und im Verhältnis  $\text{MgF}_2:\text{CaF}_2 = 1:1$  abgeschieden wurde. Bei einer Temperatur von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisieren beide Phasen gleichzeitig. Die Gitterkonstanten liegen mit  $a = 4,67\text{ \AA}$  und  $c = 3,04\text{ \AA}$  für  $\text{MgF}_2$  (Rutil-Typ) und  $a = 5,47\text{ \AA}$  für  $\text{CaF}_2$  (Fluorit-Typ) nahe an den Literaturdaten [79, 92]. Eine Abscheidung bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur (Abbildung 114) ergibt ebenfalls amorphe Proben ( $\text{MgF}_2:\text{CaF}_2 = 2:1$ ). Hier treten ab einer Temperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  zunächst die Reflexe von  $\text{MgF}_2$  (im Rutil-Typ) und bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  auch die von  $\text{CaF}_2$  auf. Die Gitterkonstanten betragen hierbei für  $\text{MgF}_2$  (Rutil-Typ)  $a = 4,69\text{ \AA}$  und  $c = 3,06\text{ \AA}$  und für  $\text{CaF}_2$  (Fluorit-Typ)  $a = 5,49\text{ \AA}$ .

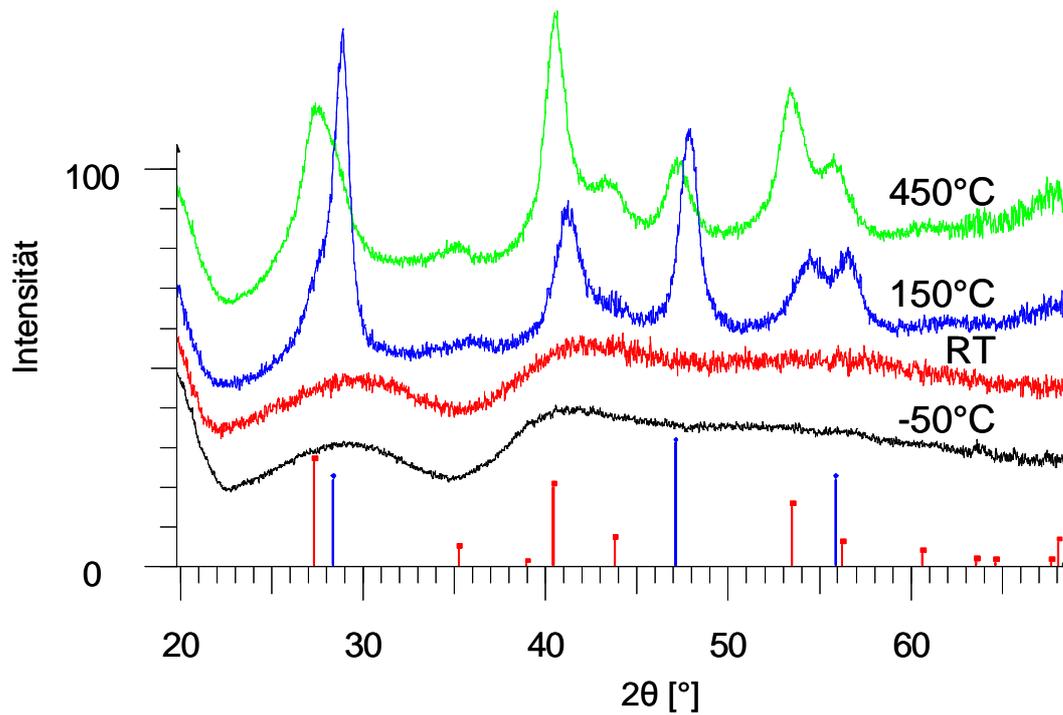


Abbildung 113: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> (Verhältnis 1:1, abgeschieden bei -50 °C, Saphirsubstrat,  $3,1 \cdot 10^{-4}$  mbar Dampfdruck), gemessen bei: -50 °C, 25 °C (RT), 150 °C und 450 °C, Strichdiagramme: rot: MgF<sub>2</sub> (Rutil-Typ), blau: CaF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

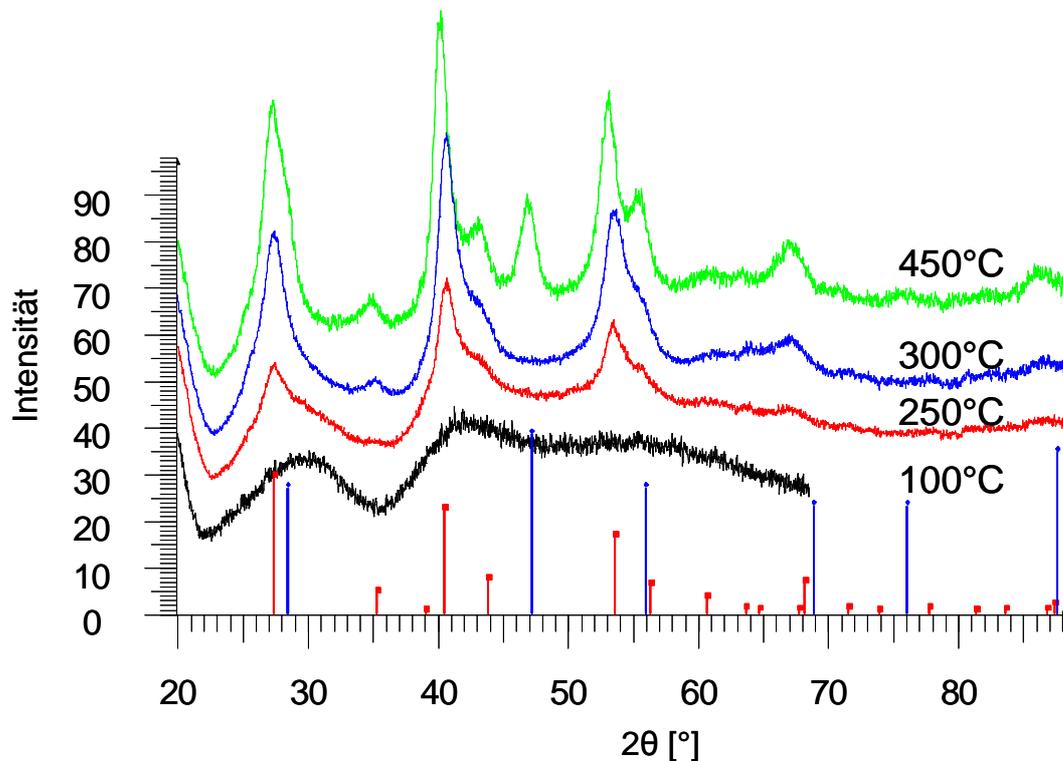


Abbildung 114: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> (Verhältnis 2:1, abgeschieden bei 100 °C, Saphirsubstrat,  $3,1 \cdot 10^{-4}$  mbar Dampfdruck), gemessen bei: 100 °C, 250 °C, 300 °C und 450 °C, Strichdiagramme: rot: MgF<sub>2</sub> (Rutil-Typ), blau: CaF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

### 2.3.3.2. Röntgenpulveruntersuchungen am System $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$

Für das System  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  ergaben sich bei Versuchen mit Substrattemperaturen zwischen  $-196$  und  $-20$  °C amorphe Abscheidungen (Abbildung 115). Während des Aufheizens kristallisiert die Probe (geringer Anteil von  $\text{BaF}_2$  im Verhältnis  $\text{MgF}_2:\text{BaF}_2 = 6:1$ ) ab  $150$  °C, und im Röntgendiffraktogramm werden die Reflexe von  $\text{MgF}_2$  im  $\text{CaCl}_2$ -Typ sichtbar ( $a = 4,76$  Å,  $b = 4,64$  Å und  $c = 2,98$  Å). Die Kristallisation von  $\text{BaF}_2$  deutet sich erst ab  $250$  °C durch Reflexschultern an. Wird die Abscheidung bei Raumtemperatur durchgeführt, ist die Probe (Verhältnis  $\text{MgF}_2:\text{BaF}_2 = 5:1$ ) bereits weitgehend kristallin (Abbildung 116). Es sind breite Reflexe von  $\text{MgF}_2$  im Rutil-Typ erkennbar, und die Gitterkonstanten betragen  $a = 4,67$  Å und  $c = 3,02$  Å (nahe an Literaturdaten [79]). Während des Aufheizens treten die Rutil-Reflexe deutlicher hervor und werden schmaler. Reflexe des  $\text{BaF}_2$  sind nicht sichtbar. Die Erhöhung des  $\text{BaF}_2$ -Anteils (Verhältnis  $\text{MgF}_2:\text{BaF}_2 = 1:1$ , Substrattemperatur  $80$  °C) führt zur Bildung der ternären Verbindung  $\text{MgBaF}_4$  [103], die bis  $450$  °C stabil bleibt (Raumgruppe  $Cmc2_1$ , Nr. 36, Gitterkonstanten:  $a = 4,15$  Å,  $b = 14,51$  Å,  $c = 5,84$  Å sehr nahe an Literaturwerten, Abbildung 117).

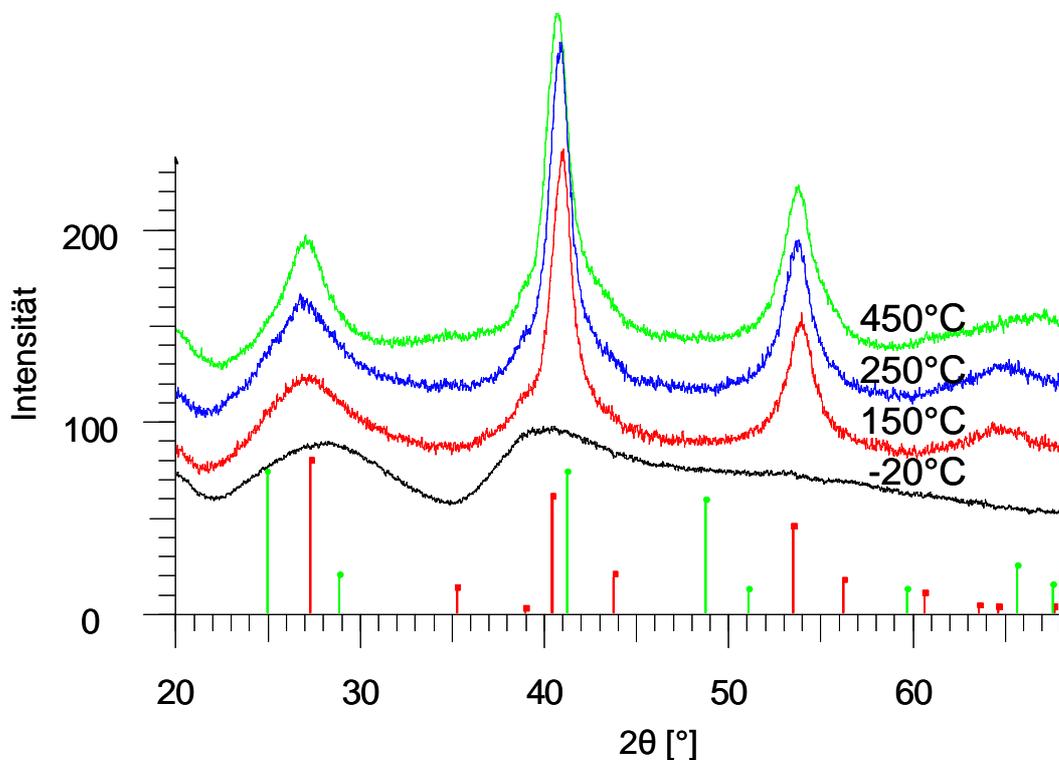


Abbildung 115: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  (Verhältnis 6:1, abgeschieden bei  $-20$  °C, Saphirsubstrat,  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mbar Dampfdruck), gemessen bei:  $-20$  °C,  $150$  °C,  $250$  °C und  $450$  °C, Strichdiagramme: rot:  $\text{MgF}_2$  (Rutil-Typ), grün:  $\text{BaF}_2$  (Fluorit-Typ).

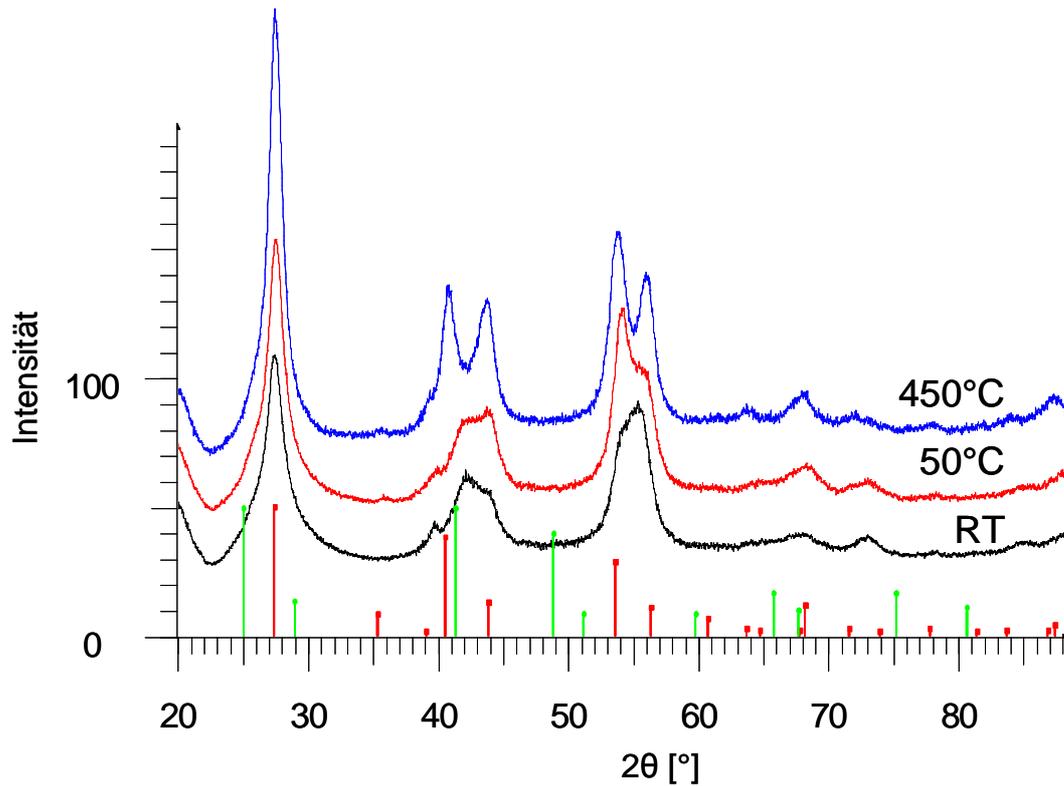


Abbildung 116: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> (Verhältnis 5:1, abgeschieden bei 25 °C (RT), Saphirsubstrat,  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mbar MgF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: 25 °C (RT), 50 °C und 450 °C, Strichdiagramme: rot: MgF<sub>2</sub> (Rutil-Typ), grün: BaF<sub>2</sub> (Fluorit-Typ).

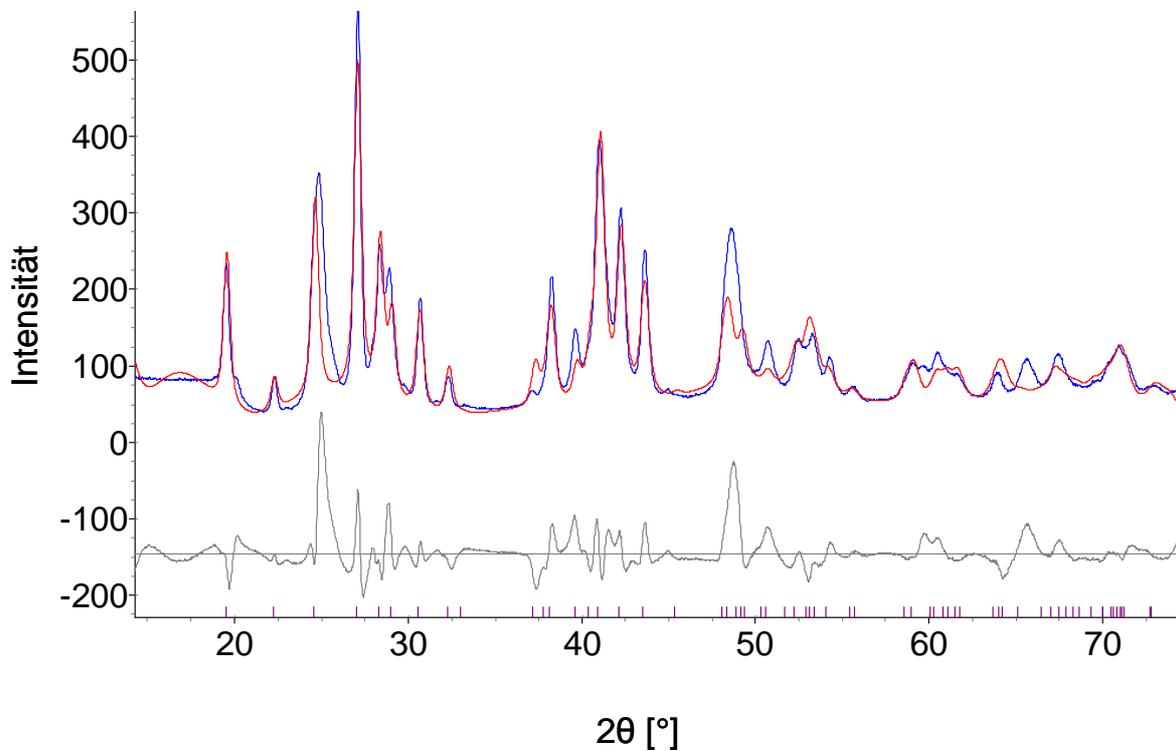


Abbildung 117: Rietveldverfeinerung von MgBaF<sub>4</sub> (abgeschieden bei 80 °C, Saphirsubstrat,  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mbar MgF<sub>2</sub>-Dampfdruck, gemessen bei: 25 °C), gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm: MgBaF<sub>4</sub>.

### 2.3.3.3. Röntgenpulveruntersuchungen am System $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$

Im System  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  ergaben sich kristalline Proben im gesamten untersuchten Substrattemperaturbereich zwischen  $-140\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$ . In Abbildung 118 sind die Messungen an einer Probe gezeigt, die bei  $-140\text{ °C}$  Substrattemperatur und in einem Verhältnis von  $\text{SrF}_2:\text{BaF}_2 = 1:1$  aufgedampft wurde. Die Probe stellt sich als reiner Mischkristall dar, für den mittels Rietveldverfeinerung eine Zusammensetzung von  $(\text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5})\text{F}_2$  mit der Gitterkonstante  $a = 5,97\text{ Å}$  bestimmt wurde. Bei einer Substrattemperatur von  $100\text{ °C}$  während der Abscheidung bildet sich ebenfalls ein Mischkristall (Abbildung 119). Hier lag das Verhältnis von  $\text{SrF}_2:\text{BaF}_2$  bei 2:1 und die Gitterkonstante  $a$  bei  $5,92\text{ Å}$ . Die Kristallinität nimmt zu, je höher die Substrattemperatur während der Abscheidung eingestellt wird. Die erhaltenen Gitterkonstanten entsprechen der linearen Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Abbildung 130).

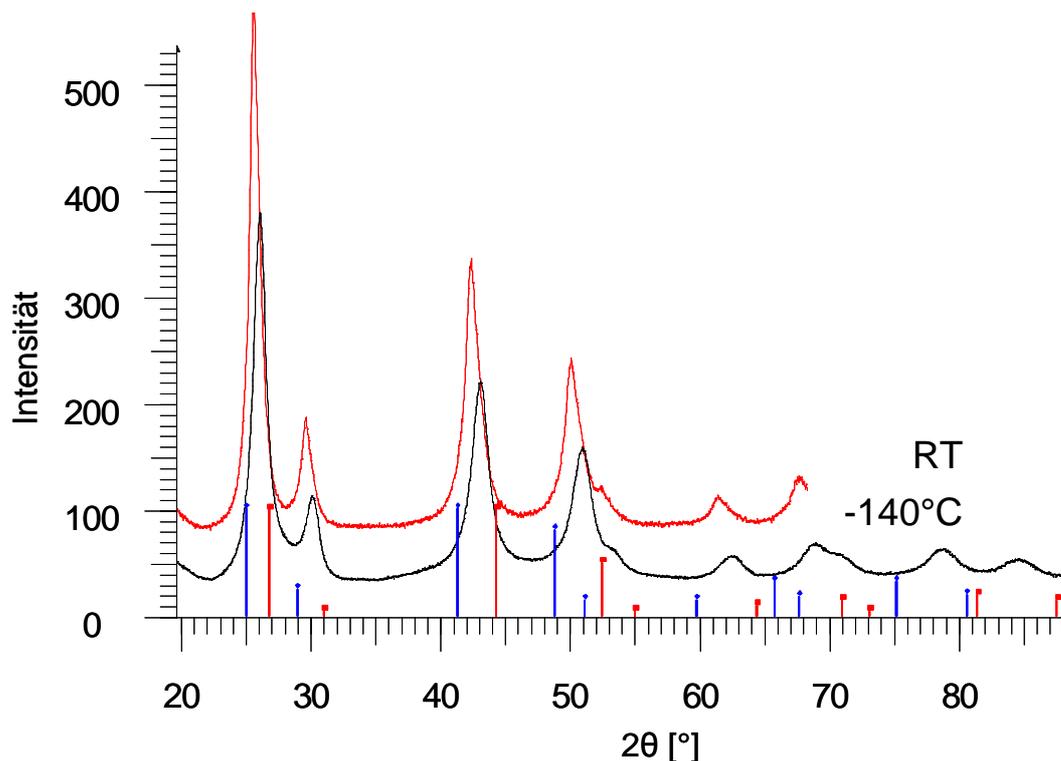


Abbildung 118: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  (Verhältnis 1:1, abgeschieden bei  $-140\text{ °C}$ , Saphirsubstrat,  $2,9 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{SrF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei  $-140\text{ °C}$  und  $25\text{ °C}$ , Strichdiagramme: rot:  $\text{SrF}_2$ , blau:  $\text{BaF}_2$  (beide Fluorit-Typ).

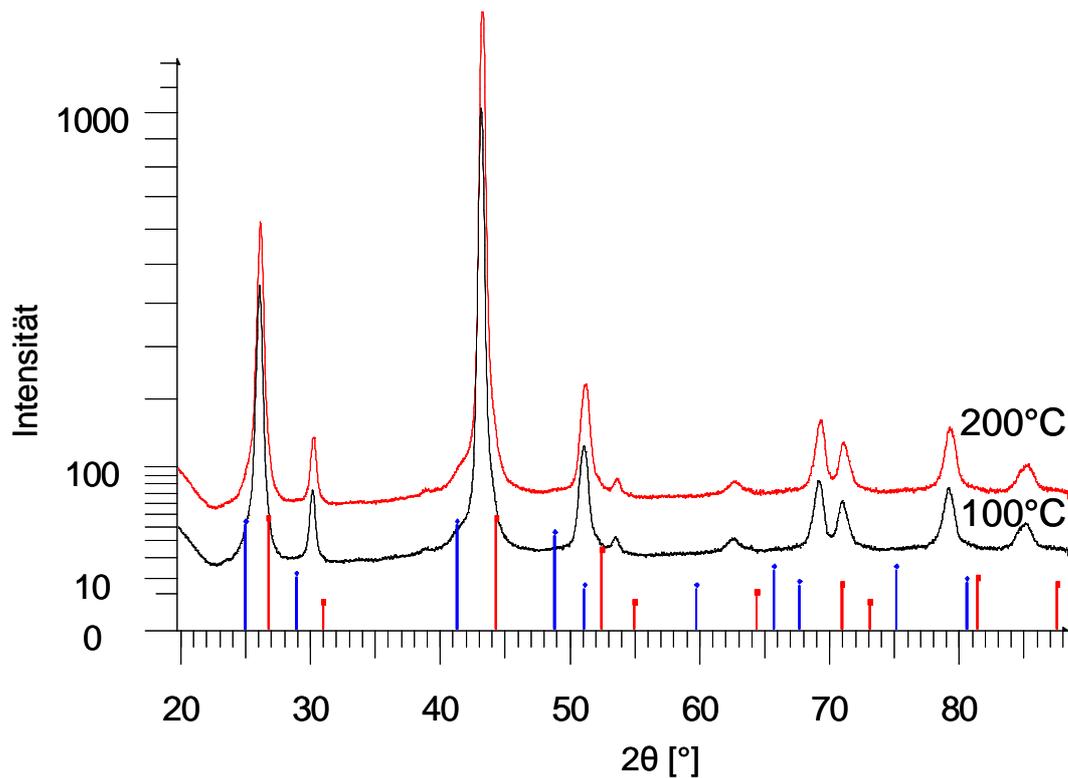


Abbildung 119: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$  (Verhältnis 2:1, abgeschieden bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , Saphirsubstrat,  $2,9 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{SrF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei:  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , Strichdiagramme: rot:  $\text{SrF}_2$ , blau:  $\text{BaF}_2$  (beide Fluorit-Typ).

