

# Beim Wachstum zusehen

Experimente zur Echtzeitbeobachtung von Filmbildung und Beschichtungsprozessen

Stefan Kowarik, Katharina Broch und Frank Schreiber

Kristalle, dünne Schichten oder komplexere Heterostrukturen herzustellen ist unverzichtbar für verschiedenste technische Anwendungen. Dabei treten zahlreiche fundamentale Vorgänge auf wie Nukleationsprozesse, Instabilitäten sowie Morphologie- und Strukturänderungen. Streumethoden und optische Methoden erlauben es, diese Prozesse „in situ“ und in Echtzeit zu verfolgen, also während des Wachstums.

In der Natur entstehen Strukturen aufgrund von Wachstumsprozessen, die auf den verschiedensten Längen- und Zeitskalen stattfinden. Auf geologischen Zeitskalen bilden sich Gesteinsformationen oder Mineralien. In der belebten Welt spielen sich das Entstehen (und Absterben) von biologischem Gewebe sowie die Biomineralisation auf kürzeren Zeitskalen ab. Vielfach konkurrieren dabei verschiedene Prozesse wie Adsorption und Desorption mit jeweils unterschiedlicher Kinetik, sodass sich die resultierenden Strukturen oft nicht nur durch Gleichgewichtsargumente (z. B. ein Minimum der Freien Energie) erklären lassen. Wachstum findet im Nichtgleichgewicht statt, wobei die „Entfernung“ vom Gleichgewicht je nach Phänomen sehr unterschiedlich sein kann. Dies ist in der Welt der Technik mit den unzähligen Strukturen für die verschiedensten Anwendungen ähnlich. So arbeitet die Kristallzucht in der Regel vergleichsweise nah am Gleichgewicht, während Beschichtungsprozesse oder die Erzeugung komplexer Heterostrukturen oft relativ weit davon entfernt sind. Diese Prozesse mit ganz unterschiedlichen Wachstumsbedingungen sind für viele Bauelemente relevant, z. B. für Quantenpunkt- und Quantentopf-Laser in der (Opto-)Elektronik, Mehrschichtsysteme wie Bragg-Spiegel oder Chips mit verspannten SiGe-Schichten zur Erhöhung der Ladungsträger-Mobilität. Eine zunehmende Rolle spielen dünne Schichten organischer Halbleiter in LED-Beleuchtung, Display-Anwendungen sowie Solarzellen. Da hierbei meist mehrere dünne Molekülschichten aufeinander gewachsen werden, sind die Herausforderungen an das Wachstum komplex.

Als Beispiel betrachten wir einen der häufigsten technischen Prozesse in diesem Zusammenhang, das Wachstum eines Adsorbats auf einem Substrat. Dazu eignen sich thermisches Verdampfen aus einem Tiegel mit Molekularstrahldeposition (MBD) bzw. -epitaxie (MBE) oder andere Verfahren wie Chemical Vapor Deposition (CVD), gepulste Laserdeposition (PLD)