#### 2.3.3.4. Röntgenpulveruntersuchungen am System $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$

Das System  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  wurde für Substrattemperaturen im Bereich zwischen  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur untersucht. Proben, die zwischen  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur abgeschieden wurden, waren direkt kristallin. Abbildung 120 zeigt die Diffraktogramme einer Probe, die bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Verhältnis von  $\text{CaF}_2:\text{BaF}_2 = 2:1$  aufgedampft wurde. Während der Abscheidung bildet sich ein Mischkristall neben einem schwachen Überschuss von  $\text{BaF}_2$ , dessen Reflexe mit steigender Temperatur schärfer werden. Durch Rietveldverfeinerung ergibt sich ein Anteil von 83 Gew.-% für den Mischkristall mit der Zusammensetzung  $(\text{Ca}_{0,73}, \text{Ba}_{0,27})\text{F}_2$  und von 17 Gew.-% für das reine  $\text{BaF}_2$  in der Probe. Die verfeinerten Gitterparameter betragen für den Mischkristall  $a = 5,63\text{ \AA}$  und für die  $\text{BaF}_2$ -Phase  $a = 6,17\text{ \AA}$ . Abscheidungen bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  ergeben amorphe Proben (Abbildung 121). Bei Raumtemperatur beginnt die Probe ( $\text{CaF}_2:\text{BaF}_2 = 4:1$ ) zu kristallisieren. Zunächst bilden sich zwei Mischkristalle nebeneinander, und bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  liegt zusätzlich die

binäre Phase  $\text{CaF}_2$  vor. Abbildung 122 zeigt die Rietveldverfeinerung, die einen Anteil von 37 Gew.-% für  $\text{CaF}_2$  ( $a = 5,52 \text{ \AA}$ ), 56 Gew.-% für  $(\text{Ca}_{0,8}, \text{Ba}_{0,2})\text{F}_2$  ( $a = 5,60 \text{ \AA}$ ) und 7 Gew.-% für  $(\text{Ca}_{0,05}, \text{Ba}_{0,95})\text{F}_2$  ( $a = 6,19 \text{ \AA}$ ) ergab. Die erhaltenen Gitterparameter der Mischkristalle folgen der Vegardschen Regel (Abbildung 130). Eine fast vollständige Entmischung, wie sie im Phasendiagramm (Abbildung 110 c) dargestellt ist, wurde im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet. Das Verhalten bei höheren Temperaturen wird im folgenden Kapitel durch TEM-Untersuchungen ermittelt.

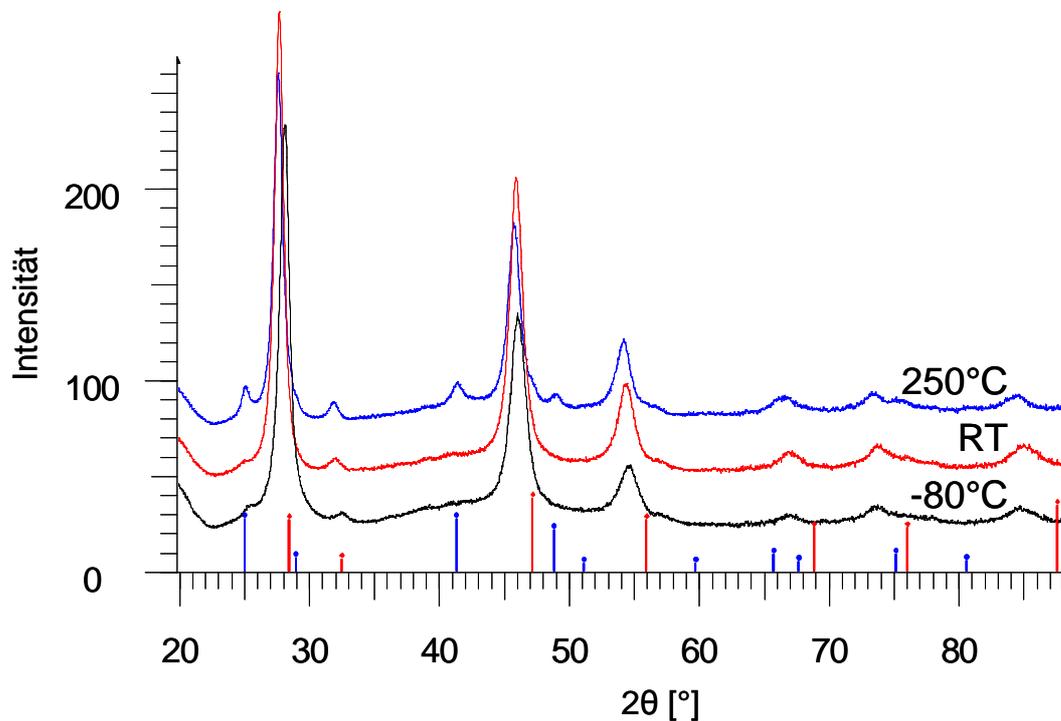


Abbildung 120: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  (Verhältnis 2:1, abgeschieden bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ , Saphirsubstrat,  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{CaF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei:  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (RT) und  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , Strichdiagramme: rot:  $\text{CaF}_2$ , blau:  $\text{BaF}_2$  (beide Fluorit-Typ).

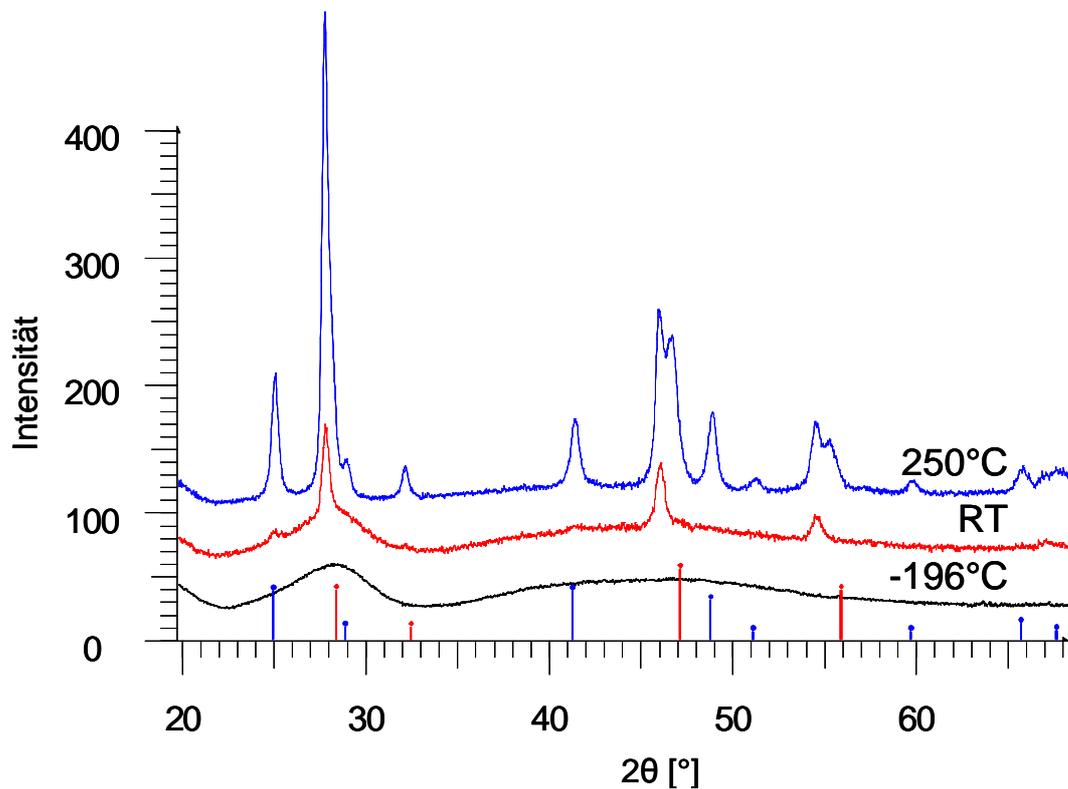


Abbildung 121: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> (Verhältnis 4:1, abgeschieden bei -196 °C, Saphirsubstrat,  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar CaF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C, 25 °C (RT) und 250 °C, Strichdiagramme: rot: CaF<sub>2</sub>, blau: BaF<sub>2</sub> (beide Fluorit-Typ).

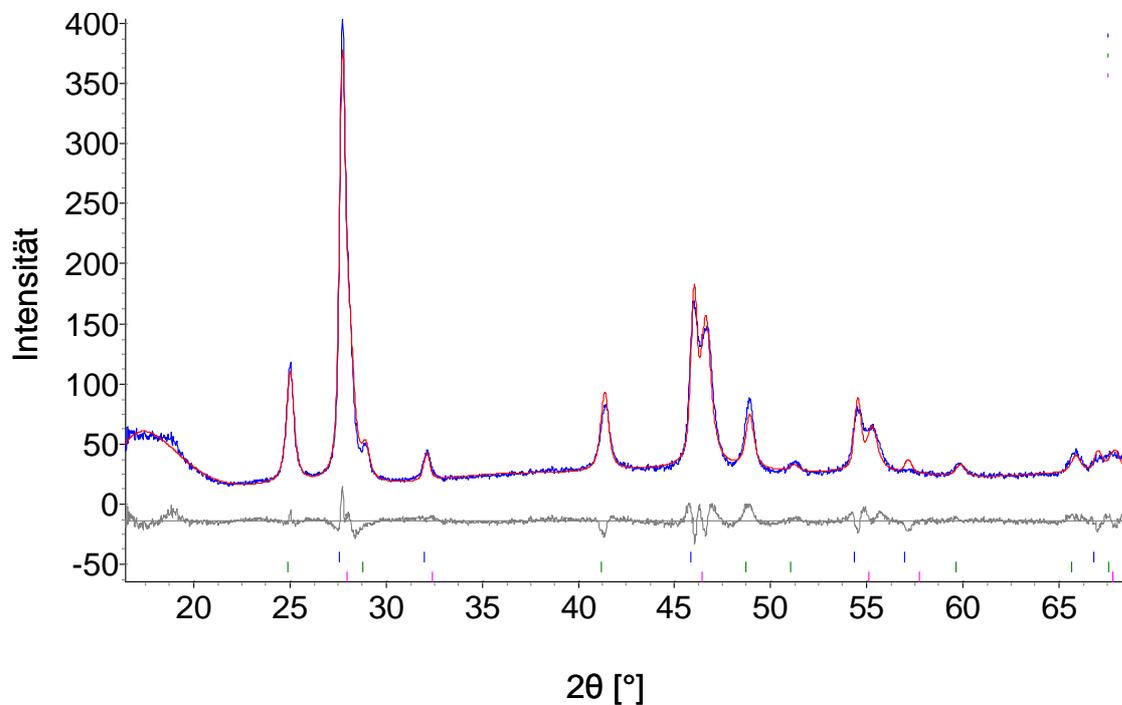


Abbildung 122: Rietveldverfeinerung von CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> (an Probe aus Abbildung 143), gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm (alle Fluorit-Typ): magenta: CaF<sub>2</sub>, grün: (Ca<sub>0,05</sub>, Ba<sub>0,95</sub>)F<sub>2</sub>, blau: (Ca<sub>0,8</sub>, Ba<sub>0,2</sub>)F<sub>2</sub>.

### 2.3.3.5. Transmissionselektronenmikroskopie am System $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$

Die Elektronenbeugungsaufnahmen am System  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  (im Verhältnis 1:1) sind in Abbildung 123 dargestellt. Die Abscheidung bei  $-140\text{ °C}$  Substrattemperatur und einem Dampfdruck von  $3,0 \cdot 10^{-6}$  mbar lieferte eine amorphe Probe. Diese kristallisiert zunächst als Mischkristall (TEM-Aufnahme bei  $400\text{ °C}$ ). Ab  $600\text{ °C}$  tritt eine Phasentrennung in  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  auf. Die  $d$ -Werte der Beugungsringe der Elektronenbeugung für den Mischkristall (bei  $3,39, 2,92, 2,07, 1,76, 1,46, 1,34$  und  $1,19\text{ Å}$  in  $d$ ) liegen jeweils zwischen denen der reinen Verbindungen (vgl. Kapitel VI 2.2.3.4 und 2.2.3.6). Nach der Phasentrennung bei  $600\text{ °C}$  können die auftretenden Beugungsringe den reinen Fluoriden zugeordnet werden:  $\text{BaF}_2$ :  $3,63, 3,19, 2,22, 1,89, 1,44, 1,29\text{ Å}$  in  $d$ ;  $\text{CaF}_2$ :  $3,19, 1,97, 1,67, 1,41, 1,21, 1,14\text{ Å}$  in  $d$ . Die Phasentrennung ist mittels EELS-Messungen belegt und in einem kolorierten TEM-Bild verdeutlicht worden (Abbildung 124, grün:  $\text{CaF}_2$ , rot:  $\text{BaF}_2$ ). Das Vorliegen der Phasentrennung korrespondiert mit dem im Phasendiagramm (Abbildung 110 c) beschriebenen Zwei-Phasen-Gebiet (von  $\alpha_1$ - und  $\beta$ -Phase). Der Strukturfaktor (Abbildung 125) und die RDF (Abbildung 126) wurden für den amorphen Zustand und den Mischkristall aus den Elektronenbeugungsdaten berechnet, um die Nahordnung zu bestimmen.

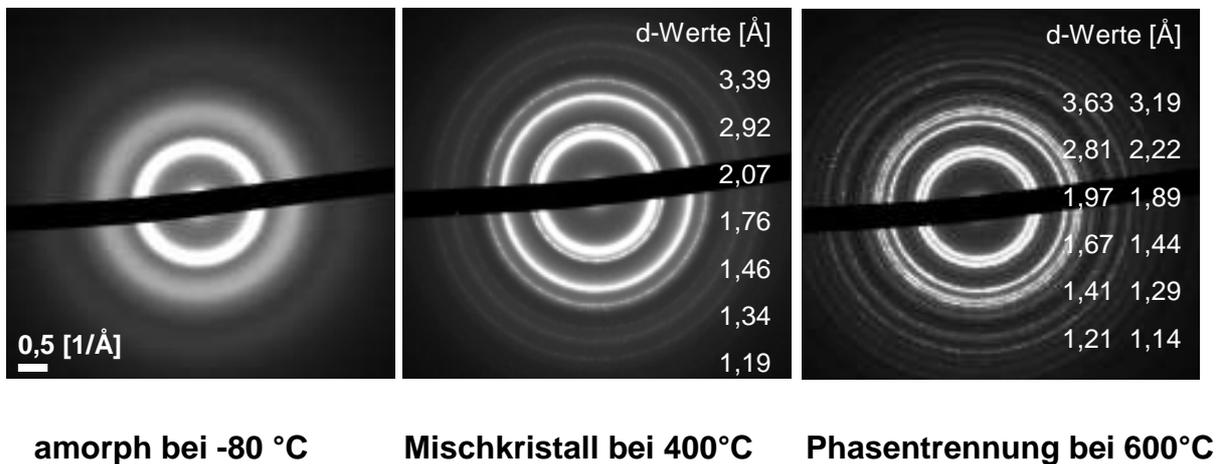


Abbildung 123: Elektronenbeugungsaufnahmen von  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  (Verhältnis 1:1, abgeschieden bei  $-140\text{ °C}$ , mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes TEM-Netz,  $3,0 \cdot 10^{-6}$  mbar  $\text{CaF}_2$ -Dampfdruck), Aufnahmen bei:  $-80\text{ °C}$  (links),  $-400\text{ °C}$  (Mitte),  $600\text{ °C}$  (rechts).

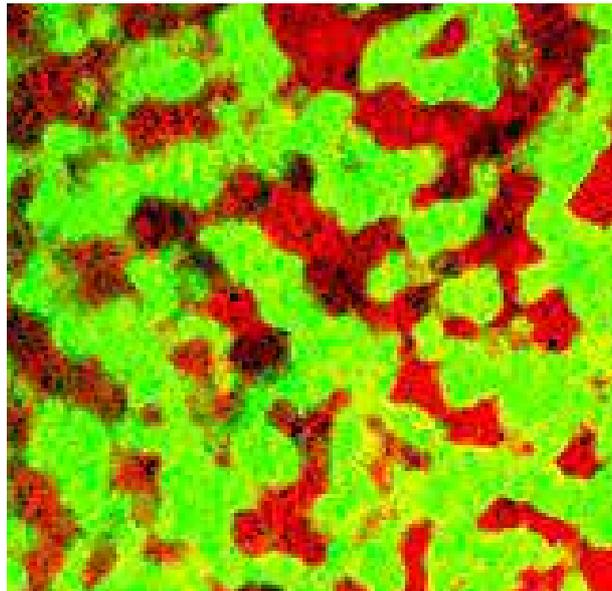


Abbildung 124: Koloriertes TEM-Bild (bei 600 °C), grün: CaF<sub>2</sub>-Phase, rot: BaF<sub>2</sub>-Phase (mittels EELS bestimmt)

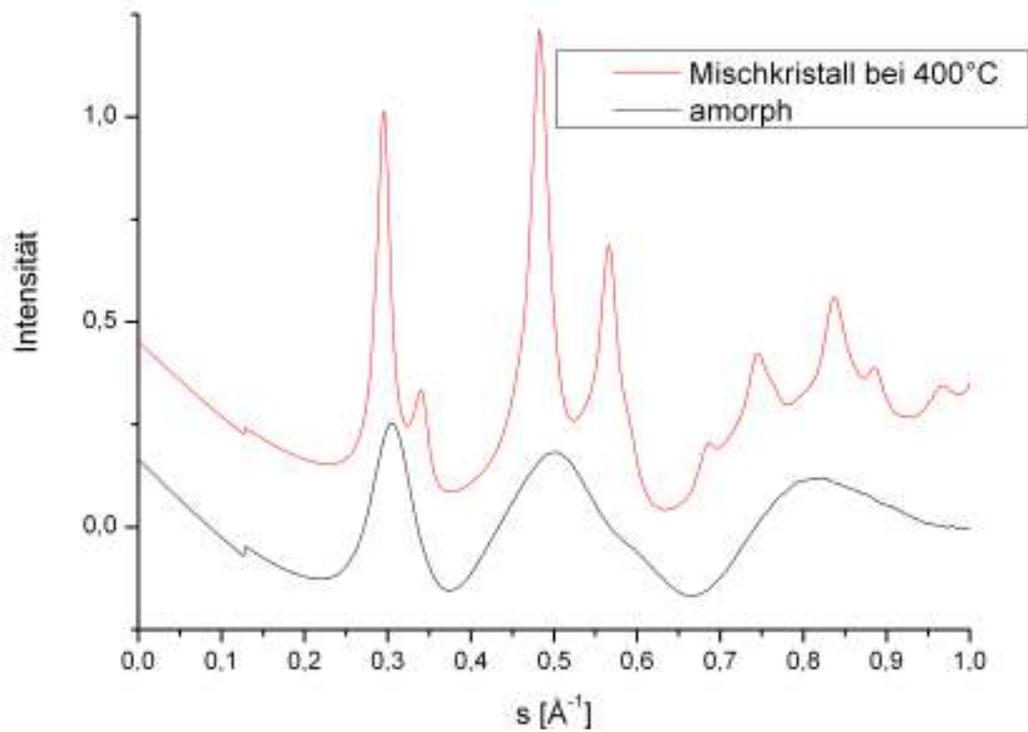


Abbildung 125: Strukturfaktor von CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> berechnet aus der Beugungsintensität der Aufnahmen aus Abbildung 123.

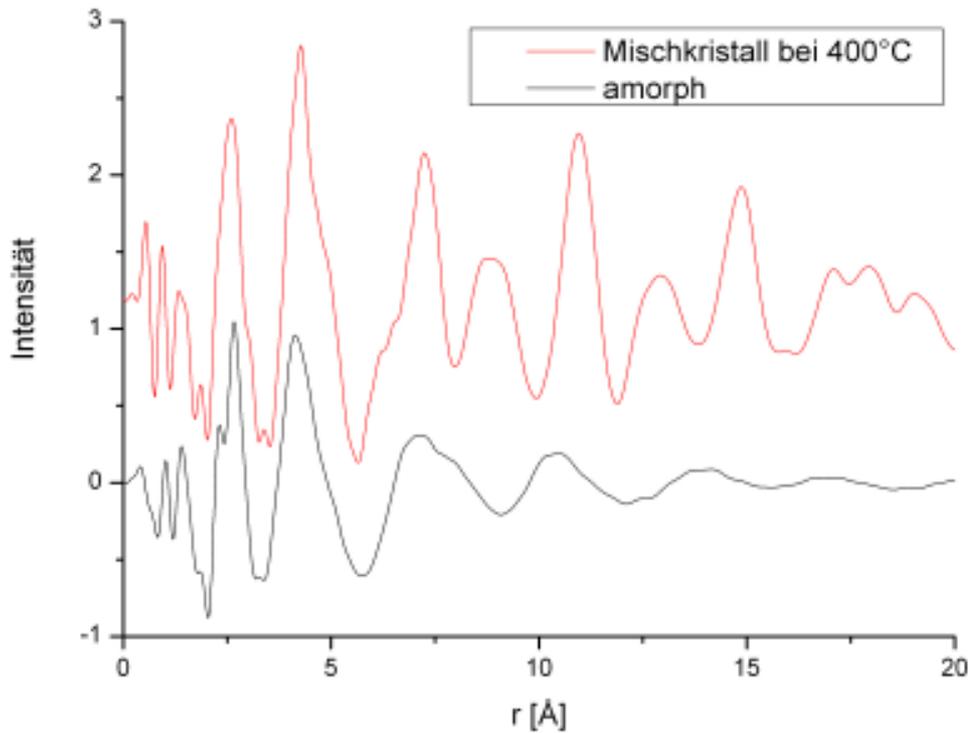


Abbildung 126: RDF von  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ , berechnet aus dem Strukturfaktor aus Abbildung 125.

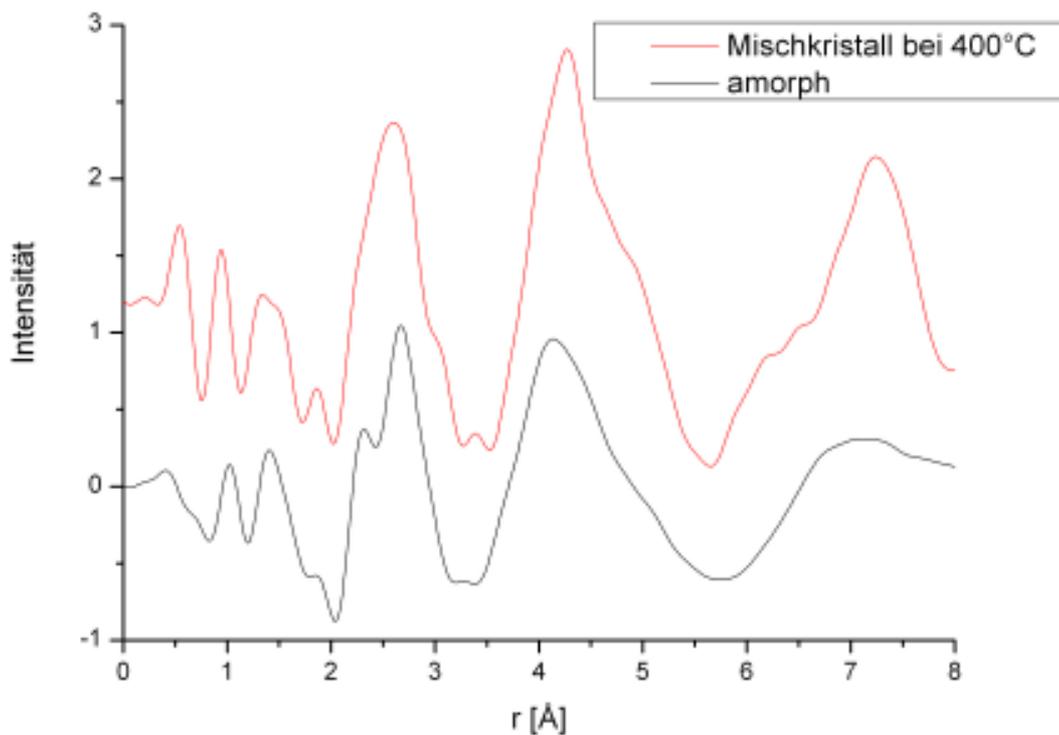


Abbildung 127: RDF von  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ , berechnet aus dem Strukturfaktor in Abbildung 125, Ausschnitt für  $0 < r [\text{Å}] < 8$ .

Im amorphen  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  treten drei Maxima bei 2,3, 2,7 und 4,2 Å und eine Schulter

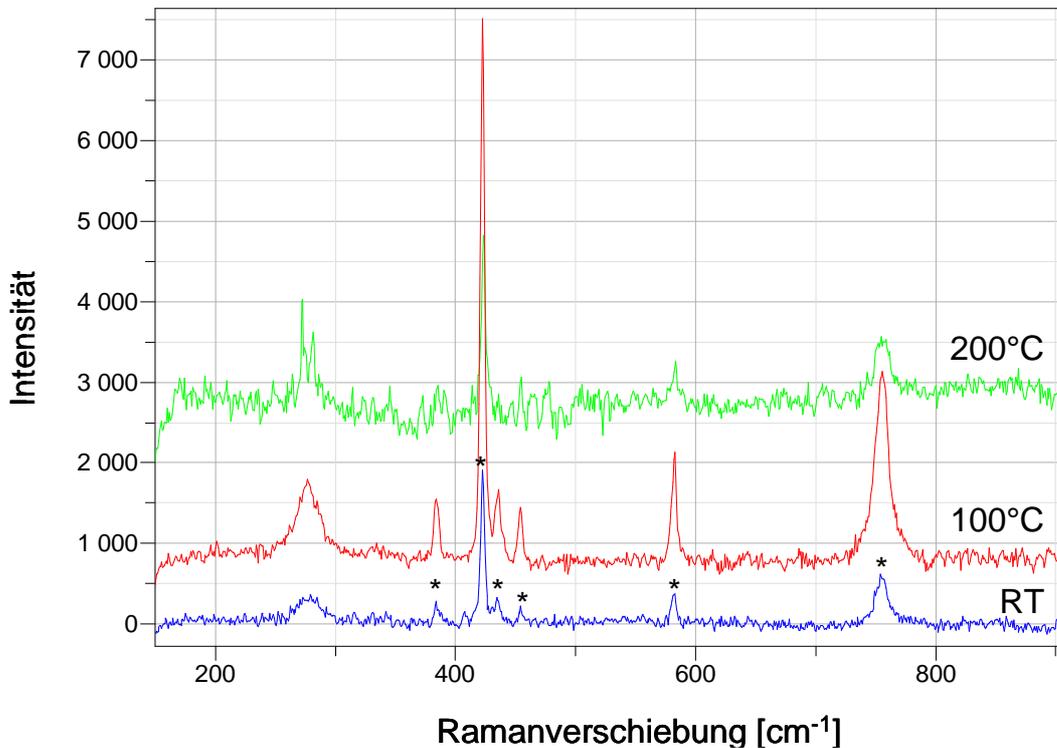
bei 5,0 Å auf. Diese Abstände können mit denen des BaF<sub>2</sub> (2,7 (Ba-F), 4,4 (Ba-Ba, F-F) und 5,1 Å (Ba-F)) und CaF<sub>2</sub> (2,3 (Ca-F), 2,7 (F-F), 3,9 (Ca-Ca, F-F) und 4,5 Å (Ca-F)) verglichen werden. Die kleinsten Abstände von 2,3 und 2,7 Å (Ba-F, F-F, Ca-F) stimmen mit den in den reinen Fluoriden auftretenden überein. Die Abstände 4,2 und 5,0 Å können nicht eindeutig zugeordnet werden und liegen zwischen denen der reinen Fluoride. Dies lässt den Schluss zu, dass in der amorphen Probe die Nahordnung der kleinsten Abstände der reinen Fluoride vorliegt. Bei Erwärmung ordnen sich diese und bilden einen Mischkristall. Im Mischkristall verschwindet das erste Maximum bei 2,3 Å, das zweite und dritte verschiebt sich auf 2,6 bzw. 4,3 Å. Die Positionen der beiden breiten Maxima liegen jeweils zwischen denen von BaF<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub>: 2,6 Å zwischen 2,3 (CaF<sub>2</sub>) und 2,7 Å (BaF<sub>2</sub>) und 4,3 Å zwischen 3,9 (CaF<sub>2</sub>) und 4,4 Å (BaF<sub>2</sub>). Diese Werte stimmen mit den in der Literatur für den Mischkristall (Ca<sub>0,5</sub>, Ba<sub>0,5</sub>)F<sub>2</sub> gegebenen (2,60 und 4,24 Å) gut überein [107].

### 2.3.3.6. Ramanspektroskopie

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen wurden an den quasi-binären Abscheidungen durchgeführt und ebenso wie bei vorangegangenen Messungen (vgl. Kapitel VI2.1.4.6) war es schwierig, ausreichende Signalintensitäten zu erhalten. Abbildung 128 zeigt die Ramanspektren, die an einer SrF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-Mischkristallprobe (Verhältnis 2:1) gemessen wurden. Neben dem Signal des Saphirsubstrats (mit \* gekennzeichnet) ist bei 280 cm<sup>-1</sup> ein deutliches Ramansignal vorhanden. Dieses entspricht der F<sub>2g</sub>-Schwingung von SrF<sub>2</sub> im Fluorit-Typ (Tabelle 8). Die Bande wird bei Erhöhung der Temperatur auf 100 °C etwas schärfer und spaltet sich bei 200 °C in zwei Spitzen (bei 273 und 282 cm<sup>-1</sup>) auf, und bei ca. 250 cm<sup>-1</sup> deutet sich die F<sub>2g</sub>-Schwingung von BaF<sub>2</sub> an. Deren Auftreten kann durch die verschiedenen Umgebungen von F begründet sein, die sich durch das Vorliegen von Sr und Ba ergeben. Der Intensitätsunterschied zur Bande von BaF<sub>2</sub> ist durch den höheren Anteil von SrF<sub>2</sub> im Vergleich zu BaF<sub>2</sub> (Verhältnis 2:1) zu erklären.

**Tabelle 8: Ramanbanden der Fluoride: CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> [101].**

Fluorid	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>
F <sub>2g</sub> -Schwingung [cm <sup>-1</sup> ]	323	282	238



**Abbildung 128: Ramanspektren von SrF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> (Verhältnis 2:1, abgeschieden bei 100 °C, Saphirsubstrat (\*), 2,9·10<sup>-4</sup> mbar SrF<sub>2</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: 25 °C (RT), 100 °C und 200 °C.**

Die Messungen an CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-Mischkristallen (Abbildung 129, 1 und 2) ergaben das Auftreten der F<sub>2g</sub>-Schwingung bei Werten, die nahe am Erwartungswert für CaF<sub>2</sub> liegen (nach Tabelle 8). Das Maximum der Bande befindet sich für Proben mit einem Verhältnis von CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> = 4:1 bei 327 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 129, 1) und für ein Verhältnis von CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> = 3:1 bei 314 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 129, 2), während BaF<sub>2</sub> nicht sichtbar ist. Bei 250 °C liegt eine mehrphasige Probe vor (vgl. XRPD Kapitel VI 2.3.3.4), und im Ramanspektrum treten zwei Signale bei 246 cm<sup>-1</sup> und 319 cm<sup>-1</sup> auf (Abbildung 129, 3). Das Signal bei 246 cm<sup>-1</sup> kann dem Mischkristall (Ca<sub>0,05</sub>, Ba<sub>0,95</sub>)F<sub>2</sub>, das breite Maximum bei 319 cm<sup>-1</sup> CaF<sub>2</sub> und dem Mischkristall (Ca<sub>0,8</sub>, Ba<sub>0,2</sub>)F<sub>2</sub> zugeschrieben werden.

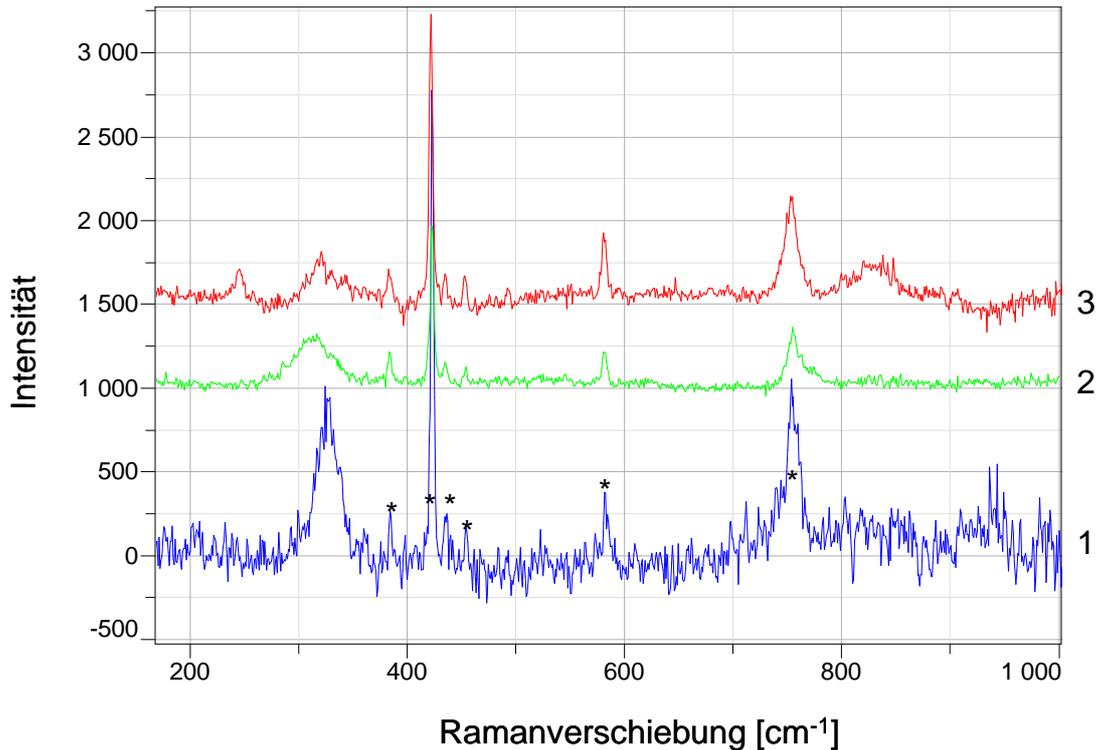


Abbildung 129: Ramanspektren von  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  (Saphirsubstrat (\*),  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{CaF}_2$ -Dampfdruck), gemessen bei: 25 °C, 1: Verhältnis 4:1, abgeschieden bei -196 °C, 2: Verhältnis 3:1, abgeschieden bei -80 °C, 3: Verhältnis 4:1, abgeschieden bei -196 °C, aufgeheizt auf 250 °C.

### 2.3.4 Diskussion

Die Abscheidungen quasi-binärer Mischungen aus Erdalkalimetalldifluoriden waren stets zweiphasig, wenn Fluoride mit unterschiedlichen Kristallstrukturen eingesetzt wurden. So kristallisiert im System  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$  bei Temperaturerhöhung  $\text{MgF}_2$  (Rutil-Typ) neben  $\text{CaF}_2$  (Fluorit-Typ). Die Kristallisationstemperaturen liegen dabei mit mindestens 150 °C deutlich höher, als für die binären Fluoride beobachtet wurde (70 °C für  $\text{MgF}_2$ , 0 °C für  $\text{CaF}_2$ ). Die Kristallisation der amorphen Mischungen verschiedener Materialien benötigt somit eine höhere Aktivierung als für die reinen Fluoride, was den Schluss nahe legt, dass Keimbildung und -wachstum erschwert sind. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die reinen Verbindungen (hier  $\text{MgF}_2$  und  $\text{CaF}_2$ ), die im amorphen Zustand vermischt und homogen verteilt vorliegen, sich zuerst entmischen müssen, um dann jeweils kristallisieren zu können. Das System  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  zeigte ein ähnliches Verhalten. Hier lag die Kristallisationstemperatur auch bei 150 °C. Allerdings wurden für  $\text{BaF}_2$  im untersuchten Temperaturbereich (bis

450 °C) keine ausgeprägten Reflexe, sondern nur Reflexschultern beobachtet. Ein Grund hierfür liegt zum einen am geringeren Anteil, mit dem BaF<sub>2</sub> abgeschieden wurde. Zum anderen besitzt Barium einen deutlich höheren Ionenradius und kleineren Diffusionskoeffizienten als Calcium [113-114], was die Diffusion und damit die Keimbildung beeinträchtigt. Für Abscheidungen bei höheren Substrattemperaturen war die thermische Aktivierung ausreichend, um die Verbindung MgBaF<sub>4</sub> zu bilden. Diese Ergebnisse entsprechen der Unlöslichkeit im festen Zustand, wie sie in den Phasendiagrammen (Abbildung 110) dargestellt ist.

Eine andere Situation stellte sich für die Systeme CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> und SrF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> dar. Alle Ausgangsmaterialien kristallisieren im Fluorit-Typ. Bei den Abscheidungen bilden sich in beiden Systemen Mischkristalle der beiden Ausgangsmaterialien. CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> konnte ebenfalls amorph abgeschieden werden, und bei Temperaturerhöhung kristallisierten zunächst Mischkristalle und auch Phasen der Ausgangsmaterialien. Bei weiterer Temperaturerhöhung trat eine Phasentrennung in CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> auf, die dem im Phasendiagramm von Abbildung 110 (c) dargestellten Zwei-Phasen-Gebiet (von  $\alpha_1$ - und  $\beta$ -Phase) entsprechen kann. Abbildung 130 zeigt den theoretischen Gang der Gitterparameter zusammen mit den experimentell ermittelten Werten. Die Gitterparameter folgen entsprechend dem Verhältnis der abgeschiedenen Materialien der Vegardschen Regel.

Die TEM-Untersuchungen zeigten im amorphen Zustand eine Mischung der Abstände, die bei den Ausgangsmaterialien beobachtet wurden. Für den Mischkristall konnten die in der Literatur beschriebenen Werte sowie Werte, die zwischen denen der Ausgangsmaterialien liegen, bestimmt werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Nahordnung in der amorphen Abscheidung durch die jeweils kleinsten Abstände der reinen Fluoride gegeben ist und daraus bei Erwärmung der Mischkristall kristallisiert. Weiterhin wurden für diese Systeme Ramanspektren gemessen. Die Wellenzahlen der gemessenen Banden liegen dabei für Messungen an Mischkristallen nahe an den für SrF<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub> zu erwartenden Werten, während das Signal von BaF<sub>2</sub> erst bei höheren Temperaturen auftritt. Liegen mehrphasige Proben vor, treten die Banden der verschiedenen Mischkristalle und reinen Phasen auf.

Damit bildet die LT-ABD-Methode eine Möglichkeit, Mischkristalle auch von

CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> mit beliebiger Zusammensetzung zu erhalten, wobei die in der Literatur berichtete Phasentrennung zunächst umgangen wird und erst bei höheren Temperaturen auftritt.

Tabelle 9 fasst die erhaltenen Phasen der untersuchten Kombinationen der Erdalkalimetalldifluoride für die jeweilige Substrattemperatur und das Verhältnis der Ausgangssubstanzen zusammen.

**Tabelle 9: Erhaltene Phasen bei Versuchen mit Kombinationen der Erdalkalimetalldifluoride (bestimmt aus XRPD-Daten).**

MgF <sub>2</sub> /CaF <sub>2</sub>		MgF <sub>2</sub> /BaF <sub>2</sub>	
T <sub>S</sub> = -50 °C, MgF <sub>2</sub> :CaF <sub>2</sub> = 1:1	MgF <sub>2</sub> (Rutil) + CaF <sub>2</sub>	T <sub>S</sub> = -20 °C, MgF <sub>2</sub> :BaF <sub>2</sub> = 6:1	MgF <sub>2</sub> (CaCl <sub>2</sub> )
T <sub>S</sub> = 100 °C, MgF <sub>2</sub> :CaF <sub>2</sub> = 2:1	MgF <sub>2</sub> (Rutil) + CaF <sub>2</sub>	T <sub>S</sub> = 25 °C, MgF <sub>2</sub> :BaF <sub>2</sub> = 5:1	MgF <sub>2</sub> (Rutil)
		T <sub>S</sub> = 80 °C, MgF <sub>2</sub> :BaF <sub>2</sub> = 1:1	MgBaF <sub>4</sub>
SrF <sub>2</sub> /BaF <sub>2</sub>		CaF <sub>2</sub> /BaF <sub>2</sub>	
T <sub>S</sub> = -140 °C, SrF <sub>2</sub> :BaF <sub>2</sub> = 1:1	(Sr <sub>0,5</sub> , Ba <sub>0,5</sub> )F <sub>2</sub>	T <sub>S</sub> = -80 °C, CaF <sub>2</sub> :BaF <sub>2</sub> = 2:1	(Ca <sub>0,73</sub> , Ba <sub>0,27</sub> )F <sub>2</sub> + BaF <sub>2</sub>
T <sub>S</sub> = 100 °C, SrF <sub>2</sub> :BaF <sub>2</sub> = 2:1	(Sr <sub>0,66</sub> , Ba <sub>0,33</sub> )F <sub>2</sub>	T <sub>S</sub> = -196 °C, CaF <sub>2</sub> :BaF <sub>2</sub> = 4:1	(Ca <sub>0,8</sub> , Ba <sub>0,2</sub> )F <sub>2</sub> + (Ca <sub>0,05</sub> , Ba <sub>0,95</sub> )F <sub>2</sub> + CaF <sub>2</sub>

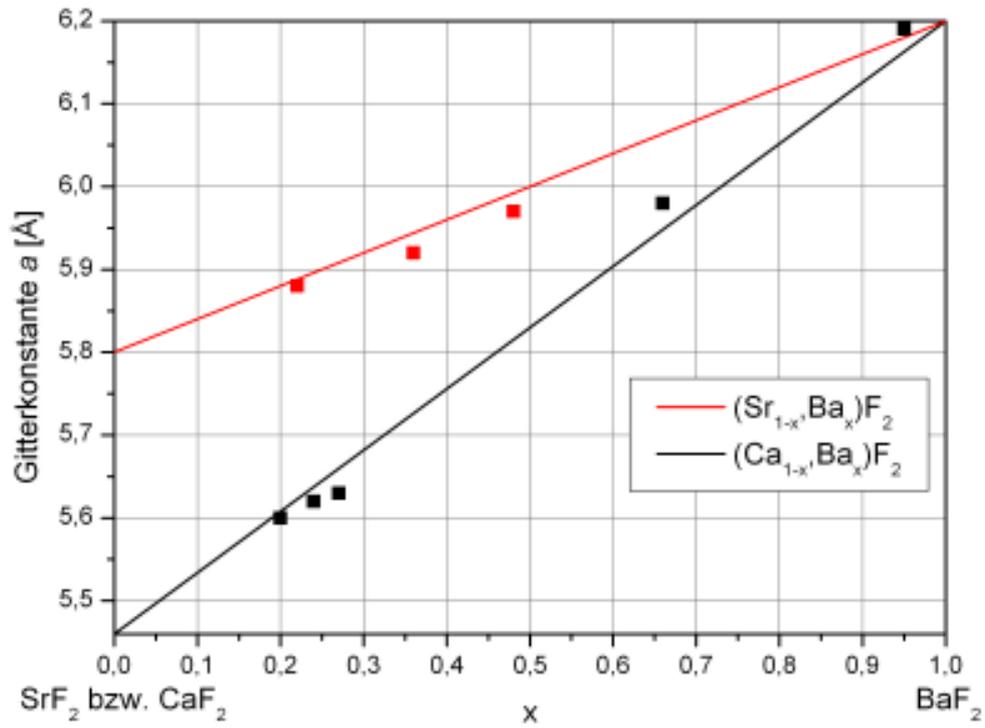


Abbildung 130: Gitterkonstanten der Mischkristalle  $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  (rot) und  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Ba}_x)\text{F}_2$  (schwarz) nach der Vegardschen Regel [112] mit erhaltenen experimentellen Werten (Quadrate).

### 3. Untersuchungen an Indiumchloriden

Die LT-ABD-Methode hat sich in dieser und früheren Arbeiten (vgl. Kapitel VI1.4, VI2.1.5 und [17, 20, 54]) als geeignet herausgestellt, neue metastabile Modifikationen einer Verbindung zu synthetisieren und Vorhersagen im Rahmen des Konzeptes der rationalen Syntheseplanung zu bestätigen. Für Indiumchloride liegen solche Vorhersagen nicht vor, allerdings bieten sich vielversprechende Möglichkeiten der Synthese neuer Modifikationen, die in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

#### 3.1 Indiumtrichlorid

##### 3.1.1 Einführung

Indiumtrichlorid ist bisher nur in einer Modifikation beschrieben worden, nämlich der  $\text{AlCl}_3$ -Schichtstruktur (Raumgruppe:  $C12/m1$ , Nr. 12) [115]. In diesem Strukturtyp bilden die Anionen eine kubische Abfolge zweidimensional dicht gepackter Schichten, in der die Oktaederlücken jeder übernächsten Schicht zu  $2/3$  mit Kationen gefüllt sind. Die  $\text{AlCl}_6$ -Oktaeder sind nur innerhalb der Schichten und hier über Kanten verknüpft (siehe Abbildung 131). Alternative Strukturen hierzu finden sich bei anderen Trihalogeniden. Im Bismuttriiodid-Typ bilden die Anionen statt einer kubischen eine hexagonale Abfolge. Auch der Strukturtyp von  $\text{AlF}_3$ , in dem auch  $\text{InF}_3$  kristallisiert [116] und der eine verzerrte Variante des  $\text{ReO}_3$ -Strukturtyps darstellt, könnte eine mögliche Modifikation von  $\text{InCl}_3$  sein. Da in amorphen Proben nur Nahordnung vorherrscht, die mittels Röntgendiffraktometrie nicht bestimmt werden kann, werden raman-spektroskopische Untersuchungen an den hergestellten Schichten durchgeführt. In der Literatur wurden an kristallinem und geschmolzenem  $\text{InCl}_3$  raman-spektroskopische Untersuchungen [117] beschrieben. Auch könnten sich durch den Verlust von Chlor aus den abgeschiedenen, amorphen Proben gemischtvalente Verbindungen ergeben. Es sind einige derartige Verbindungen bekannt, wie z.B.  $\text{InCl}_2$  [118],  $\text{In}_5\text{Cl}_9$  [119],  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  [120] und  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  [121].

Im Folgenden werden die Experimente zur Abscheidung und die Charakterisierung von  $\text{InCl}_3$  beschrieben.