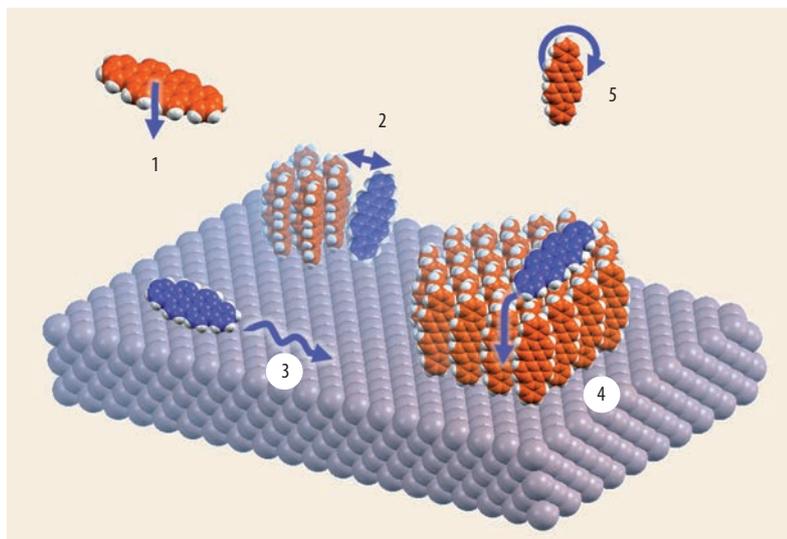


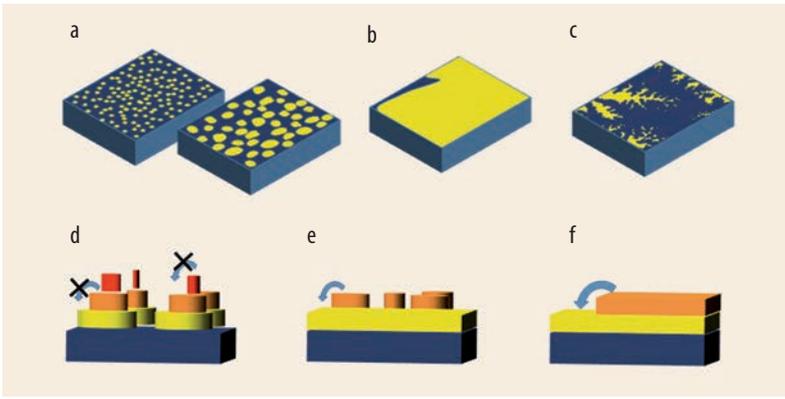
Abb. 1 Beim Wachstum einer atomaren oder molekularen Schicht spielen verschiedene Elementarprozesse eine Rolle: Absorption/Desorption (1), Bindung (2) sowie Diffusion innerhalb einer Lage (3) bzw. zwischen zwei Lagen (4). Für molekulare Systeme kommen Freiheitsgrade der Vibration und Rotation hinzu (5).

oder Sputtern. Je nach den auftretenden Wechselwirkungen, den zentralen Parametern Substrattemperatur  $T$  und Wachstumsrate  $R$  sowie Gittersymmetrie und -konstante von Substrat und Adsorbat können sich sehr verschiedene Strukturen und Morphologien ergeben. Dies reicht von glatten, benetzenden Schichten zu rauen, entnetzenden Strukturen und relativ komplexen Quantenpunkten, -pyramiden oder -donuts in Halbleiter-Heterostrukturen. Diese Strukturen sind zum Teil metastabil und existieren möglicherweise nur vorübergehend. Da sie aber für die Entwicklung der resultierenden Morphologie wichtig sind, ist es von

## KOMPAKT

- Aufgrund des komplexen Zusammenspiels mehrerer Prozesse können einzelne Schichten z. B. als Inseln unterschiedlicher Größe wachsen. Bei mehreren Lagen treten komplexe Strukturen wie „Hochzeitstorten“ auf.
- Mit der Röntgenreflexion lässt sich Bedeckung der einzelnen Lagen in situ und in Echtzeit messen. Weitere Röntgenstreuungsmethoden geben auch Aufschluss über die Gitterparameter sowie die Morphologie der einzelnen Lagen.
- Insgesamt erlauben es die Methoden der Nanoanalytik, die unterschiedlichsten Materialien – Metalle, Isolatoren oder Halbleiter – mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung zu untersuchen.

Prof. Dr. Stefan Kowarik, Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin, Newtonstr. 15, 12489 Berlin; Dr. Katharina Broch, Cavendish Laboratory, J J Thomson Avenue, Cambridge, CB3 0HE England; Prof. Dr. Frank Schreiber, Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen



**Abb. 2** Beim Schichtwachstum können durch ein komplexes Zusammenspiel von Diffusion, Wachstumsrate sowie Bindungsstärke der Adsorbate untereinander unterschiedliche Strukturen entstehen. Die Inselndichte nimmt bei zunehmender Intra-Lagen-Diffusion ab (a), bis hin zu lateralem Fließen von Stufen ohne nennenswerte Nukleation von neuen In-

seln (b). Ferner können die Inseln bei diffusionslimitierter Aggregation fraktal werden (c). Vertikal kann die Rauigkeit stark variieren von „Hochzeitstorten“ bei kleiner Inter-Lagen-Diffusion (d), über Lagen- und Inselwachstum (e) bis zu glattem Lagenwachstum für schnelle Inter-Lagen-Diffusion (f).

der Wachstumsrate  $R$  ist (in Einheiten von Monolagen pro Sekunde, ML/s). Die adsorbierten Atome oder Moleküle können nun auf dem Substrat mit dem Diffusionsparameter  $D$  diffundieren.

Betrachten wir zunächst nur das Wachstum innerhalb dieser ersten Lage (Abb. 2a–c), so ist im einfachsten Fall nur das Verhältnis von  $F$  und  $D$  relevant, welches den typischen Abstand  $L$  der wachsenden Inseln und damit die Nukleationsdichte bestimmt. Unter vereinfachenden Annahmen, z. B. dass zwei Moleküle den stabilen Nukleus einer neuen Insel bilden, sobald sie sich treffen, ergibt sich die Skalierung [1]

$$L \sim (D/F)^\alpha \quad \text{mit } \alpha = 1/6 .$$

Diese Beziehung beschreibt z. B., dass viele Strukturen mit kleinem Abstand  $L$  entstehen, wenn die Moleküle schneller auf die Oberfläche treffen, als sie sich verteilen könnten. Andererseits wachsen wenige, große Inseln, wenn die Moleküle viel schneller diffundieren als sie auf das Substrat treffen, sodass sie sich sehr gut verteilen. Die Zeitskala der Diffusion spielt nicht nur für den Inselabstand, sondern auch für ihre Form eine Rolle. So entstehen z. B. fraktale Formen durch sog. diffusionslimitierte Aggregation, wenn die Bindung von Adsorbaten an Inseln schneller abläuft als die Diffusion [1].

Erweitern wir unsere Betrachtungen auf Wachstum jenseits der ersten (Sub-)Monolage, so müssen wir neben der Diffusion innerhalb einer Ebene (Intra-Lagen) insbesondere die Diffusion zwischen verschiedenen Ebenen (Inter-Lagen) berücksichtigen (Abb. 2d–f). Da an einer Stufenkante Bindungspartner fehlen, muss

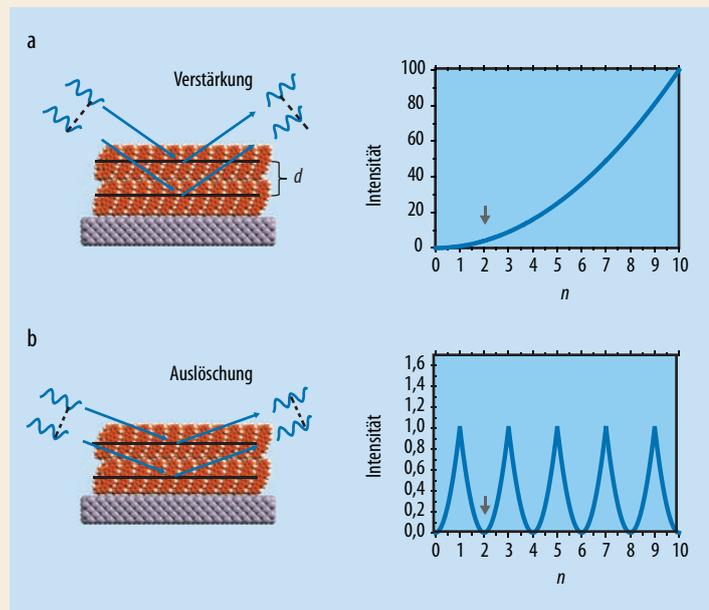
besonderer Bedeutung, das Wachstum in Echtzeit zu beobachten.