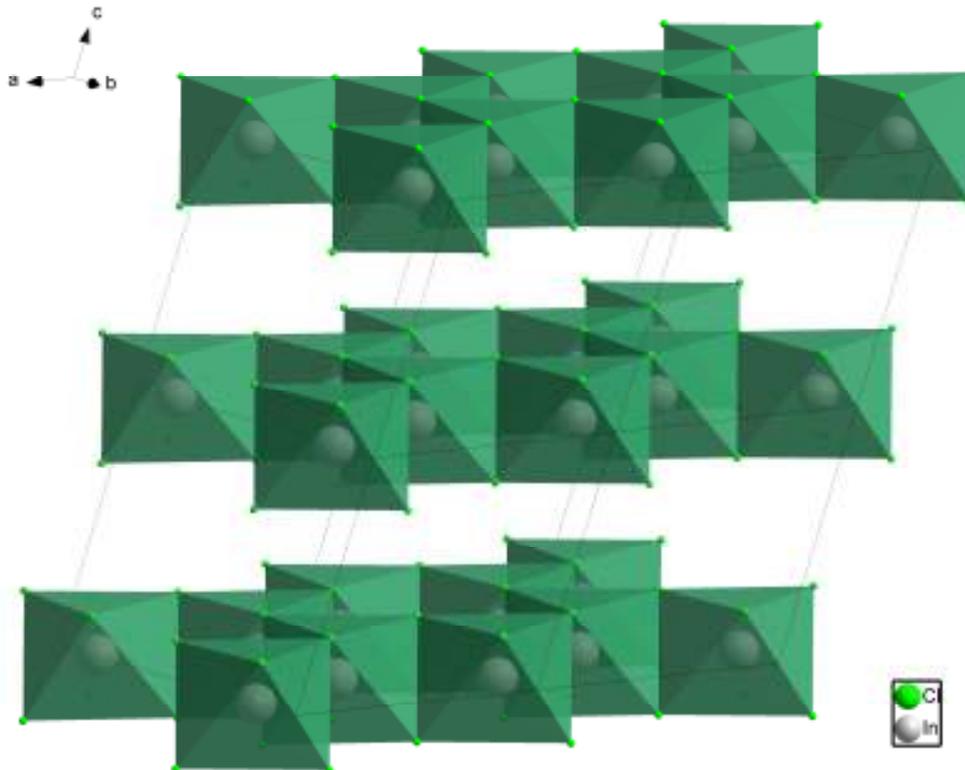


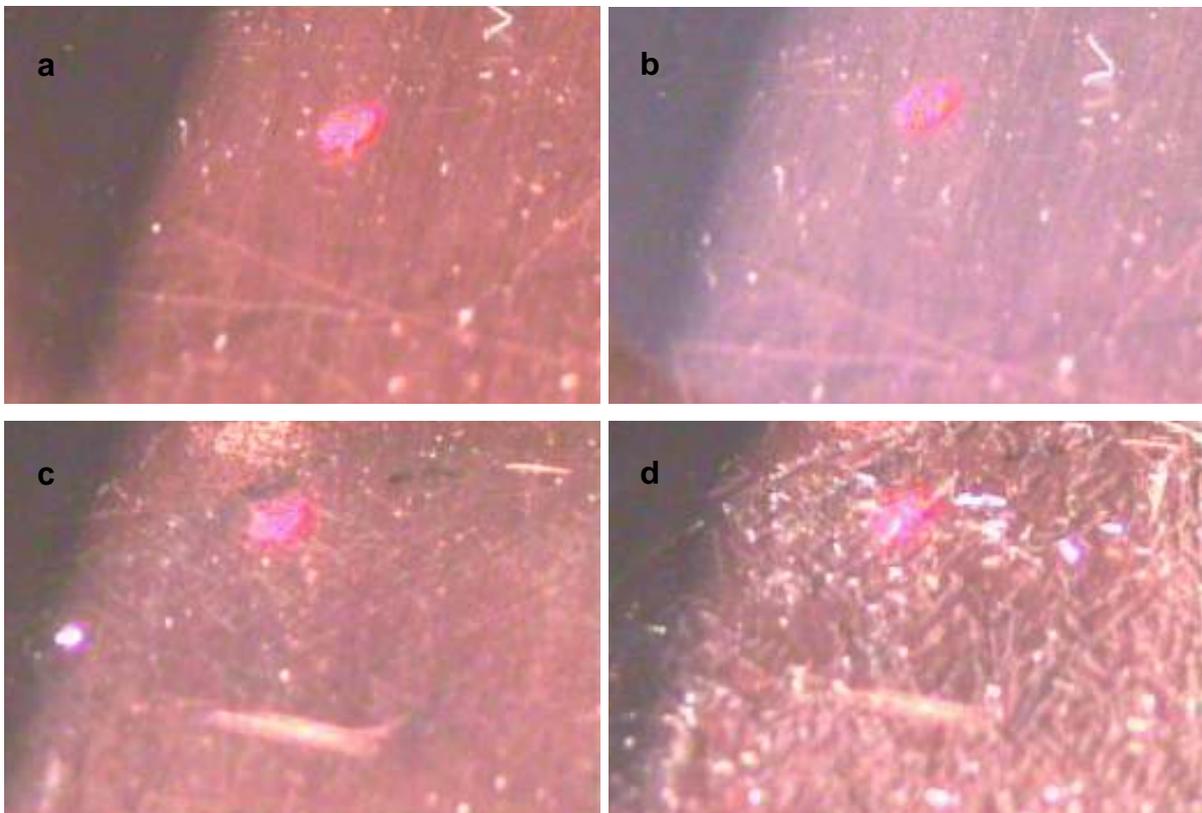
Abbildung 131: Kristallstruktur von  $\text{InCl}_3$ .

### 3.1.2 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial diente Indiumtrichlorid-Pulver (99,999 %, Alfa Aesar, USA). Die Versuche wurden wie in Kapitel V1.6 beschrieben durchgeführt. Die Verdampfung erfolgte aus einer Effusionszelle bei konstanter Temperatur. Diese betrug 165 bis 210 °C. Daraus resultiert ein Dampfdruck nach Gleichung (2) (S. 24) zwischen  $5,6 \cdot 10^{-6}$  und  $3,2 \cdot 10^{-4}$  mbar (mit  $A = 8265$ ,  $B = 13,62$  und  $C = 0$ ) [55]. Laserablationsversuche wurden an Tabletten aus gepresstem  $\text{InCl}_3$ -Pulver durchgeführt. Die Substrattemperatur wurde während der Abscheidung auf einen Wert zwischen -196 °C und Raumtemperatur eingestellt. Die Abscheidungen wurden auf (0001)-orientierten Saphirsubstraten und für Ramanuntersuchungen zusätzlich auf polierten Kupfersubstraten durchgeführt.

### 3.1.3 Ergebnisse

In Abbildung 132 sind die fotografischen Aufnahmen zweier  $\text{InCl}_3$ -Proben dargestellt, die mit unterschiedlichen Dampfdrücken abgeschieden wurden (Aufnahmeart siehe Kapitel VI 1.3). Die Proben sind nach der Abscheidung bei  $-196\text{ °C}$  weitgehend transparent (Abbildung 132 a und c). Die bei niedrigem Dampfdruck abgeschiedene Probe wird bei Temperaturerhöhung opak (Abbildung 132 b). Die Probe, die bei einem 6-fach höheren Dampfdruck abgeschieden wurde, zeigt bei Temperaturerhöhung eine gröbere Oberflächenstruktur und entwickelt nadelförmige Kristallite (Abbildung 132 d).

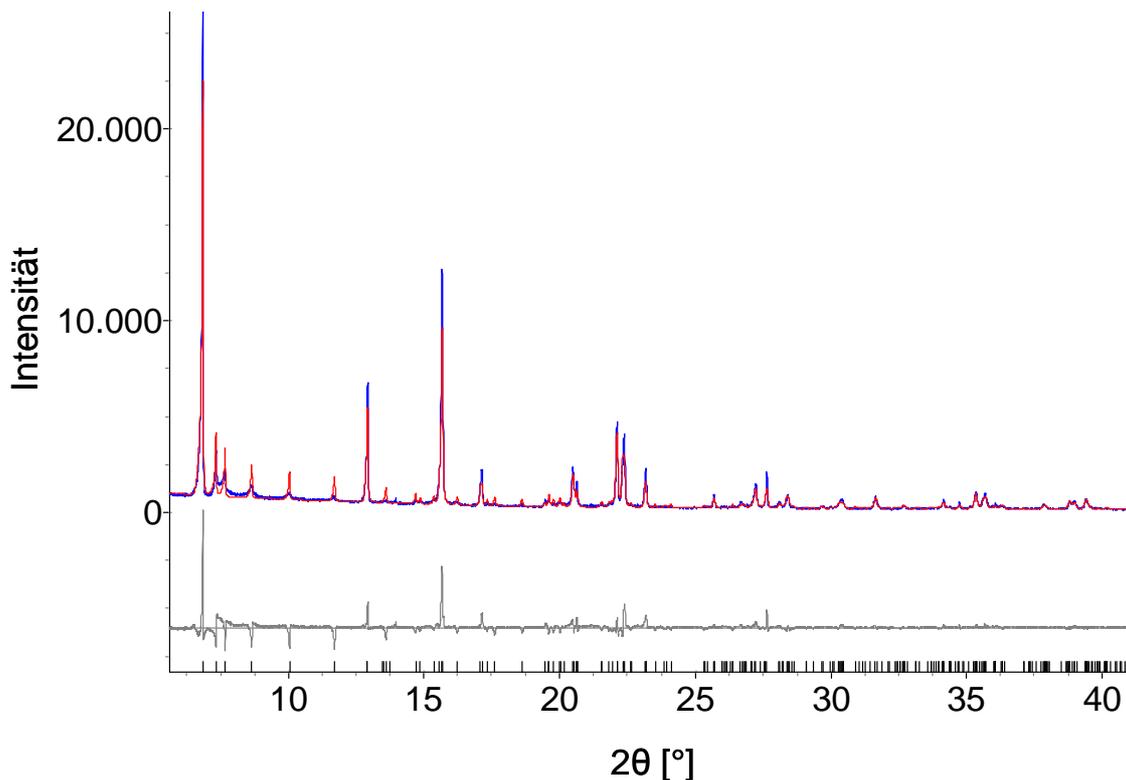


**Abbildung 132: Fotografische Aufnahmen von  $\text{InCl}_3$ -Proben (Saphirsubstrat,  $-196\text{ °C}$  Substrattemperatur), mit  $2,4 \cdot 10^{-5}$  mbar  $\text{InCl}_3$ -Dampfdruck (a:  $-196\text{ °C}$ , b:  $140\text{ °C}$ ); mit  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{InCl}_3$ -Dampfdruck (c:  $-196\text{ °C}$  und d:  $25\text{ °C}$ ).**

#### 3.1.3.1. Röntgenpulveruntersuchungen

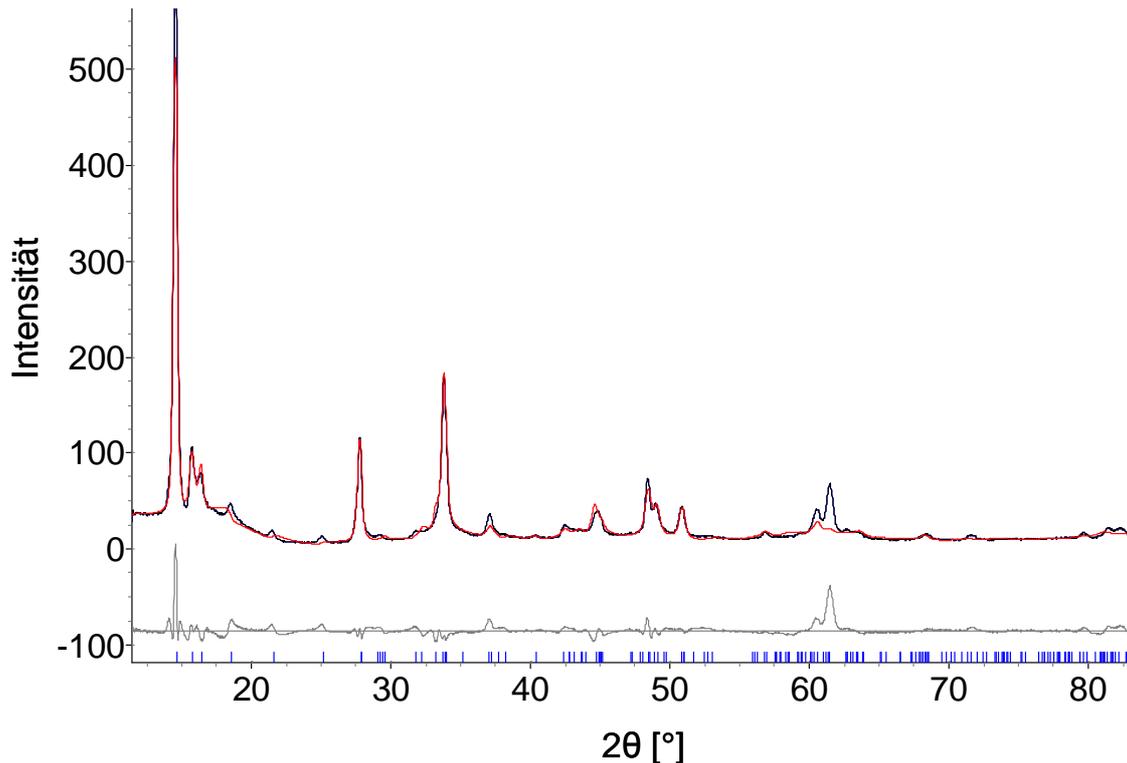
Zur Kontrolle der Reinheit und zur Gewinnung von Referenzdaten wurde zunächst eine Rietveldverfeinerung (Abbildung 133) an einem gemessenen Diffraktogramm

der Ausgangssubstanz durchgeführt (D8-Advance, Mo-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ), Transmissionsmodus,  $\text{InCl}_3$ -Pulver in Kapillare). Diese ergab mit einer Kristallitgröße von  $1752 \text{ nm}$  für die Gitterkonstanten  $a = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,31 \text{ \AA}$  und  $\beta = 109,62^\circ$  ( $R_p = 11,72 \%$ ) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten ( $a = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,11 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,31 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109,8^\circ$  [115]).



**Abbildung 133: Rietveldverfeinerung von  $\text{InCl}_3$ -Pulver (99,999 %, Alfa Aesar, USA), gemessen bei  $25^\circ \text{C}$  mit Mo-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ); gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm:  $\text{InCl}_3$ .**

Die Abscheidungen von  $\text{InCl}_3$  bei einer Substrattemperatur von  $-100^\circ \text{C}$  und Raumtemperatur ergaben Proben, die direkt kristallin mit Kristallitgrößen von mehr als  $50 \text{ nm}$  vorlagen. Abbildung 134 zeigt die Rietveldverfeinerung einer Probe, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurde. Die Gitterparameter liegen mit  $a = 6,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,40 \text{ \AA}$  und  $\beta = 109,50^\circ$  nahe an den Literaturwerten [115]. Es ergibt sich eine Kristallitgröße von  $66 \text{ nm}$  ( $R_p = 11,72 \%$ ). Der Untergrund im Bereich von ca.  $15$  bis  $20^\circ$  in  $2\theta$  ist durch den Messaufbau begründet (vgl. V2.1). Beobachtete Intensitätsabweichungen entlang der Beugungskegel, die mit dem verwendeten Flächendetektor aufgenommen wurden, lassen auf Textureffekte in der Probe schließen und führen zu den Abweichungen in der Rietveldverfeinerung (z.B. bei  $61^\circ$  in  $2\theta$ ).



**Abbildung 134: Rietveldverfeinerung von  $\text{InCl}_3$  (abgeschieden bei 25 °C (RT), Saphirsubstrat,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\text{InCl}_3$ -Dampfdruck), gemessenes Diffraktogramm (schwarz), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm:  $\text{InCl}_3$ .**

Wird  $\text{InCl}_3$  auf Substraten bei  $-196$  °C und geringen Dampfdrücken abgeschieden, können amorphe Proben erhalten werden. Für eine Abscheidung mit einem Dampfdruck von  $5,6 \cdot 10^{-6}$  mbar sind in Abbildung 135 die entsprechenden Diffraktogramme dargestellt. Die Probe beginnt bei Raumtemperatur zu kristallisieren und erreicht bis zu einer Temperatur von 100 °C eine Kristallitgröße von 12 nm. Hierbei tritt zuerst bei  $14,9^\circ$  in  $2\theta$  der (001)-Reflex auf, der auch der intensivitätsstärkste Reflex ist. Für diesen Reflex ergibt sich ein d-Wert von  $5,9$  Å, was dem Schichtabstand der  $\text{InCl}_3$ -Struktur entspricht. Dies bedeutet, dass die Stapelung der Schichten schon geordnet vorliegt, während die Schichten selbst noch weitgehend ungeordnet sind. Dies könnte durch eine statistische Besetzung der Oktaederlücken mit Indium bedingt sein.

Bei Abscheidungen mit höheren Dampfdrücken und  $-196$  °C Substrattemperatur sind die Proben kristallin. Abbildung 136 zeigt das Diffraktogramm einer Probe mit einer Kristallitgröße von 37 nm, die sich beim Aufheizen nicht ändert. Sie entsprechen in ihrer Kristallinität den amorph abgeschiedenen und durch Aufheizen kristallisierten Proben, denn auch hier tritt die Textur in c-Richtung auf.

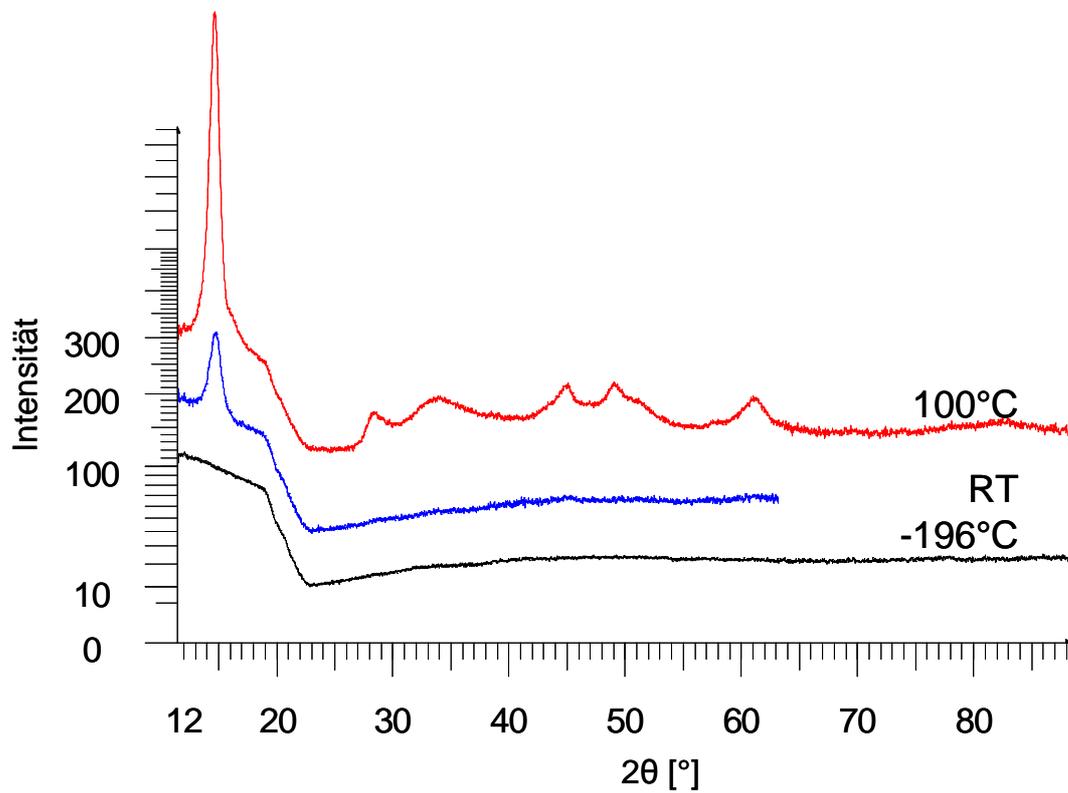


Abbildung 135: Röntgenpulverdiffraktogramme von InCl<sub>3</sub> (abgeschieden bei -196 °C, Saphirsubstrat,  $5,6 \cdot 10^{-6}$  mbar InCl<sub>3</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C, 25 °C (RT) und 100 °C.

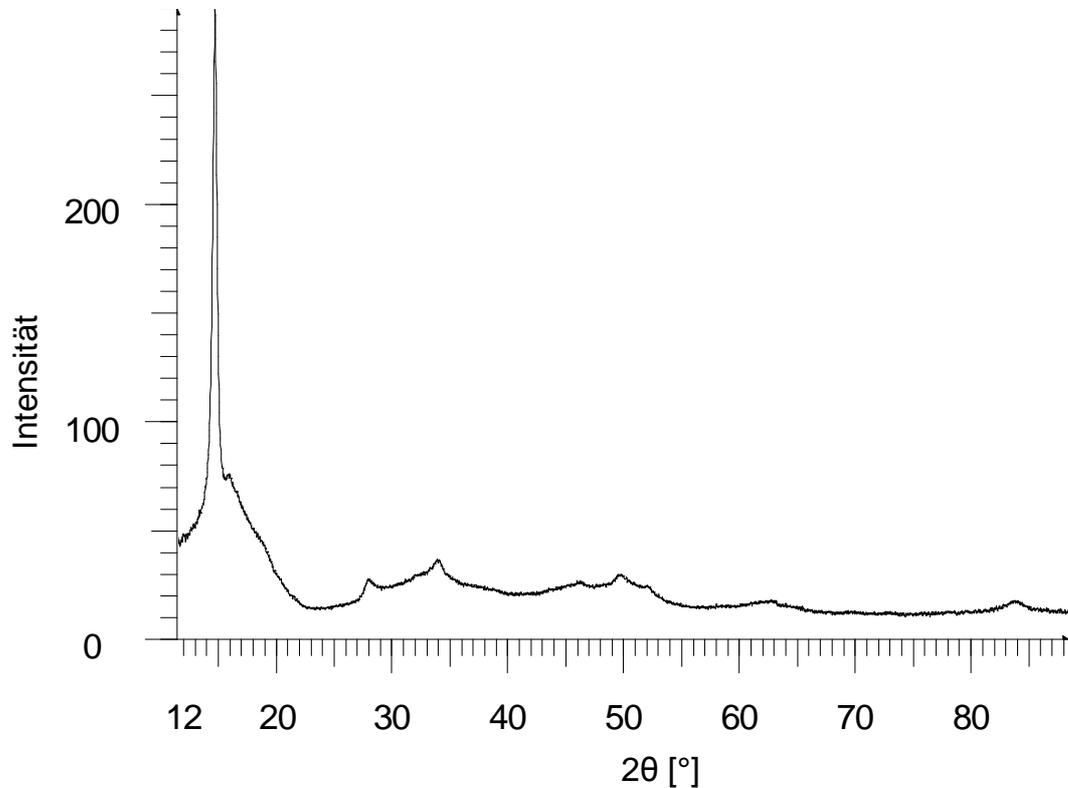


Abbildung 136: Röntgenpulverdiffraktogramme von InCl<sub>3</sub> (abgeschieden bei -196 °C, Saphirsubstrat,  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mbar InCl<sub>3</sub>-Dampfdruck), gemessen bei: -196 °C.

### 3.1.3.2. Ramanspektroskopie

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen an  $\text{InCl}_3$  lieferten neben dem Signal des Substrats Ramansignale der Probe (bei niedrigen Signalintensitäten, vgl. Kapitel VI.2.1.4.6). Für eine Probe auf Saphirsubstrat ist eine deutliche Ramanbande bei  $280 \text{ cm}^{-1}$  neben den Banden des Saphirs erkennbar (Abbildung 137, 1). Bei den Untersuchungen an einer Probe, die auf einem Kupfersubstrat abgeschieden wurde (Abbildung 137, 2), treten drei Ramansignale bei  $160$ ,  $280$  und  $305 \text{ cm}^{-1}$  auf. In der Literatur [117] wurden folgende Banden beschrieben: Im kristallinen  $\text{InCl}_3$  eine starke Bande bei  $281 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) und eine schwache bei  $305 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ); dagegen für geschmolzenes  $\text{InCl}_3$  starke Banden bei  $297$  und  $350 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ) und schwache Banden bei  $161$  ( $B_{2g}$ ),  $267$  ( $B_{3g}$ ) und  $381 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ). Der Vergleich der Ergebnisse mit diesen Werten ergibt folgende Interpretation. Da, wie durch die Röntgenuntersuchungen festgestellt, hauptsächlich schwach kristalline Proben mit Textur vorliegen, können hier Banden von geordnetem und ungeordnetem  $\text{InCl}_3$  nebeneinander auftreten. Dem kristallinen  $\text{InCl}_3$  kann das gemessene Ramansignal bei  $280 \text{ cm}^{-1}$  und dem ungeordneten  $\text{InCl}_3$  das Signal bei  $160 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die gemessene Bande bei  $305 \text{ cm}^{-1}$  könnte von beiden Zuständen stammen.

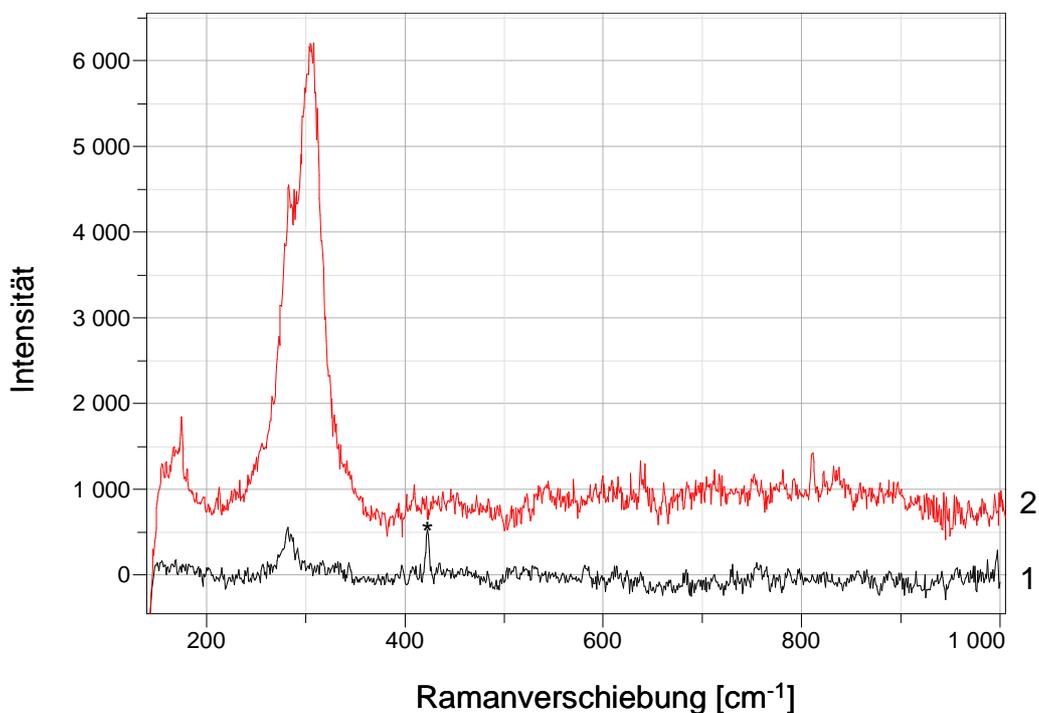


Abbildung 137: Ramanspektren von  $\text{InCl}_3$ , gemessen bei  $25 \text{ °C}$ , 1: abgeschieden bei  $-196 \text{ °C}$ , Saphirsubstrat (\*),  $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$   $\text{InCl}_3$ -Dampfdruck), 2: abgeschieden bei  $-100 \text{ °C}$ , Kupfersubstrat,  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$   $\text{InCl}_3$ -Dampfdruck.

### 3.1.3.3. Abscheidungen mittels Laserablation

Die Versuche, Proben von  $\text{InCl}_3$  durch Laserablation an gepressten Tabletten auf ein gekühltes Substrat abzuscheiden, waren erfolglos. Entsprechend den Ergebnissen an  $\text{SrF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  konnte auch für  $\text{InCl}_3$  (bei maximaler Laserintensität und Rastergeschwindigkeit) nur eine sehr geringe Abtragung auf dem Target beobachtet werden, und es war auf dem Substrat kein Probenmaterial röntgenographisch messbar und optisch sichtbar.

### 3.1.4 Diskussion

Die Experimente mit  $\text{InCl}_3$  ergaben bei entsprechender Wahl der Abscheideparameter amorphe Proben. Dazu dürfen die Substrattemperatur höchstens  $-196\text{ °C}$  und der Dampfdruck höchstens  $5,6 \cdot 10^{-6}$  mbar betragen. Im Übrigen sind die Proben nach der Abscheidung kristallin mit Kristallitgrößen von maximal 50 nm bei Abscheidungen bei  $-196\text{ °C}$  und Kristallitgrößen von mehr als 50 nm für höhere Substrattemperaturen. Amorphe Proben kristallisieren bei Erreichen von Raumtemperatur. Als Strukturtyp der kristallinen Phase konnte die  $\text{AlCl}_3$ -Schichtstruktur (Raumgruppe:  $C12/m1$ , Nr. 12) [115] angepasst werden. Die bei niedrigen Substrattemperaturen abgeschiedenen Proben sind schwach kristallin und weisen einen intensitätsstarken (001)-Reflex auf. Dies bedeutet, dass die Stapelung der Schichten bereits vorliegt, während innerhalb der Schichten weitgehend schwache Ordnung vorherrscht. In Abbildung 138 sind die erhaltenen Phasen in Abhängigkeit der Abscheideparameter und der Messtemperatur dargestellt. Ramanspektroskopische Untersuchungen ergaben das Auftreten von Banden, die in der Literatur kristallinem und geschmolzenem  $\text{InCl}_3$  zugeordnet wurden. Daher kann bei den vorliegenden schwach kristallinen Proben von einer Mischung aus kristallinem und ungeordnetem  $\text{InCl}_3$  ausgegangen werden.

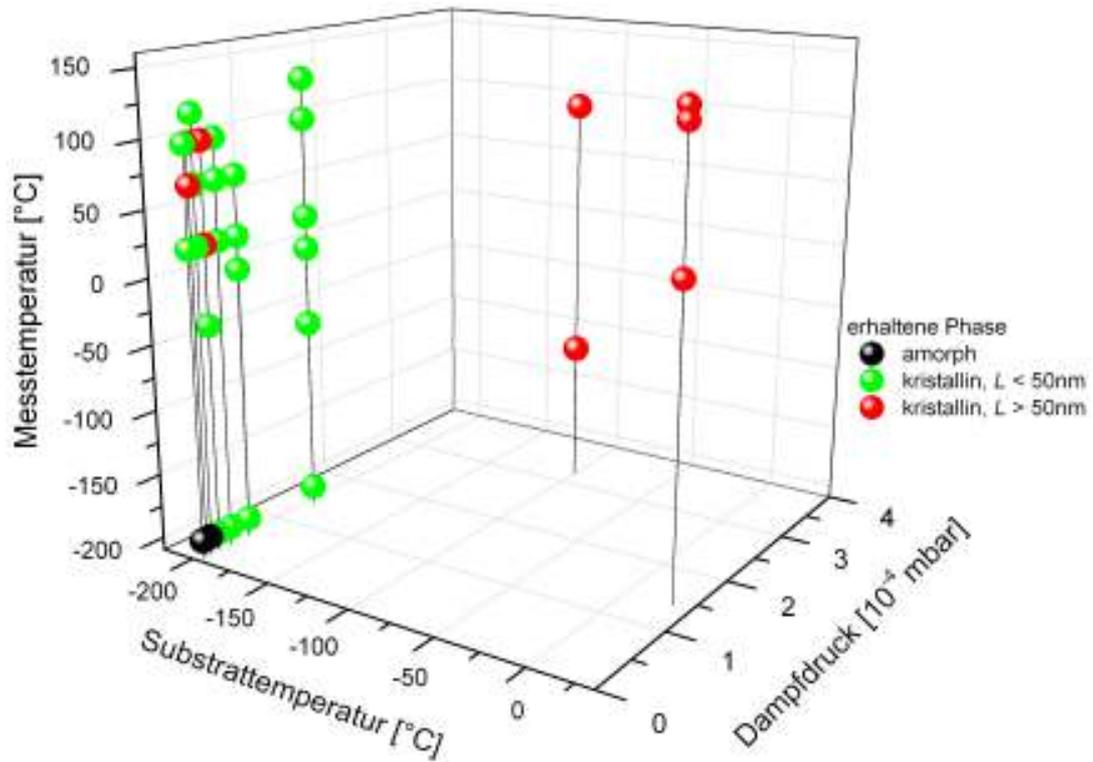


Abbildung 138: Erhaltene Phasen von  $\text{InCl}_3$  als Funktion der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung und der Messtemperatur, auf Saphirsubstraten abgeschieden; farbliche Darstellung: amorphes  $\text{InCl}_3$  (schwarz), kristallines  $\text{InCl}_3$  (mit Kristallitgröße  $L < 50\text{nm}$ , grün; mit  $L > 50\text{nm}$ , rot); schwarze Linien beziehen sich auf einzelne Experimente.

## 3.2 Indiummonochlorid

### 3.2.1 Einführung

Für Indiummonochlorid sind zwei Polymorphe bekannt [122]. Die Raumtemperatur-Modifikation von InCl (gelbes RT-InCl) wird mit einer verzerrten Kochsalzstruktur mit  $a = 12,373 \text{ \AA}$  (Raumgruppe:  $P2_13$ , Nr. 198) beschrieben. Ein Phasenübergang wurde bei ca.  $117 \text{ °C}$  beobachtet und die Hochtemperatur-Modifikation (rotes HT-InCl) in einer orthorhombischen Struktur mit  $a = 4,242 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,32 \text{ \AA}$  und  $c = 4,689 \text{ \AA}$  (Raumgruppe:  $Cmcm$ , Nr. 63) identifiziert. In Abbildung 139 sind die Strukturmodelle der beiden Polymorphen von InCl dargestellt. Für die RT-Modifikation ist ein Ausschnitt der Einheitszelle mit verschiedenen InCl-Abständen dargestellt, aus dem die verzerrte Kochsalzstruktur deutlich wird. In der HT-Modifikation ist Chlor von fünf Indiumatomen umgeben. In b-Richtung liegt der kürzeste In-Cl-Abstand ( $2,875 \text{ \AA}$ ), und mit weiteren vier Indiumatomen in der a-c-Ebene (mit jeweils einem Abstand von  $3,205 \text{ \AA}$  zum Chloratom) liegt eine quadratische Pyramide vor. Durch die Abscheidung von InCl-Proben mit der LT-ABD-Methode ist es möglich, neue Modifikationen und Phasenumwandlungen zu untersuchen. Wie auch bei  $\text{AgNO}_3$  [16] kann es möglich sein, die HT-Modifikation bei tiefen Temperaturen zu erhalten. Die Experimente zur Abscheidung und die Charakterisierung von InCl werden im Folgenden beschrieben.

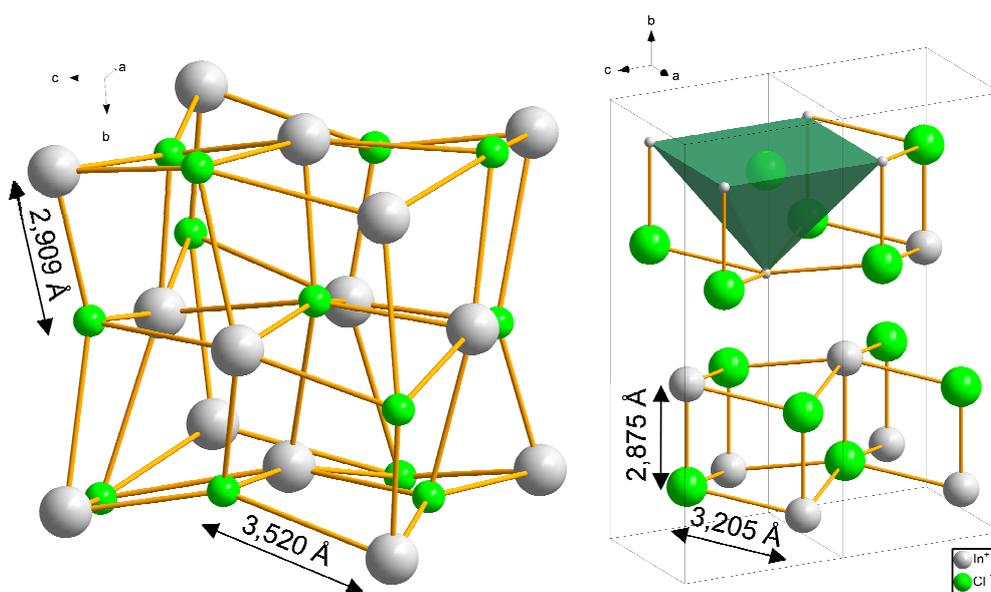


Abbildung 139: Strukturmodelle der Polymorphe von InCl: links: RT-InCl, rechts: HT-InCl.

### 3.2.2 Probenpräparation

Die Abscheidungen wurden mit Indiummonochlorid-Pulver in der RT-Modifikation (99,995 %, Alfa Aesar, USA) als Ausgangsmaterial durchgeführt (vgl. Kapitel V1.6) und zur Verdampfung bei konstanter Temperatur wurde eine Effusionszelle benutzt. Deren Temperatur wurde zwischen 105 bis 135 °C eingestellt, woraus sich ein Dampfdruck, berechnet nach Gleichung (2) (S. 24), von  $5,9 \cdot 10^{-5}$  bis  $4,7 \cdot 10^{-4}$  mbar ergibt (mit  $A = 4635$ ,  $B = 8,03$  und  $C = 0$ ) [55]. Als Substrate wurden Saphirsubstrate (in (0001)- und (1120)-Orientierung) verwendet. Die Substrattemperatur lag während der Abscheidung bei einem Wert zwischen -228 °C und Raumtemperatur. Die Abscheiderate von InCl wurde in Abhängigkeit des InCl-Dampfdrucks mit dem Schichtdickenmessgerät (Schwingquarz, QCM, vgl. Kapitel VI1.2VI) bestimmt (siehe Abbildung 140). Die Schichtdicke der Proben betrug einige hundert Nanometer bis zu einigen Mikrometern, je nach Wahl der Abscheiderate und der Dauer des Experiments.

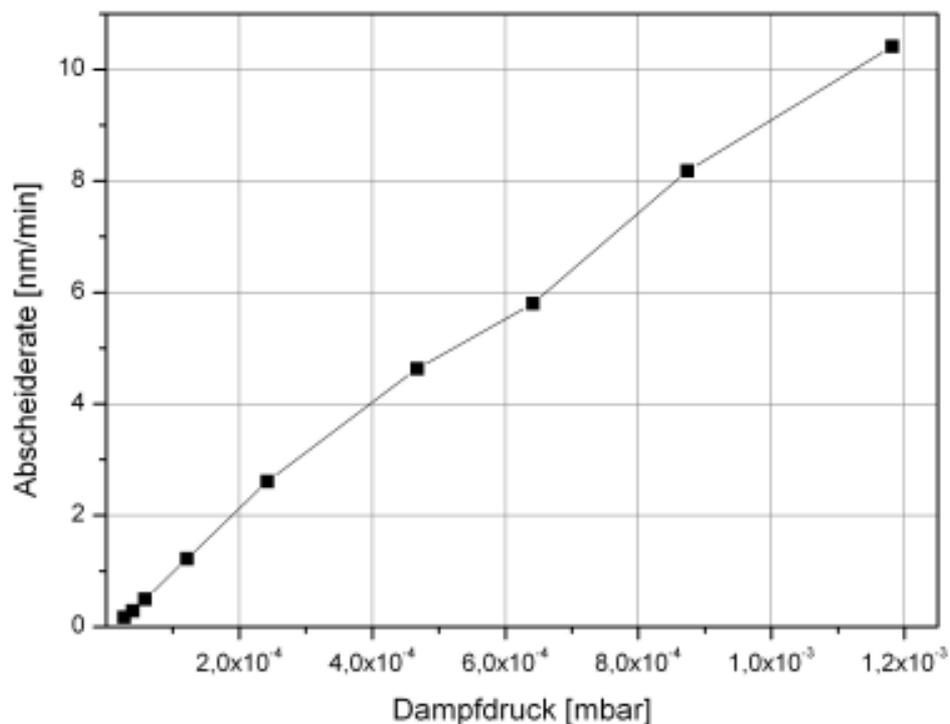


Abbildung 140: Abscheiderate in Abhängigkeit vom Dampfdruck des InCl.

### 3.2.3 Ergebnisse

Wird InCl mit einer Substrattemperatur von 25 °C abgeschieden, ist die erhaltene Probe gelblich opak. In Abbildung 141 a ist die fotografische Aufnahme dargestellt (Aufnahmeart siehe Kapitel VI 1.3). Die InCl-Proben, die bei Substrattemperaturen zwischen -228 und -100 °C abgeschieden wurden, sind transparent und werden bei Erreichen von 60 °C gelblich opak (Abbildung 141 b, c).

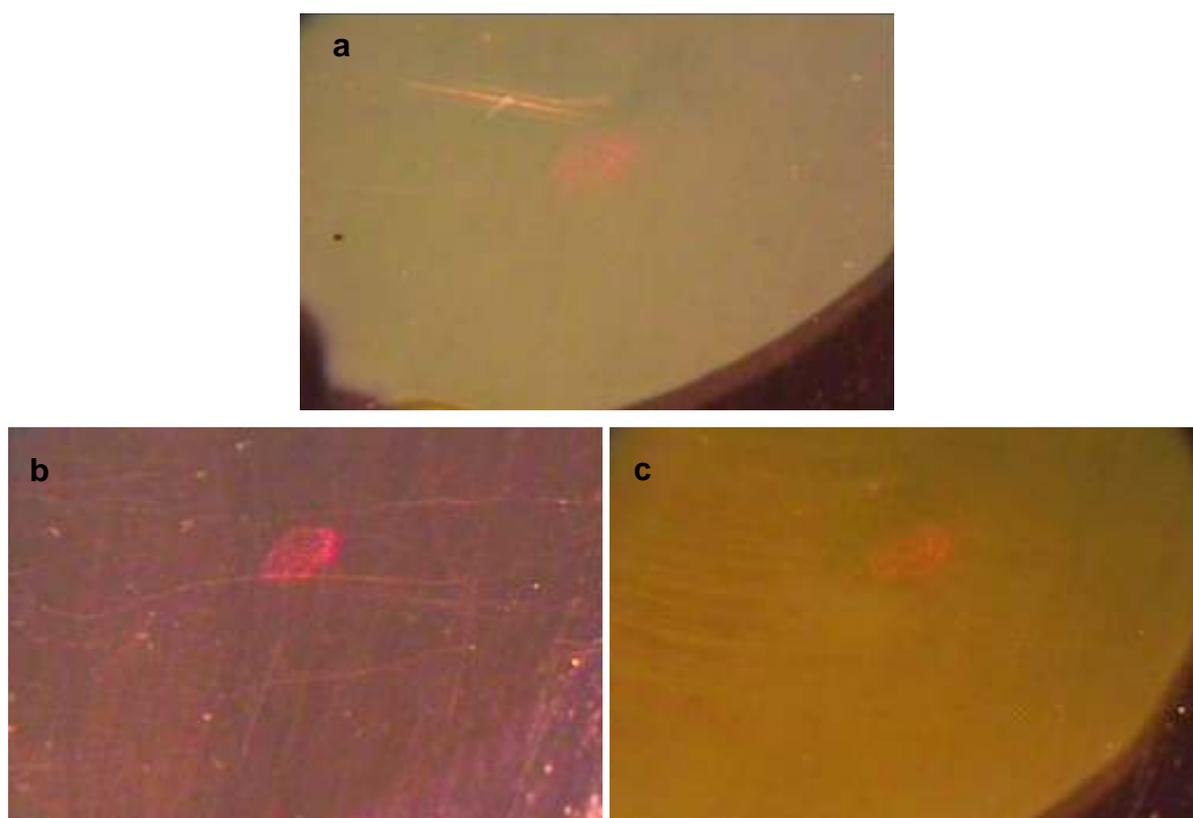


Abbildung 141: Fotografische Aufnahmen von InCl-Proben (abgeschieden auf Saphirsubstraten mit der Substrattemperatur und den InCl-Dampfdrücken: a: 25 °C,  $1,7 \cdot 10^{-4}$  mbar; b und c: -228 °C,  $4,7 \cdot 10^{-4}$  mbar), bei: a: 25 °C, b: -228 °C und c: 60 °C.

#### 3.2.3.1. Röntgenpulveruntersuchungen

Zunächst wurde die Ausgangssubstanz untersucht, um Referenzdaten zu erhalten, die bei der späteren Auswertung der Messungen an InCl-Proben hilfreich sind. Die Rietveldverfeinerung (Abbildung 142) ergab für die Ausgangssubstanz die RT-Modifikation des InCl mit dem Gitterparameter  $a = 12,36 \text{ \AA}$ , welches mit einer geringen Menge an  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  verunreinigt ist (13,8 Gew.-%,  $a = 12,36 \text{ \AA}$ ,  $R_p = 8,54 \%$ ).

Wird InCl auf Saphirsubstraten bei Raumtemperatur abgeschieden, liegt nach der Abscheidung kristallines InCl (Abbildung 143) ausschließlich in der RT-Modifikation ( $a = 12,19 \text{ \AA}$ ,  $L = 83,5 \text{ nm}$ ) vor (Abbildung 144).

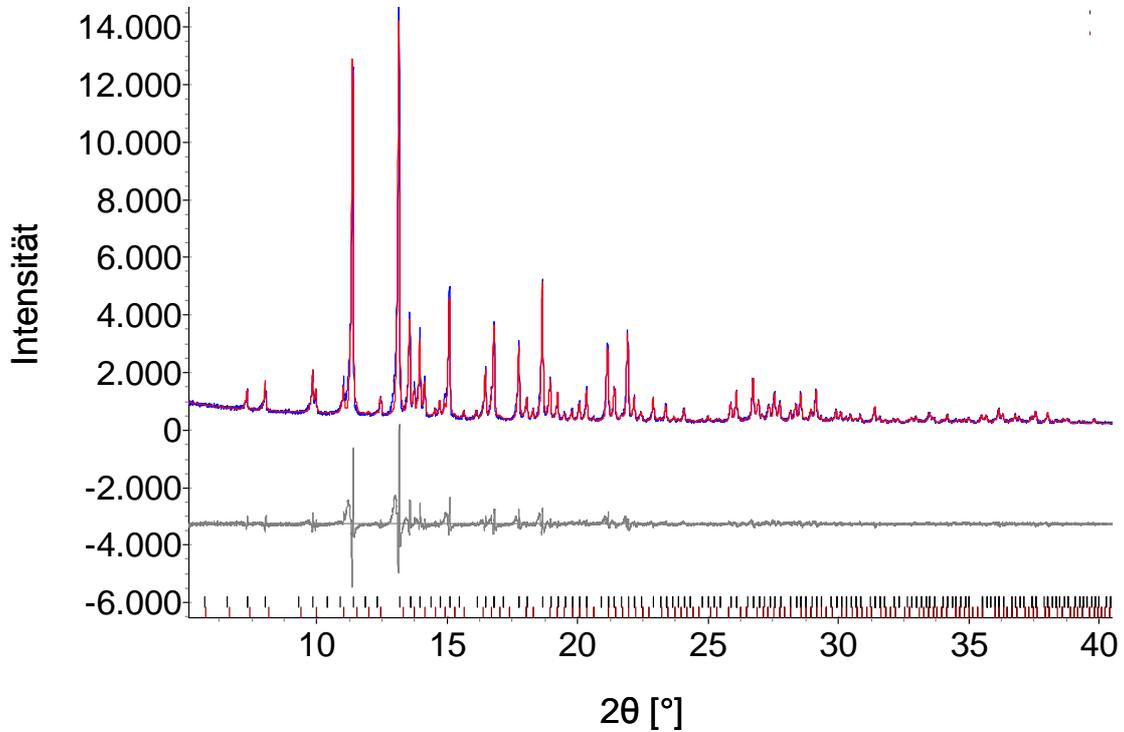


Abbildung 142: Rietveldverfeinerung von InCl-Pulver (99,995 %, Alfa Aesar, USA), gemessen bei 25 °C mit Mo-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ); gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramme: RT-InCl (schwarz),  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  (rot).

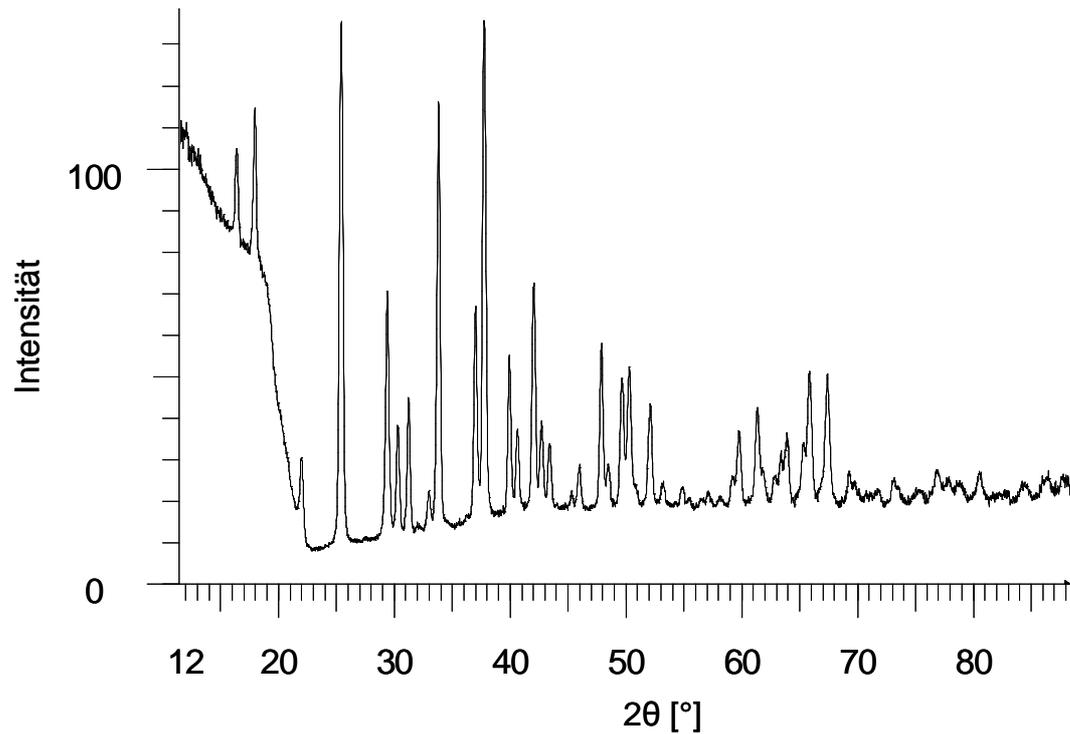


Abbildung 143: Röntgenpulverdiffraktogramm von InCl (abgeschieden bei 25 °C, Saphirsubstrat,  $1,7 \cdot 10^{-4}$  mbar InCl-Dampfdruck), gemessen bei: 25 °C.

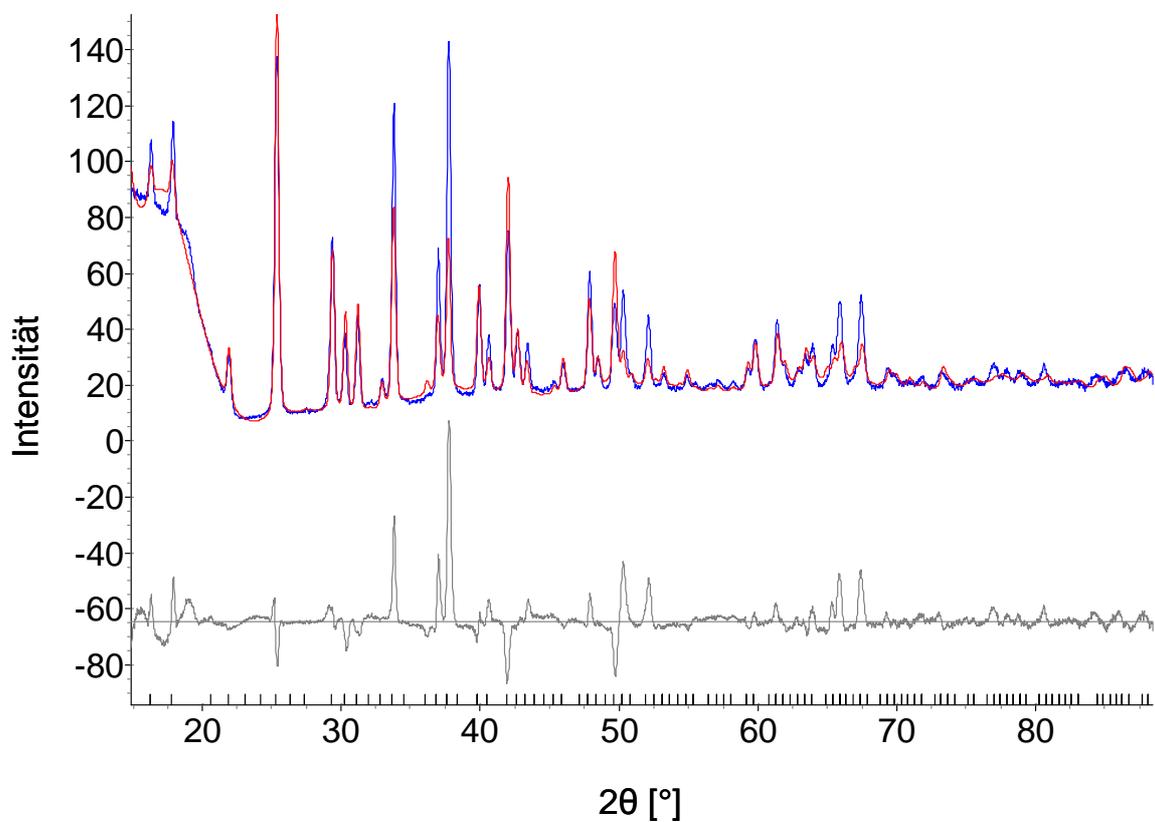
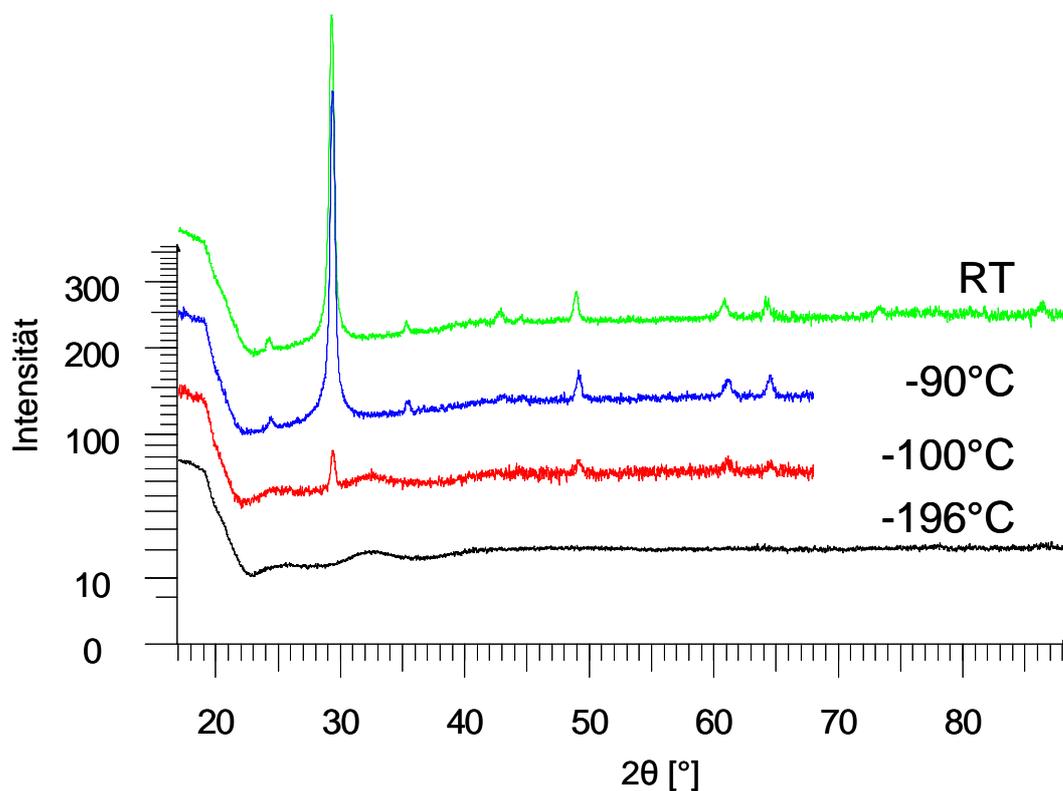


Abbildung 144: Rietveldverfeinerung von InCl (am Diffraktogramm aus Abbildung 143), gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm: InCl (RT-Modifikation).

Mit einer Substrattemperatur von  $-196\text{ °C}$  während der Abscheidung bilden sich amorphe Proben (Abbildung 145). Während des Aufheizens startet ab einer Temperatur von  $-90\text{ °C}$  die Kristallisation, die bei Raumtemperatur abgeschlossen ist. Die kristallisierte Probe kann in diesem Fall als HT-InCl identifiziert werden. Die Rietveldverfeinerung (Abbildung 146) ergibt die Gitterparameter  $a = 4,235\text{ Å}$ ,  $b = 12,21\text{ Å}$  und  $c = 4,606\text{ Å}$  und eine Kristallitgröße von  $126\text{ nm}$  bei  $R_p = 5,79\%$ . Diese Modifikation von InCl kann auch direkt bei Substrattemperaturen von  $-120$  und  $-100\text{ °C}$  erhalten werden. Bis  $50\text{ °C}$  treten keine Phasenübergänge mehr auf (Abbildung 147). Die Probe bleibt bei Aufbewahrung bei Raumtemperatur in der HT-Modifikation erhalten (Abbildung 147, oberes Diffraktogramm aufgenommen nach 6 Monaten). Wird die Probe höher aufgeheizt, beginnt sie ab ca.  $60\text{ °C}$  vom Substrat zu verdampfen, so dass im Vakuum weitere Untersuchungen nicht mehr möglich sind.



**Abbildung 145:** Röntgenpulverdiffraktogramme von InCl (abgeschieden bei  $-196\text{ °C}$ , Saphirsubstrat,  $5,9 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$  InCl-Dampfdruck), gemessen bei:  $-196\text{ °C}$ ,  $-100\text{ °C}$ ,  $-90\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$  (RT).

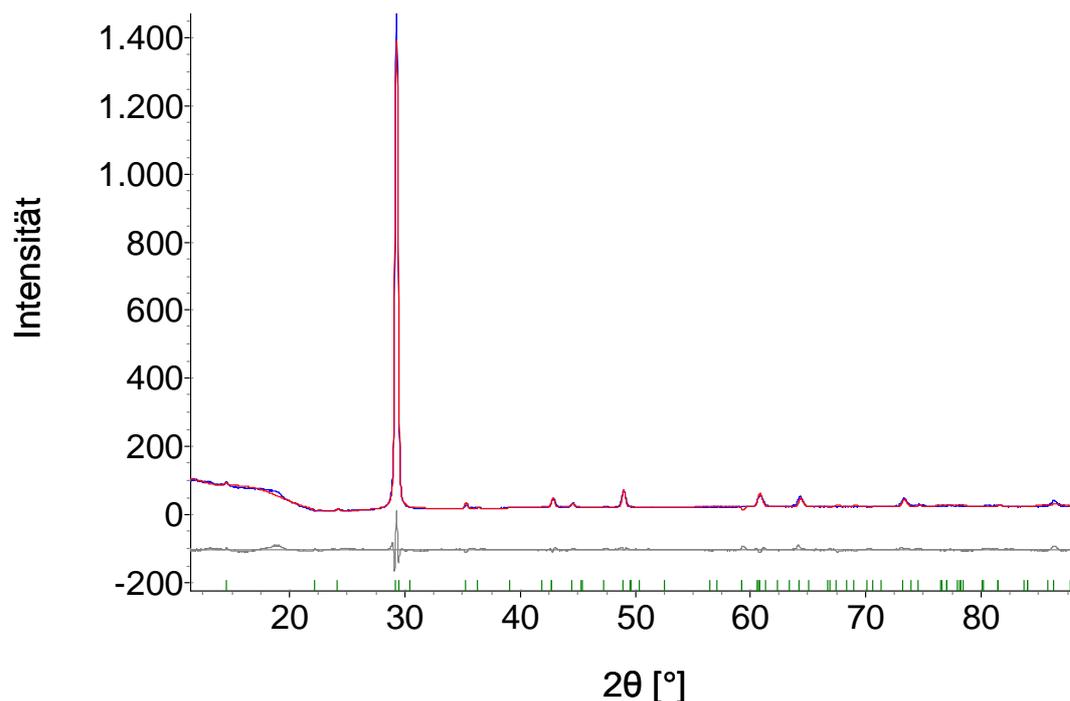


Abbildung 146: Rietveldverfeinerung von InCl (am oberen Diffraktogramm aus Abbildung 145), gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm: InCl (HT-Modifikation).

Tabelle 10: Kristallographische Daten und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von HT-InCl (aus Abbildung 146, abgeschieden bei -196 °C).

Temperatur	25 °C
Cu-K $\alpha$ Wellenlängen, $\lambda$ [Å]	1,54059, 1,54449
Messbereich ( $2\theta$ )	11 - 88°
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
Z	4
Zellparameter [Å]	$a = 4,235(1)$ $b = 12,212(1)$ $c = 4,606(1)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	238,2
Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	4,189(1)
Anzahl der Reflexe	63
In-Lage	(4c) 0, 0,1120(1), 0,25
Cl-Lage	(4c) 0, 0,3445(4), 0,25
$B_{eq}$	5,89(8)
$R_p$ [%] <sup>a)</sup>	5,79
$R_{wp}$ [%] <sup>a)</sup>	7,87
$R_{Bragg}$ [%] <sup>a)</sup>	2,272
Abstände [Å]	In-Cl: 2,84, 3,17, In-In: 3,58, 4,24, 4,61 Cl-Cl: 3,89, 4,24, 4,61

<sup>a)</sup>  $R_p$ ,  $R_{wp}$  und  $R_{Bragg}$  wie in Topas Version 4.1 [64].

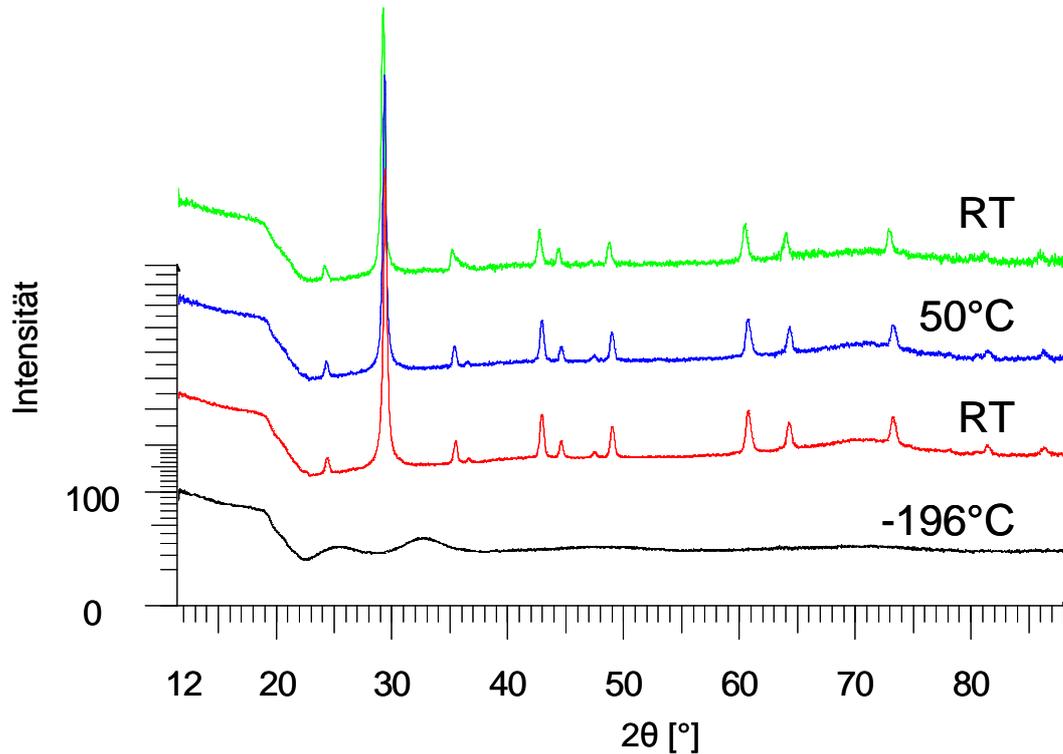


Abbildung 147: Röntgenpulverdiffraktogramme von InCl (abgeschieden bei  $-196\text{ °C}$ , Saphir-(1120)-Substrat,  $2,4 \cdot 10^{-4}$  mbar InCl-Dampfdruck), gemessen bei:  $-196\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$  (RT),  $50\text{ °C}$ .

Es werden auch amorphe Proben erhalten, die auf einem Substrat bei  $-228\text{ °C}$  abgeschieden werden. Hier wurde der Beginn der Kristallisation bei  $-70\text{ °C}$  beobachtet, bis  $50\text{ °C}$  treten keine weiteren Phasenübergänge auf (Abbildung 148). Auch hier kann die HT-Modifikation von InCl durch die Rietveldverfeinerung angepasst werden. Hierbei betragen die Gitterparameter  $a = 4,130\text{ Å}$ ,  $b = 11,876\text{ Å}$  und  $c = 4,536\text{ Å}$  sowie die Kristallitgröße  $74\text{ nm}$  bei  $R_p = 10,8\%$ . Die Gitterparameter sind hierbei alle kleiner als die Literaturwerte, wobei die größte Abweichung in der Schrumpfung der b-Achse besteht. Dadurch ergibt sich ein deutlich kleinerer In-Cl-Abstand von  $2,71\text{ Å}$  (Versuch bei  $-196\text{ °C}$ :  $2,84\text{ Å}$ ), da dieser in b-Richtung zeigt. Auch das Zellvolumen ( $\Delta V = 7\%$ ) und die übrigen Atomabstände sind kleiner (Tabelle 12), wobei die Abstände mit einem Anteil in Richtung der b-Achse besonders stark abweichen (In-In:  $3,37\text{ Å}$ , Cl-Cl:  $3,66\text{ Å}$ , vgl. Versuch bei  $-196\text{ °C}$ : In-In:  $3,58\text{ Å}$ , Cl-Cl:  $3,89\text{ Å}$ ).

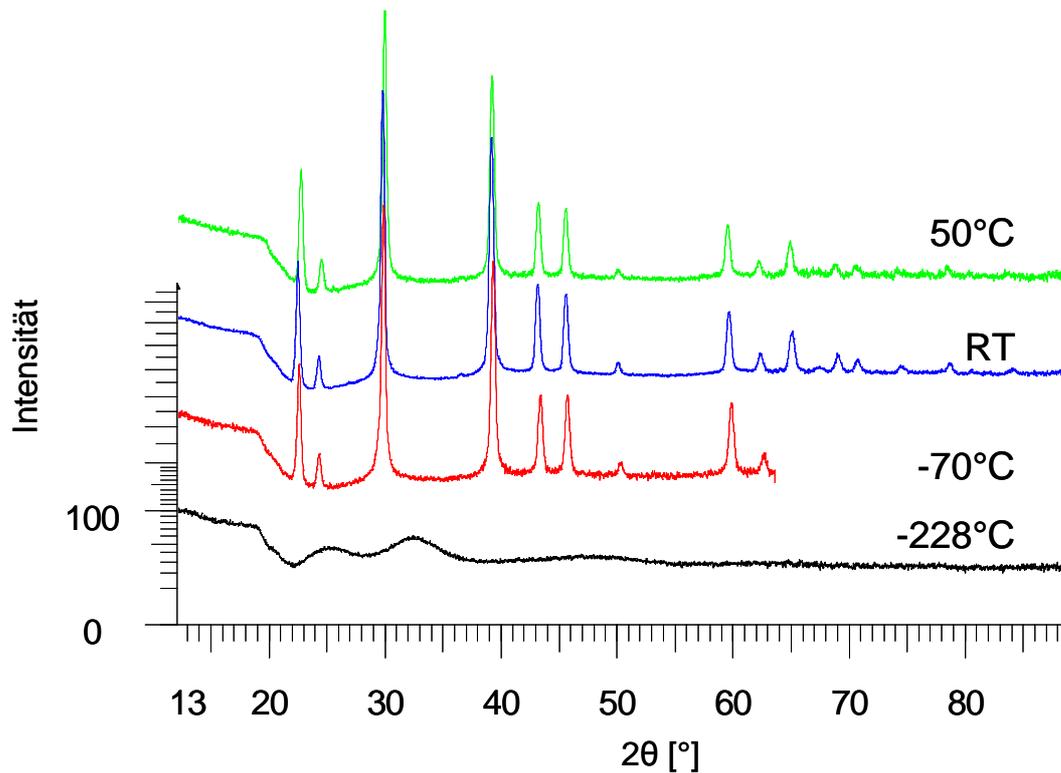


Abbildung 148: Röntgenpulverdiffraktogramme von InCl (abgeschieden bei -228 °C, Saphirsubstrat,  $4,7 \cdot 10^{-4}$  mbar InCl-Dampfdruck), gemessen bei: -228 °C, -70 °C, 25 °C (RT), 50 °C.

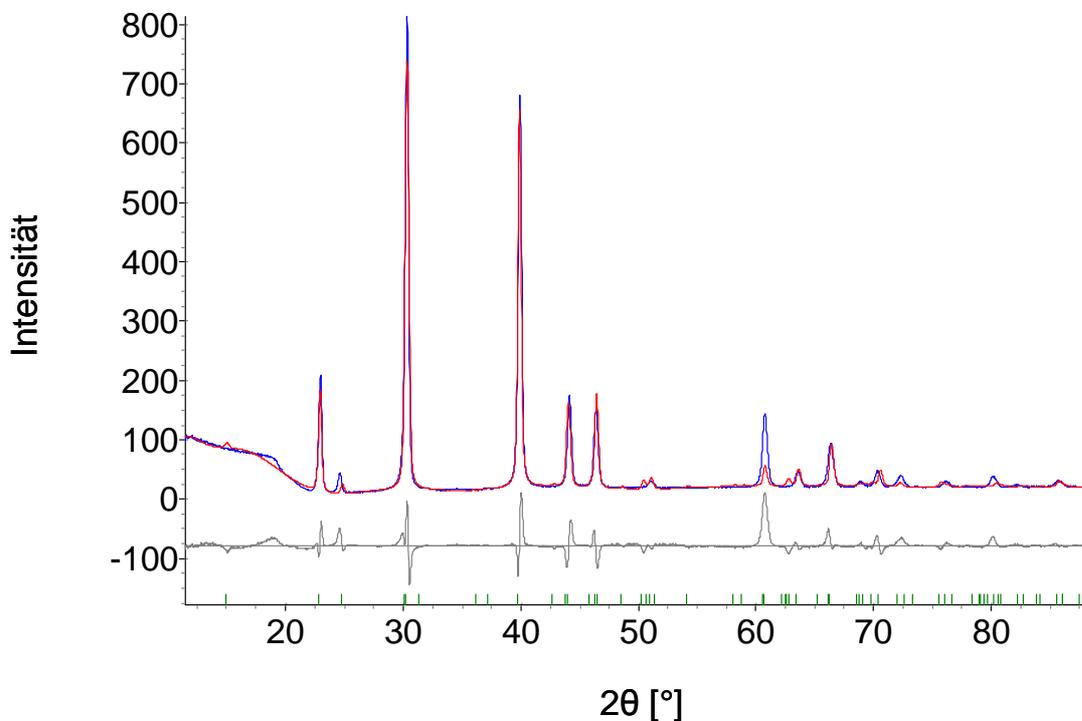


Abbildung 149: Rietveldverfeinerung von InCl (am Diffraktogramm bei RT aus Abbildung 148), gemessenes Diffraktogramm (blau), angepasstes Profil (rot), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm: InCl (HT-Modifikation).

**Tabelle 11: Kristallographische Daten und Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von HT-InCl (aus Abbildung 149, abgeschieden bei -228 °C).**

Temperatur	25 °C
Cu-K $\alpha$ Wellenlängen, $\lambda$ [Å]	1,54059, 1,54449
Messbereich ( $2\theta$ )	11 - 88°
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
Z	4
Zellparameter [Å]	$a = 4,130(1)$ $b = 11,876(2)$ $c = 4,536(1)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	222,4
Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	4,487(1)
Anzahl der Reflexe	60
In-Lage	(4c) 0, 0,1052(5), 0,25
Cl-Lage	(4c) 0, 0,334(1), 0,25
$B_{eq}$	5,47(1)
$R_p$ [%] <sup>a)</sup>	10,84
$R_{wp}$ [%] <sup>a)</sup>	16,64
$R_{Bragg}$ [%] <sup>a)</sup>	7,828
Abstände [Å]	In-Cl: 2,71, 3,15, In-In: 3,37, 4,13, 4,53 Cl-Cl: 3,66, 4,13, 4,53

<sup>a)</sup>  $R_p$ ,  $R_{wp}$  und  $R_{Bragg}$  wie in Topas Version 4.1 [64].

**Tabelle 12: Vergleich der Atomabstände der HT-Modifikation (bei Raumtemperatur gemessen) der bei -196 °C und -228 °C abgeschiedenen Proben mit den Literaturwerten.**

Abstand [Å]	Probe mit $T_s = -228$ °C	Probe mit $T_s = -196$ °C	Literaturwerte [122]
In-Cl	2,71	2,84	2,88
	3,15	3,17	3,21
In-In	3,37	3,58	3,62
	4,13	4,24	4,24
	4,53	4,61	4,65
Cl-Cl	3,66	3,89	3,94
	4,13	4,24	4,24
	4,53	4,61	4,69

Aufgrund des hohen Dampfdrucks von InCl und dem daraus resultierenden Verdampfen der Probe ab ca. 60 °C wurden weitere Aufheizversuche mit folgendem Ablauf durchgeführt. Die UHV-Kammer des Röntgendiffraktometers wurde mit Argon eingeflutet und die Probe auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Danach wurde der Halter auf Raumtemperatur abgekühlt, die Kammer wieder evakuiert und Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Ebenso wurden Diffraktogramme bei Temperaturen oberhalb von 80 °C unter einem Argondruck von 200 mbar aufgenommen.

Für die Probe aus Abbildung 148 ergab sich bei dieser Vorgehensweise ein Phasenübergang in die RT-Modifikation, der bei 70 °C beginnt und bei 80 °C abgeschlossen ist. Bei weiterem Aufheizen wandelt sich die Probe wieder in die HT-Modifikation um. Es ergibt sich folgende Abfolge der InCl-Modifikation während des Aufheizens: HT-Modifikation ab -70 °C, ab 70 °C Umwandlung in RT-Modifikation ( $a = 11,920$  Å,  $L = 39$  nm,  $R_p = 6,9$  %) und bei 150 °C weitere Umwandlung zurück in die HT-Modifikation ( $a = 4,226$  Å,  $b = 12,144$  Å,  $c = 4,653$  Å,  $L = 91$  nm,  $R_p = 6,2$  %).

Die Parameter dieser HT-Modifikation liegen damit bei Werten, die mit den Literaturdaten vergleichbar sind. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur liegt wiederum die RT-Modifikation vor, die stabil ist (Messung nach 6 Monaten).

Mit derselben Vorgehensweise ergibt sich auch für die bei  $-196\text{ °C}$  Substrattemperatur abgeschiedenen Proben ein Phasenübergang bei  $80\text{ °C}$  in die RT-Modifikation ( $a = 12,011\text{ Å}$ ,  $L = 11\text{ nm}$ ,  $R_p = 5,0\%$ ) und eine Umwandlung in die HT-Modifikation, die bei  $150\text{ °C}$  beobachtet wird.

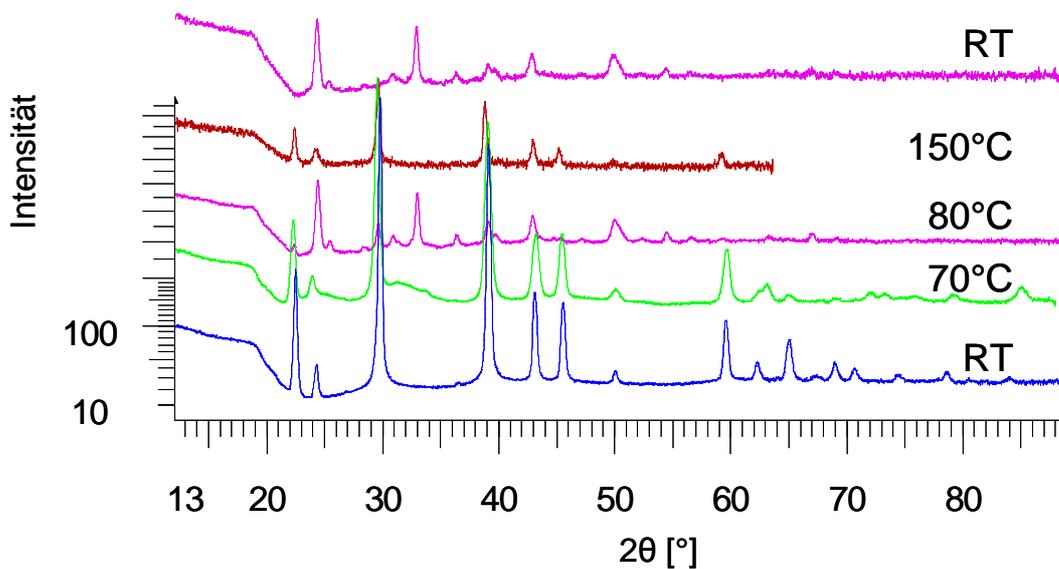


Abbildung 150: Röntgenpulverdiffraktogramme von InCl (abgeschieden bei  $-228\text{ °C}$ , Saphirsubstrat,  $4,7 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$  InCl-Dampfdruck), gemessen bei:  $25\text{ °C}$  (RT) im UHV, bei  $70\text{ °C}$ ,  $80\text{ °C}$ ,  $150\text{ °C}$  unter  $200\text{ mbar}$  Ar-Druck, bei  $25\text{ °C}$  (RT) im UHV.

### 3.2.4 Diskussion

Indiummonochlorid wurde bei Substrattemperaturen von  $-196\text{ °C}$  und  $-228\text{ °C}$  amorph erhalten. Die Proben kristallisierten während des Aufheizens ab einer Temperatur von  $-100\text{ °C}$  in der orthorhombischen HT-Modifikation von InCl. Dabei sind die Gitterparameter und Atomabstände der Probe, die bei  $-228\text{ °C}$  abgeschieden wurde, kleiner. Dies kann wahrscheinlich auf die Präparationsmethode zurückgeführt werden. Es bildet sich aus Abscheidungen bei sehr tiefen Temperaturen ( $-228\text{ °C}$ ) eine kleinere Zelle, die nach den Phasenübergängen bei höheren Temperaturen wieder in die aus der Literatur bekannte Elementarzelle übergeht. Die Abscheidun-

gen bei Substrattemperaturen von -120 und -100 °C ergaben direkt kristalline Proben in der HT-Modifikation, während bei Raumtemperatur die kubische RT-Modifikation erhalten wurde.

Das Auftreten der HT-Modifikation bei niedriger Temperatur kann wie bei der Kristallisation einer Verbindung aus der Schmelze mit der Dichte der entstehenden Struktur erklärt werden. Wird eine Schmelze abgekühlt, kristallisiert zunächst die Modifikation mit der niedrigeren Dichte, und danach folgt die Umwandlung in dichtere Polymorphe (Ostwalds und Volmers Stufenregel [123]). Im Fall der Tieftemperaturabscheidung stellt die amorphe Probe das Analogon zur ungeordneten Schmelze dar. Während des Aufheizens kristallisiert dann zuerst die weniger dichte HT-Modifikation von InCl (Dichten: HT-Modifikation: 4,07 g/cm<sup>3</sup>, RT-Modifikation: 4,22 g/cm<sup>3</sup> [122]). Ein analoges Verhalten wurde bereits für AgNO<sub>3</sub> beobachtet [16]. Die Proben sind bei Raumtemperatur in der HT-Modifikation stabil. Werden die Proben aufgeheizt, ergab sich der Übergang in die RT-Modifikation ab einer Temperatur von 70 °C und ein weiterer Phasenübergang zurück zur HT-Modifikation bei 150 °C. Dies bedeutet, dass der Übergang zur RT-Modifikation, die normalerweise bei Raumtemperatur stabil ist, eine zusätzliche Aktivierung benötigt (hier 70 °C). Bei Abkühlung auf Raumtemperatur liegt wiederum die RT-Modifikation vor. Die Übergänge zur HT-Modifikation bei 150 °C und nach dem Abkühlen zurück in die RT-Modifikation entsprechen dem aus der Literatur bekannten Übergang (bei ca. 117 °C [122]).

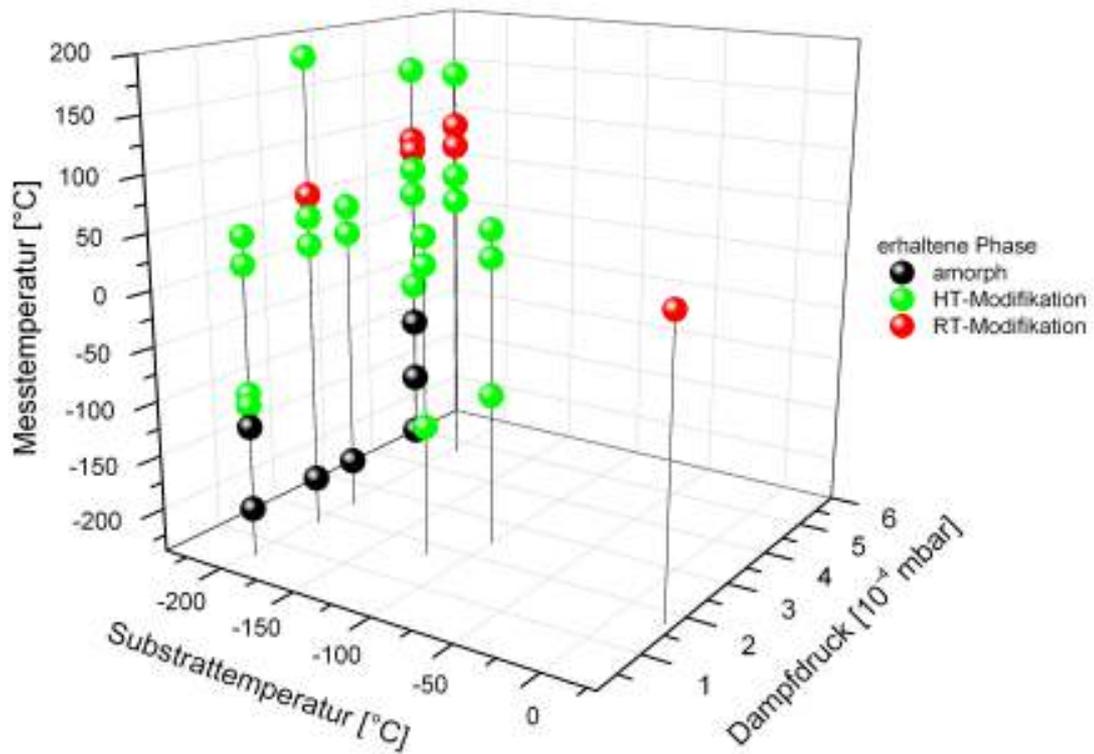


Abbildung 151: Erhaltene Phasen von InCl als Funktion der Substrattemperatur und des Dampfdrucks während der Abscheidung und der Messtemperatur, auf Saphirsubstraten abgeschieden; farbliche Darstellung: amorphes InCl (schwarz), kristallines InCl (LT-Modifikation: grün, HT-Modifikation: rot); schwarze Linien beziehen sich auf einzelne Experimente; Messungen oberhalb von 50 °C unter 200 mbar Ar-Druck.

## VII Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Festkörperdünnschichten durch Tieftemperaturabscheidung hergestellt und die Keimbildung, Kristallisation und Phasenumwandlungen der abgeschiedenen Systeme untersucht. Die Arbeit leistet einen Beitrag zur experimentellen Bestätigung des Konzeptes der rationalen Syntheseplanung [1], welche die Vorhersage möglicher existenzfähiger Verbindungen und die Entwicklung eines geeigneten Synthesewegs dorthin als Ziel hat. Für Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide liegen Vorhersagen möglicher neuer Polymorphe vor, die durch eine rechnerische Erkundung der Energielandschaft gewonnen wurden. Für die Alkalimetallhalogenide wurde unter anderem die Wurtzitstruktur identifiziert, die neben den für diese Systeme bekannten Kochsalz- und CsCl-Typen existieren kann [8]. Da  $\beta$ -LiI [54] und  $\beta$ -LiBr [20-21] bereits in der hexagonalen Wurtzitstruktur synthetisiert wurden, stellt auch LiCl in einer neuen Modifikation ein vielversprechendes Synthesziel dieser Arbeit dar. Mögliche neue Polymorphe wurden ebenso für Magnesium- und Calciumfluorid vorhergesagt [9]. Aufgrund dessen wurden Versuche mit den Erdalkalimetalldifluoriden  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  und  $BaF_2$  durchgeführt. Darüber hinaus wurde durch die Abscheidung von quasi-binären Kombinationen der Erdalkalimetalldifluoride der Einfluss einer weiteren Komponente auf das Kristallisationsverhalten der binären Fluoride untersucht. Weiterhin wurden Abscheidungen von Indiumchloriden untersucht. Hierfür liegen keine Vorhersagen vor, es bieten sich jedoch Möglichkeiten der Synthese alternativer Modifikationen und der Stabilisierung der Hochtemperatur-Modifikation von InCl bei tiefen Temperaturen, die auch bei  $AgNO_3$  [16] beobachtet wurde.

Die experimentelle Realisierung verfolgt den Ansatz der Reduzierung der Transportlängen auf atomare Distanzen. Hierzu wird die LT-ABD-Methode, die Tieftemperatur-Atomstrahl-Abscheidung (*low temperature atomic beam deposition*), angewendet, mit der bereits erfolgreich Fallstudien durchgeführt wurden. Hierzu zählen z.B. die Ergebnisse an AgO [16],  $Na_3N$  [17] und LiBr [20-21]. Es handelt sich dabei um ein Aufdampfverfahren, das in einer Ultrahochvakuum-Präparationskammer durchgeführt wird. Die Stoffe werden als dünne Schichten von mehreren hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern auf gekühlten Substraten abgeschieden. Dazu wird das gewünschte Material durch Verdampfung im widerstandsbeheizten Tiegel, in einer

Effusionszelle oder durch Laserablation mittels Femtosekunden-Festkörperlaser in die Gasphase überführt und auf einem Substrat kondensiert. Die Laserablation erwies sich dabei als nicht geeignet, eine ausreichende Menge an Probenmaterial der verwendeten Verbindungen auf dem Substrat zu erhalten. Dies ist mit der optischen Transparenz der verwendeten Materialien und den zur Verfügung stehenden Laserwellenlängen zu begründen. Durch die Kontrolle der Temperatur und der Übersättigung ist die Keimbildung beeinflussbar. Auch die Wahl des Substratmaterials und eine mögliche substratinduzierte Keimbildung wurden untersucht. Den wichtigsten Prozessparameter stellte die Substrattemperatur während der Abscheidung dar, die durch Kühlung mittels flüssigen Stickstoffs oder Heliums und Aufheizen durch widerstandsgeheizte Substrathalter eingestellt wird. Die zweite wichtige Einflussgröße bestand in der Abscheiderate, die sich aus der eingestellten Verdampfungstemperatur ergibt. Die Untersuchung der Kristallinität und die Aufklärung der Struktur der sich bildenden Phasen wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie und die Auswertung der dabei erhaltenen Daten (Rietveldverfeinerung) vorgenommen. Die kurzreichweitige Ordnung von röntgenamorphen Proben und ihre ordnungsbildenden Prozesse wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Ramanspektroskopie untersucht.

Als Teil dieser Arbeit wurden apparative Erweiterungen der vorhandenen Bedampfanlage vorgenommen. So wurde ein Schichtdickenmesssystem in eine der beiden benutzten Aufdampfkammern eingebaut. Die Kontrolle von Abscheiderate und Schichtdicke ist für die Auswertung der Messergebnisse hilfreich, weil dadurch Fehlinterpretationen aufgrund unbekannter Schichtdicken vermieden werden können. Weiterhin wurde ein Substrathalter mit verschiedenen Temperaturzonen konstruiert, fertigungstechnisch begleitet und in ein Transfersystem eingebaut. Mit der Realisierung des Multitemperaturzonen-Substrathalters ist es möglich, das jeweilige Stoffsystem in einem Versuch bei gleichen Aufdampfbedingungen aber vier unterschiedlichen Substrattemperaturen abzuscheiden. Hierbei wurde zwischen den Substraten eine maximale Temperaturdifferenz von 60 °C erreicht.

Die Ergebnisse für die untersuchten Materialien werden im Folgenden zusammengefasst.

Für LiCl, das bisher ausschließlich im kubischen Kochsalz-Strukturtyp bekannt war, wurde in Übereinstimmung mit Vorhersagen das neue metastabile Polymorph  $\beta$ -LiCl (hexagonaler Wurtzit-Strukturtyp) synthetisiert. Im Temperaturbereich von  $-30$  bis  $-60$  °C und bei Dampfdrücken zwischen  $2$  und  $5,3 \cdot 10^{-4}$  mbar konnte  $\beta$ -LiCl (Wurtzitstruktur) neben dem bekannten  $\alpha$ -LiCl (Kochsalzstruktur) stabilisiert werden. Hierbei betrug der größte Anteil an  $\beta$ -LiCl 53 Gew.-%. Für  $\beta$ -LiCl ergaben sich die Gitterkonstanten  $a = 3,852(1)$  Å und  $c = 6,118(1)$  Å und für  $\alpha$ -LiCl die Gitterkonstante  $a = 5,0630(8)$  Å. Wird die Probe auf Raumtemperatur erwärmt, wandelt sich  $\beta$ -LiCl irreversibel in  $\alpha$ -LiCl um. Weiterhin wurden speziell ausgewählte Substrate verschiedener einkristalliner Materialien erprobt. Dabei stellte sich heraus, dass die Substratoberfläche nur eine untergeordnete Rolle für das Auftreten von hexagonalem LiCl spielt. Die Strukturbildung erfolgt durch Keimbildung und -wachstum. Die Keime der verschiedenen Strukturtypen bilden sich lokal und liegen nebeneinander vor. Sie werden aus der Gasphase gespeist und wachsen weiter, ohne dass es zu einer Äquilibrierung und Keimselektion kommt.

Im Gegensatz dazu wurden für Magnesiumdifluorid, das bisher unter Normalbedingungen nur im Rutil-Typ beschrieben ist, displazive Ordnungs-Übergänge bei der Strukturbildung beobachtet. Magnesiumdifluorid wird bei Substrattemperaturen unterhalb von  $-100$  °C amorph erhalten und besteht aus einer gestörten hexagonal dichten Packung von Fluorid, in der Magnesium über die Oktaederlücken verteilt ist. Die Auswertung von Ramanspektren und TEM-Untersuchungen legt nahe, dass die abgeschiedenen, amorphen Schichten aus Aggregaten von  $MgF_2$ -Einheiten entstehen und in ihnen verzerrte  $MgF_6$ -Oktaeder ohne langreichweitige Ordnung vorliegen. Während des Aufheizens beginnen sich die Kationen zu ordnen, und die glatten Ebenen der hexagonal dichten Packung wellen sich. Bei  $70$  °C liegt  $MgF_2$  im neuen Polymorph, dem orthorhombischen  $CaCl_2$ -Typ ( $\beta$ - $MgF_2$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 4,592(1)$  Å,  $b = 4,938(3)$  Å und  $c = 2,959(3)$  Å, vor. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf  $250$  °C findet die Umwandlung in den thermodynamisch stabilen tetragonalen Rutil-Strukturtyp ( $\alpha$ - $MgF_2$ ) durch stärkere Wellung der Fluoridebenen statt. Diese Strukturbildung erfolgt durch kontinuierliche displazive Ordnungs-Übergänge und stellt damit einen Vorgang dar, der sich von den Beobachtungen an den metastabilen Lithiumhalogeniden (LiBr [20-21], LiCl siehe Kapitel VI.1.3) unterscheidet. Das Auftreten der  $CaCl_2$ -Struktur wird auch von den Strukturvorhersa-

gen [9, 74-75] gestützt. Dort ist der  $\text{CaCl}_2$ -Typ in der Energie-Minimumregion des Rutil-Typs in demselben breiten Potentialtopf enthalten. Zudem wurden ausgewählte Substrate eingesetzt, um die substratinduzierte Keimbildung im Anatas-Typ zu begünstigen. Allerdings konnte kein wesentlicher Einfluss des Substratmaterials auf die Strukturbildung gefunden werden.

Calcium-, Strontium- und Bariumdifluorid wurden bei jeweils ausreichend niedriger Substrattemperatur und niedrigem Dampfdruck amorph erhalten. Beim Aufheizen der Proben kristallisierten sie ab Erreichen der jeweiligen Schwellentemperatur im stabilen Fluorit-Typ. Bei  $\text{SrF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  ergaben sich aus den Röntgenpulveruntersuchungen Hinweise auf einen Zwischenzustand, bevor der Fluorit-Typ erreicht wurde. Eine mögliche Interpretation kann für beide Materialien im Vorliegen der orthorhombischen  $\text{PbCl}_2$ -Struktur bestehen, die für  $\text{BaF}_2$  als Hochdruckvariante in vorangegangenen Arbeiten [98] beschrieben und für  $\text{SrF}_2$  theoretisch vorhergesagt [96] wurde. Durch Elektronenbeugungsuntersuchungen konnte die Nahordnung im amorphen Zustand aufgeklärt werden. Es liegen jeweils  $\text{FM}_4$ -Tetraeder vor ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), die M-F-Abstände aufweisen, welche gut mit denen der kristallinen Phase übereinstimmen.

Die Untersuchung von quasi-binären Kombinationen von Erdalkalimetalldifluoriden ergab in den Systemen  $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$  und  $\text{MgF}_2/\text{BaF}_2$  das Einsetzen der Kristallisation bei deutlich höheren Temperaturen, als für die binären Fluoride beobachtet. Dies wird damit begründet, dass sich die reinen Komponenten, die im amorphen Zustand homogen vermischt vorliegen, zuerst entmischen müssen, um dann getrennt kristallisieren zu können. Damit sind Keimbildung und -wachstum erschwert und die Kristallisation benötigt eine höhere Aktivierung als im Falle der reinen Fluoride. Diese Ergebnisse entsprechen der Unlöslichkeit im festen Zustand, wie in Phasendiagrammen dieser Systeme beschrieben wurde. Die Systeme  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  und  $\text{SrF}_2/\text{BaF}_2$ , deren Ausgangsmaterialien alle im Fluorit-Typ kristallisieren, bildeten Mischkristalle. Diese konnten für beide Systeme in beliebiger Zusammensetzung erhalten werden, wobei die Gitterparameter entsprechend dem Verhältnis der abgeschiedenen Materialien der Vegardschen Regel folgten. Außerdem wurde die für  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  bekannte Phasentrennung zunächst umgangen und trat erst bei höheren Temperaturen auf. Die TEM-Untersuchungen zeigten für  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  im

amorphen Zustand die Nahordnung der reinen Fluoride nebeneinander, aus der der Mischkristall entsteht. Die Ramanspektren von Mischkristallen zeigten Banden im für  $\text{SrF}_2$  und  $\text{CaF}_2$  zu erwartenden Bereich, während das Signal von  $\text{BaF}_2$  erst bei höheren Temperaturen auftrat. An mehrphasigen Proben traten die Banden der verschiedenen Mischkristalle und der reinen Phasen auf.

Die Experimente mit  $\text{InCl}_3$  ergaben je nach Wahl der Prozessparameter amorphe, schwachkristalline oder kristalline Proben im  $\text{AlCl}_3$ -Schichtstrukturtyp. Amorphe Proben kristallisieren bei Erreichen von Raumtemperatur, wobei die Stapelung der Chloridschichten bereits vorliegt, während innerhalb der Schichten weitgehend schwache Ordnung vorherrscht. Ramanspektroskopische Untersuchungen ergaben für die schwach kristallinen Proben eine Mischung aus kristallinem und ungeordnetem  $\text{InCl}_3$ .

Indiummonochlorid wurde aus amorphen, bei tiefer Substrattemperatur hergestellten Abscheidungen durch Aufheizen auf  $-100\text{ °C}$  in der HT-Modifikation kristallisiert und bei Abscheidungen im Temperaturbereich von  $-120$  bis  $-100\text{ °C}$  direkt in der HT-Modifikation erhalten. Die Proben sind bei Raumtemperatur in der HT-Modifikation stabil. Im diesem Fall stellt die amorphe Probe das Analogon zu einer ungeordneten Schmelze dar. Während des Aufheizens kristallisiert dann zuerst die weniger dichte HT-Modifikation von  $\text{InCl}$ . Ein entsprechendes Verhalten wurde bereits für  $\text{AgNO}_3$  beobachtet [16]. Weitere Aufheizversuche ergaben den Übergang in die RT-Modifikation ab ca.  $70\text{ °C}$ , danach zur HT- bei  $150\text{ °C}$  und nach Abkühlung schließlich zurück zur RT-Modifikation. Der Übergang zur RT-Modifikation, die normalerweise bei Raumtemperatur stabil ist, benötigt eine zusätzliche Aktivierung. Die Umwandlung in die HT-Modifikation bei  $150\text{ °C}$  und nach dem Abkühlen zurück in die RT-Modifikation entsprechen dem aus der Literatur bekannten Übergang (bei ca.  $117\text{ °C}$  [122]).

Diese Ergebnisse bestätigen das Potential der LT-ABD-Methode zur Synthese metastabiler Verbindungen. Weiterhin konnten durch die Tieftemperaturabscheidungen Erkenntnisse über die Nahordnung von amorphen Materialien gewonnen und deren Kristallisation untersucht werden. Die Möglichkeiten zur Herstellung von Mischkristallen, auch unter Umgehung bekannter Phasentrennung, wurden aufge-

zeigt, und der Zugang zu Modifikationen, die bei Normalbedingungen nicht stabil sind, wurde an einem weiteren Material belegt.

## VIII Ausblick

In Zukunft bietet sich an, mit der verwendeten Methode weitere metastabile Modifikationen zu synthetisieren. Hierzu zählen z.B. bisher nicht untersuchte Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide, für die ebenfalls Strukturvorhersagen vorliegen. Es ist im Hinblick auf neue ternäre Verbindungen und Mischkristalle aussichtsreich den Bereich der quasi-binären Mischungen mit Kombinationen auch anderer Halogenide in verschiedenen Verhältnissen zu untersuchen. Die Methode der Laserablation könnte auf Materialien mit besserer Absorption angewendet werden, da sie für Metalle vielversprechende Ergebnisse lieferte [57]. Die Beschichtungsanlage könnte durch apparative Erweiterungen bereits während der Abscheidung Erkenntnisse über die Strukturbildung und Eigenschaften der hergestellten Schichten liefern. Der Einsatz einer thermografischen Kamera würde die exakte orts aufgelöste Ermittlung der Proben temperatur ermöglichen. Auch die Bestimmung elektrischer Schichteigenschaften durch Aufdampfen auf entsprechende Leiterstrukturen und eine simultane Signalauswertung sind mit entsprechenden Erweiterungen der Substrathalter und Transfersysteme denkbar. Insgesamt könnte auch die gezielte Herstellung von Festkörperdünnschichten, die spezielle Eigenschaften aufweisen (z.B. Leitfähigkeit und optische Transparenz), perspektivisch möglich sein.

## Literaturverzeichnis

- 1 M. Jansen: Ein Konzept zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3896; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 3746.
- 2 E. Hjelt, *Geschichte der Organischen Chemie*, Vieweg Verlag, Braunschweig 1916.
- 3 E. J. Corey: Die Logik der chemischen Synthese: Vielstufige Synthesen komplexer „carbogener“ Moleküle (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* 1991, 103, 469; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1991, 30, 455.
- 4 E. J. Corey: General methods for the construction of complex molecules, *Pure Appl. Chem.* 1967, 14, 19.
- 5 I. Ugi, J. Bauer, K. Bley, A. Dengler, A. Dietz, E. Fountain, B. Gruber, R. Herges, M. Knauer, K. Reitsam, N. Stein: Die computerunterstützte Lösung chemischer Probleme - eine neue Disziplin der Chemie, *Angew. Chem.* 1993, 105, 210.
- 6 H. Schäfer: Preparative solid state chemistry: the present position, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1971, 10, 43.
- 7 U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008.
- 8 Ž. Čančarević, J. C. Schön, M. Jansen: Stability of alkali metal halide polymorphs as function of pressure, *Chem. Asian J.* 2008, 3, 561.
- 9 M.A.C. Wevers, J.C. Schön, M. Jansen: Determination of structure candidates of simple crystalline AB<sub>2</sub>-systems, *J. Solid State Chem.* 1998, 136, 233-246.
- 10 C. Wagner, W. Schottky: Theorie der geordneten Mischphasen, *Z. Phys. Chem. B* 1930, 11, 163.
- 11 H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen: Chemie des festen Zustandes*, VCH, Weinheim, 1971.
- 12 H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, VCH, Weinheim, 1981.
- 13 J. Maier: Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand - Teil I: Thermodynamik, *Angew. Chem.* 1993, 105, 333–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993, 32, 313–335.
- 14 J. Maier: Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand - Teil II: Kinetik, *Angew. Chem.* 1993, 105, 558–571; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993, 32, 528–542.
- 15 J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktion*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, 2000.
- 16 D. Fischer, M. Jansen: Low-activation solid-state syntheses by reducing transport lengths to atomic scales as demonstrated by case studies on AgNO<sub>3</sub> and AgO, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 3488-3489.
- 17 D. Fischer, M. Jansen: Synthese und Struktur von Na<sub>3</sub>N, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1831–1833; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1755–1756.
- 18 I. D. Brown, R. D. Shannon: Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides, *Acta Crystallogr. A*, 1973, 29, 266.

- 19 R. Duhlev, I. D. Brown, C. Balarew: Divalent metal halide double salts in equilibrium with their aqueous solutions, *J. Solid State Chem.* 1991, 95, 39-50.
- 20 Y. Liebold-Ribeiro, D. Fischer, M. Jansen: Experimental substantiation of the "energy landscape concept" for solids: synthesis of a new modification of lithium bromide, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 4428–4431.
- 21 D.C. Johnson: New order for lithium bromide, *Nature* 2008, 454, 174–175.
- 22 H. Mayer, in *Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*, Vol. II (Hrsg. M. Auwärter), Wiss. Verlagsges., Stuttgart, 1971, 221.
- 23 M. A. Hermann, H. Sitter, in *Molecular Beam Epitaxy*, Vol. 7, Springer, Berlin, 1996.
- 24 J. M. Jensen, A. B. Oelkers, R. Toivola, D. C. Johnson, J. W. Elam, S. M. George: X-ray reflectivity characterization of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers prepared by atomic layer deposition, *Chem. Mater.* 2002, 14, 2276-2282.
- 25 H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1965.
- 26 E. Machlin, *The relationships between thin film processing and structure*, Materials Science in Microelectronics, Giro Press, New York, 1995.
- 27 A. J. Pidduck, D. J. Robbins, A. G. Cullis, W. Y. Leong, A. M. Pitt: Evolution of surface morphology and strain during SiGe epitaxy, *Thin Solid Films* 1992, 222, 78.
- 28 T. Tiedje, A. Ballestad: Atomistic basis for continuum growth equation: Description of morphological evolution of GaAs during molecular beam epitaxy, *Thin Solid Films* 2008, 516, 3705-3728.
- 29 P. Masri: Silicon carbide and silicon carbide-based structures - The physics of epitaxy, *Surf. Sci. Rep.* 2002, 48, 1.
- 30 X. Wang, A. Yoshikawa: Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN, *Prog. Cryst. Growth Char. Mater.* 2004, 48/49, 42.
- 31 G. S. Herman, Y. Gao: Growth of epitaxial anatase (001) and (101) films, *Thin Solid Films* 2001, 397,157.
- 32 R. Triboulet, J. Perriere: Epitaxial growth of ZnO films, *Prog. Cryst. Growth Char. Mater.* 2003, 47, 65-138.
- 33 M. Batzill, U. Diebold: The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 2005, 79, 47-154.
- 34 G. Ketteler, W. Ranke: Heteroepitaxial growth and nucleation of iron oxide films on Ru(0001), *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4320.
- 35 A. Ashrafi, C. Jagadish: Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases, *J. App. Phys.* 2007, 102, 071101.
- 36 M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa, T. Chikyow, et al.: Anatase TiO<sub>2</sub> thin films grown on lattice-matched LaAlO<sub>3</sub> substrate by laser molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 2664.
- 37 C. K. Ong, S. J. Wang: *In situ* RHEED monitor of the growth of epitaxial anatase TiO<sub>2</sub> thin films, *Appl. Surf. Sci.* 2001, 185, 47-51.

- 38 H. L. M. Chang, H. You, J. Guo, D. J. Lam: Epitaxial TiO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub> films prepared by MOCVD, *Appl. Surf. Sci.* 1991, 48/49, 12.
- 39 N. Sata, N. Y. Jin-Phillipp, K. Eberl, J. Maier: Enhanced ionic conductivity and mesoscopic size effects in heterostructures of BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub>, *Solid State Ionics* 2002, 154/155, 497.
- 40 X. X. Guo, J. Maier: Ionic conductivity of epitaxial MBE-grown BaF<sub>2</sub> films, *Surf. Sci.* 2004, 549, 211.
- 41 R. M. Tromp, M. C. Reuter: Structure of the Si(111)-CaF<sub>2</sub> Interface, *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61, 1756.
- 42 N. L. Yakovlev, Y. V. Shusterman: Growth by molecular beam epitaxy and structural study of lattice matched Mg<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> films on silicon, *J. Cryst. Growth* 1995, 150, 1119.
- 43 S. Omori, H. Ishii, Y. Nihei: Photoelectron diffraction study on the epitaxial growth of SrF<sub>2</sub> on Ge(111)-c(2x8), *Appl. Surf. Sci.* 1998, 130/132, 67.
- 44 P. Repa, J. Tesar, T. Gronych, L. Peksa, J. Wild: Analyses of gas composition in vacuum systems by mass spectrometry, *J. Mass. Spectrom.* 2002, 37, 1287.
- 45 M.L. Lesiecki, J.W. Nibler: Infrared and Raman spectra and structures of matrix isolated magnesium dihalides: MgF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub>, and MgI<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* 1976, 64(2), 871-884.
- 46 J. L. Batstone: *In situ* crystallization of amorphous silicon in the transmission electron microscope, *Phil. Mag.* 1993, A67, 51.
- 47 K. Lu, J. T. Wang: A micromechanism for crystallization of amorphous alloys I. An *in situ* TEM observation, *J. Cryst. Growth* 1991, 112, 525.
- 48 H. Kim, A. Marshall, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat: Crystallization kinetics and microstructure-dependent leakage current behavior of ultrathin HfO<sub>2</sub> dielectrics: *In situ* annealing studies, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 2064.
- 49 M. Miyasaka, K. Makihira, T. Asano, E. Polychroniadis, J. Stoemenos: *In situ* observation of nickel metal-induced lateral crystallization of amorphous silicon thin films, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 944.
- 50 G. Ruitenbergh, A. K. Petford-Long, R. C. Doole: Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization of thin Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films, *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 3116.
- 51 E. Quesnel, L. Dumas, D. Jacob, F. Peiró: Optical and microstructural properties of MgF<sub>2</sub> UV coatings grown by ion beam sputtering process, *J. Vac. Sci. Technol.* 2000, A18, 2869.
- 52 V. Lyahovitskaya, Y. Feldman, I. Zon, E. Wachtel, K. Gartsman, A.K. Tagantsev, I. Lubomirsky: Formation and thermal stability of quasi-amorphous thin films, *Phys. Rev.* 2005, B 71, 094205.
- 53 L.-P. Zenser, R. Gruehn, B. H. Liebscher: Decomposition of MgF<sub>2</sub> in the transmission electron microscope, *J. Sol. State Chem.* 2001, 157, 30.
- 54 D. Fischer, A. Müller, M. Jansen: Existiert eine Wurtzit-Modifikation von Lithiumbromid? - Untersuchungen im System LiBr/LiI, *Z. Anorg. Allg. Chem.*

- 2004, 630, 2697.
- 55 Landolt-Börnstein (Hrsg. A. Eucken), Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Aufl., Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 2. Teil, Bandteil a, Springer, Berlin, 1960.
- 56 G. Kienel, *Vakuumbeschichtung*, Springer, Berlin, 1997, 80–84 (Abschnitt Laserablation).
- 57 D. Fischer, M. Jansen, X.F. de la Fuente, WO/2011/147730A1: *Process and apparatus for the application of solid layers*, 2011.
- 58 S. Pillet, M. Souhassou, C. Lecomte, K. Schwarz, P. Blaha, M. Rerat, A. Lichanot, P. Roversi: Recovering experimental and theoretical electron densities in corundum using the multipolar model: IUCr Multipole Refinement Project, *Acta Crystallogr.* 2001, 57, 290.
- 59 E. Becker, W. Bürger, *Kontinuumsmechanik*, Teubner, Stuttgart, 1975.
- 60 A. Schütze, *Vorlesung Messtechnik 3*, 2005.
- 61 S. Büttgenbach, *Mikromechanik*, B.G. Teubner Stuttgart, 1994.
- 62 W. Menz, J. Mohr, *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, VCH Verlags-GmbH, 1997.
- 63 EVA version 9.0, SOCRIM, 1996–2003; J. I. Ianford, D. Louër, *Rep. Prog. Phys.* 1996, 59, 131.
- 64 A.A. Coelho, *Topas, General Profile and Structure Analysis software for powder diffraction data*, Version 3.0 bzw. 4.1. Bruker AXS GmbH: Karlsruhe, Deutschland, 2006 bzw. 2008.
- 65 K. Brandenburg, *Diamond - Visual crystal structure information system*, Version 3.2c. Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2009.
- 66 [http://www.gatan.com/products/specimen\\_holders/products/CHVT3007-Single-Tilt-Liquid-Nitrogen.php](http://www.gatan.com/products/specimen_holders/products/CHVT3007-Single-Tilt-Liquid-Nitrogen.php), 2011.
- 67 E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- 68 W. P. Davey: Precision measurements of crystals of the alkali halides, *Phys. Rev.* 1923, 21, 143.
- 69 Determination of the structure candidates by semilocal gradient dependent functional DFT calculation (Becke-PWGGGA), Li and Cl with an all-electron basis set (AEBS).
- 70 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1960
- 71 Ž. Čančarević, J. C. Schön, D. Fischer, M. Jansen: Theoretical and experimental exploration of the energy landscape of LiI, *Mater. Sci. Forum* 2005, 494, 61-66.
- 72 G. J. Finch, S. Fordham: The effect of crystal-size on lattice-dimensions, *Proc. Phys. Soc.* 1936, 48, 85.
- 73 A.F. Hollemann, E. Wiberg: „Die Gruppe der Erdalkalimetalle [...] umfasst die

- Elemente Beryllium (Be), Magnesium (Mg), [...]“, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 2007, 1215.
- 74 M.A.C. Wevers, J.C. Schön, M. Jansen: Global aspects of the energy landscape of metastable crystal structures in ionic compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* 1999, 11, 6487-6499.
- 75 M.A.C. Wevers, J.C. Schön, M. Jansen: Characteristic regions on the energy landscape of MgF<sub>2</sub>, *J. Phys. A: Math. Gen.* 2001, 34, 4041-4052.
- 76 J. Haines, J.M. Léger, F. Gorelli, D.D. Klug, J.S. Tse, Z.Q. Li: X-ray diffraction and theoretical studies of the high-pressure structures and phase transitions in magnesium fluoride, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 134110.
- 77 P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data – Crystal structure database for inorganic compounds (on CD-ROM)*, Release 2010/11, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- 78 P. Ballirano, R. Caminiti: Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data, *J. Appl. Cryst.* 2001, 34, 757-762.
- 79 W.H. Baur: Rutile-type compounds - V. Refinement of MnO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub>, *Acta Cryst. B* 1976, 32, 2200-2204.
- 80 S. Neelamraju, A. Bach, D. Fischer, J.C. Schön, M. Jansen: Experimental and *ab initio* raman spectra of magnesium fluoride clusters and solids, in Vorbereitung.
- 81 S. Neelamraju, J. C. Schön, K. Doll, M. Jansen: *Ab initio* and empirical energy landscapes of (MgF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters (n = 3, 4), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 1223–1234.
- 82 D. Jacob, F. Peiró, E. Quesnel, D. Ristau: Microstructure and composition of MgF<sub>2</sub> optical coatings grown on Si substrate by PVD and IBS processes, *Thin Solid Films* 2000, 360, 133-138.
- 83 M.J. Järvinen: Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect, *Appl. Cryst.* 1993, 26, 525-531.
- 84 <http://www.korth.de/index.php/162/items/21.html>, 2011.
- 85 E.J. Kirkland, *Advanced computing in electron microscopy*, Plenum Press, New York, 1998, 202-219.
- 86 S.P.S. Porto, P.A. Fleury, T.C. Damen: Raman Spectra of TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, and MnF<sub>2</sub>, *Phys. Rev.* 1967, 154(2), 522-526.
- 87 C.J. Howard, B.J. Kennedy, C. Curfs: Temperature-induced structural changes in CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, and CrCl<sub>2</sub>: A synchrotron X-ray powder diffraction study, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 214114.
- 88 K. Haefner, J.W. Stout, C.S. Barrett: Magnetostriction of NiF<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 1966, 37, 449-450.
- 89 A.E. Austin: High pressure transformations of transition metal difluorides, *J. Phys. Chem. Solids* 1969, 30, 1282-1285.
- 90 J. Haines, J.M. Léger, S. Hoyau: Second-order rutile-type to CaCl<sub>2</sub>-type phase transition in β-MnO<sub>2</sub> at high pressure, *J. Phys. Chem. Solids* 1995, 56, 965-

- 973.
- 91 R. Wu, W.H. Weber: The mechanism of the rutile-to-CaCl<sub>2</sub> phase transition: RuO<sub>2</sub> and β-PtO<sub>2</sub>, *J. Phys.: Condens. Matter* 2000, 12, 6725-6734.
- 92 A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, M.J. Cooper: Defect structure of calcium fluoride containing excess anions: I. Bragg scattering, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1971, 4, 3107-3121.
- 93 L. Gerward, J.S. Olsen, S. Steenstrup, M. Malinowski, S. Åsbrink, A.J. Waskowska: X-ray diffraction investigations of CaF<sub>2</sub> at high pressure, *Appl. Crystallogr.* 1992, 25, 578-581.
- 94 E. Morris, T. Groy, K.J. Leinenweber: Crystal structure and bonding in the high-pressure form of fluorite (CaF<sub>2</sub>), *Phys. Chem. Solids* 2001, 62, 1117-1122.
- 95 E.G. Ippolitov, L.S. Garashina, A.G. Maklachkov: Fluorite phases in the Systems CaF<sub>2</sub>-LnF<sub>3</sub>, SrF<sub>2</sub>-LnF<sub>3</sub>, and BaF<sub>2</sub>-LnF<sub>3</sub>, *Inorg. Mater.* 1967, 3, 59-62.
- 96 H. Amin, Y.X. Cui, L. Jie, X. Wie, Z.S. Hong, Z.X. Yu, L.R. Ping: First-principles study of structural stabilities, electronic and optical properties of SrF<sub>2</sub> under high pressure., *Chin. Phys. Lett.* 2009, 26, 077103-1-4.
- 97 A.S. Radtke A.S., G.E. Brown: Frankdicksonite, BaF<sub>2</sub>, a new mineral from Nevada, *J. Am. Mineral.* 1974, 59, 885-888.
- 98 J.M. Léger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte, S. Hull: High-pressure X-ray- and neutron-diffraction studies of BaF<sub>2</sub>: An example of a coordination number of 11 in AX<sub>2</sub> compounds, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 1995, 52, 13247-13256.
- 99 I. Takeuchi, K. Chang, R. P. Sharma, L. A. Bendersky, H. Chang: Microstructural properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> films fabricated from BaF<sub>2</sub>/SrF<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> amorphous multilayers using the combinatorial precursor method, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 2474.
- 100 <http://www.korth.de/index.php/162/items/9.html>, 2011.
- 101 A.A. Kaminskii, H. Rhee, H.J. Eichler, L. Bohaty, P. Becker, K. Takaichi: Wide-band raman stokes and anti-stokes comb lasing in a BaF<sub>2</sub> single crystal under picosecond pumping, *Laser Phys. Lett.* 2008, 5 No. 4, 304–310.
- 102 E. Fluck, K.G. Heumann, *Periodensystem der Elemente*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007.
- 103 F. Gingl: BaMgF<sub>4</sub> and Ba<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: New examples for structural relationships between hydrides and fluorides, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623, 705-709.
- 104 F. Kubel, H. Hagemann, H. Bill: Synthesis and structure of Ba<sub>6</sub>Mg<sub>7</sub>F<sub>26</sub>, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623, 573-578.
- 105 W. Kerbe, M. Weil, F. Kubel, H. Hagemann: Synthesis and crystal structures of Ba<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>F<sub>34</sub> and the solid solutions Ba<sub>6</sub>Mg<sub>11-x</sub>M<sup>(II)</sup><sub>x</sub>F<sub>34</sub><sup>(M(II)=Mn,Fe)</sup> and luminescence of Ba<sub>6</sub>Mg<sub>11</sub>F<sub>34</sub>: Eu<sup>2+</sup>, *Mater. Res. Bull.* 2004, 39, 343-355.
- 106 M. Rolin, M. Clausier: Le Système fluorure de calcium fluorure de baryum - fluorure de magnesium, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.* 1967, 4, 39-47.
- 107 B.M. Zhigarnovskii, E.G. Ippolitov: Diagram of the condensed state of the system CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>, *Inorg. Mater.* 1969, 5, 1321-1324.

- 108 B.G. Korshunov, V.V. Safonov, D.V. Drobot: Fazovye ravnovesiya v galogenidnykh sistemakh (Phase equilibria in halide systems), Moscow: *Metallurgiya*, 1979.
- 109 T. Murakami, J.H. Ouyang, S. Sasaki, K. Umeda, Y. Yoneyama: High-temperature tribological properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni–20 mass% Cr and NiAl spark-plasma-sintered composites containing BaF<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> phase, *Wear* 2005, 259, 626–633.
- 110 P. P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, N. A. Ivanovskaya, V. V. Konovalova, S. V. Lavrishchev, B. P. Sobolev: CaF<sub>2</sub>–BaF<sub>2</sub> Phase Diagram, *Doklady Phys. Chem.* 2005, 401/2, 53.
- 111 E.G. Chernevskaya, G.V. Anan'eva: Structure of mixed Crystals based on CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and BaF<sub>2</sub>, *Soviet Physics – Solid State* 1966, 8, 169-171.
- 112 L. Vegard: Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 5 1921, 1, 17-26.
- 113 a) F. Beniere: 2 *Diffusion in alkali and alkaline earth halides*. Beke, D. L. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/10542761\_6.
- 114 Erdelyi, G.: 4 *Diffusion in miscellaneous ionic materials*. Beke, D. L. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/10542761\_8
- 115 D.H. Templeton, G.F. Darter: The crystal structure of yttrium trichloride and similar compounds, *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 940-944.
- 116 A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. De Pape, H. Duroy, J.L. Fourquet: Crystal structure of the metastable form of aluminum trifluoride β-AlF<sub>3</sub> and the gallium and indium homologs, *J. Solid State Chem.* 1988, 77, 96-101.
- 117 W. Bues, Z. Akhras, G. Okon: Ramanspektren von Indium(III)-Halogeniden im kristallinen Zustand und in der Schmelze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976, 425, 193-288.
- 118 J.R. Chadwick, A.W. Atkinson, B.G. Huckstepp: Phase studies of the In-Cl and Ga-I systems, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966, 28, 1021-1026.
- 119 G. Meyer: Zur Kenntnis der Chloro- und Bromo-Indate (III) A<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> (A = Cs, Rb, In, Tl) und Cs<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Br<sub>9-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x = 0, 3, 6, 7, 8), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978, 445, 140-146.
- 120 G. Meyer: Das Indiumssequichlorid, In<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>: ein pseudobinäres, gemischtvalentes Indium(I)-hexachloroindat(III), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981, 478, 39-51.
- 121 H.P. Beck, D. Wilhelm: In<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> - eine neue „alte“ Verbindung im System In-Cl, *Angew. Chem.* 1991, 103, 897-898.
- 122 C.P.J.M. Van Der Vorst, G.C. Verschoor, W.J.A. Maaskant: The structures of yellow and red indium monochloride, *Acta Crystallogr. B* 1978, 34, 3333-3335.
- 123 A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 2007, 546.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen für die Möglichkeit zur Promotion, das Anvertrauen der Themenstellung und die ständige Unterstützung,

Prof. Dr. Helmut Seidel für die Betreuung und Begutachtung der Promotion,

Prof. Dr. Rainer Birringer für die Begutachtung der Promotion.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung Anorganische Festkörperchemie danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre.

Dr. Dieter Fischer für die hervorragende Betreuung, die Einarbeitung und Hilfe bei praktischen und theoretischen Problemen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

Florian Kaiser für seine technische Hilfe und die freundschaftliche Zusammenarbeit,

Xiaoke Mu, Dr. Wilfried Sigle und Prof. Dr. Peter van Aken für die Zusammenarbeit im SPP1415 einschließlich der TEM-Messungen und -Analysen,

Marie-Luise Schreiber für die ICP-OES-Messungen,

Dr. Mitsuharu Konuma für die XPS-Messungen,

Dr. Jakob Wilfert für die REM-Aufnahmen und EDX-Analysen,

Moritz Stahl für die Hilfe bei Laborarbeiten,

Dr. Vinod Nair als freundschaftlichen Bürokollegen.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern Karin und Manfred, meinem Bruder Sebastian, meinem Onkel Harald und meinen Schwiegereltern Marita und Árpád für die familiäre Unterstützung.

Ich danke von ganzem Herzen meiner Frau Judith für den unaufhörlichen Rückhalt und das Korrekturlesen.

## **Lebenslauf**

(in online-Version nicht enthalten)

## Publikationen

### Artikel

A. Bach, D. Fischer, M. Jansen: Synthesis of a new modification of Lithium Chloride confirming theoretical predictions, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, 635, 2406-2409.

A. Bach, D. Fischer, M. Jansen: Structural Evolution of MgF<sub>2</sub> Starting from an Amorphous Deposit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636, 2051.

A. Bach, D. Fischer, X. Mu, W. Sigle, P.A. van Aken, M. Jansen: Structural Evolution of Magnesium Difluoride: from an Amorphous Deposit to a New Polymorph, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 1563-1569.

### Posterpräsentationen

A. Bach, D. Fischer, M. Jansen: Synthesis of a new modification of Lithium Chloride, ECSSC XII (European Conference on Solid State Chemistry) Münster, 2009.

A. Bach, D. Fischer, M. Jansen: Structural Evolution of MgF<sub>2</sub> Starting from an Amorphous Deposit Revealing a New Polymorph, 15. Vortragstagung GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung Berlin, 2010.

A. Bach, D. Fischer, N. Totò, S. Neelamraju, J.C. Schön, X. Mu, W. Sigle, P.A. van Aken, M. Jansen: Structural Evolution of Magnesium Difluoride: from an Amorphous Deposit to a New Polymorph, SPP1415 Winterschool Eisenach 2011.

X. Mu, W. Sigle, N. Totò, S. Neelamraju, J.C. Schön, A. Bach, D. Fischer, M. Jansen, P.A. van Aken: Electron diffraction analysis of the structural evolution of MgF<sub>2</sub> from an amorphous phase to a polycrystalline modification, Proc. MC2011 Kiel, 2011, P163, Best poster award.

A. Bach, D. Fischer, X. Mu, W. Sigle, N. Totò, S. Neelamraju, J.C. Schön, P.A. van Aken, M. Jansen: Structure Formation in Alkaline Earth Metal Fluorides: MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, 1. Berichtskolloquium SPP1415, Boppard 2011.

A. Bach, D. Fischer, X. Mu, W. Sigle, P.A. van Aken, M. Jansen: Structure Formation of Quasi-binary Alkaline Earth Metal Fluorides, *In situ*-Workshop SPP1415, Wismar 2012.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

---

*Ort, Datum*

---

*Unterschrift*