Das Ziel der Forschung besteht darin, den Zusammenhang zwischen den resultierenden Strukturen und den Elementarprozessen auf atomarer bzw. molekularer Ebene aufzuklären. Atome oder Moleküle treffen auf die Oberfläche des Substrats und adsorbieren darauf mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die oft als 1 angenommen wird (Abb. 1). Re-Desorption wird also vernachlässigt, sodass die Auftreffrate (Fluss  $F$ ) gleich

### DIFFRAKTION UND WACHSTUMSOSZILLATIONEN

Besonders populär für die Echtzeitbeobachtung von Wachstum in situ sind Elektronenbeugung (RHEED) und Röntgenreflexion (XRR). Da bei der Elektronenbeugung Mehrfachstreuung auftritt, ist die Beschreibung aufwändig; für schwach wechselwirkende Röntgenstrahlen genügt dage-

gen meist die Näherung, dass jedes Photon höchstens einmal gestreut wurde. In dieser „kinematischen Näherung“ ergibt sich die Amplitude der gestreuten Röntgenwelle einfach als Summe der an einzelnen Atom- bzw. Moleküllagen gestreuten Feld-Amplituden  $A_{\text{Lage}} \cdot \exp(i\varphi)$ . Wichtig ist allerdings die phasenrichtige Addition der Wellenamplitude mit dem komplexen Phasenfaktor. Hierzu ist es praktisch, den Impulsübertrag  $q_z = 4\pi/\lambda \cdot \sin \theta$  einzuführen, mit dem für die relative Phase  $\varphi$  der an zwei Netzebenen im Abstand  $d$  gestreuten Wellen gilt:  $\exp(i\varphi) = \exp(iq_z d)$ . Für die gestreute Intensität  $I(t)$  der Schicht aus  $n$  Lagen, die sich mit der Zeit  $t$  füllen, gilt dann:



$$I(t) = |A_{\text{Lage } 1}(t) \cdot \exp(iq_z d) + A_{\text{Lage } 2}(t) \cdot \exp(iq_z 2d) + \dots + A_{\text{Lage } n}(t) \cdot \exp(iq_z n d)|^2$$

Für den  $q$ -Wert der Bragg-Bedingung  $q_z = 2\pi/d$  streuen benachbarte Netzebenen in Phase, und die Intensität wächst mit der Anzahl der deponierten Lagen quadratisch (Abb. a). Am Anti-Bragg-Punkt bei  $q_z = \pi/d$  wechselt das Vorzeichen des Phasenfaktors, sodass

$$I(t) = |-A_{\text{Lage } 1}(t) + A_{\text{Lage } 2}(t) - A_{\text{Lage } 3}(t) + \dots|^2$$

periodische Wachstumsoszillationen zeigt (Abb. b).

das Molekül bzw. Atom im Allgemeinen eine Barriere überwinden, um auf die tiefere Lage zu gelangen (Abb. 3). Diese Ehrlich-Schwöbel-Barriere  $E_{ES}$  steuert ganz entscheidend die weitere kinetische Entwicklung des Schichtwachstums, aus dem sich sehr unterschiedliche Morphologien ergeben. Ein analytisch lösbarer und auch praktisch vorkommender Grenzfall ist eine verschwindend geringe Inter-Lagen-Diffusion, d. h.  $E_{ES} \rightarrow \infty$ . Dann bleiben die Ad-Atome in der Lage, in der sie auftreffen, und „Hochzeitstorten“ entstehen, deren einzelnen Lagen gemäß einer Poisson-Statistik bedeckt sind (sog. „statistisches Wachstum“) [1]. Daraus folgt auch ein charakteristisches Gesetz für die Rauigkeit  $\sigma_{rms}$  (root-mean-squared, rms) einer Schicht der Dicke  $D$ ,

$$\sigma_{rms} \sim D^\beta \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{2}.$$

Potenzgesetze wie dieses finden sich häufig in den Theorien für Wachstum, nicht nur für die Rauigkeitsentwicklung, sondern z. B. auch für die Korrelationen in der Ebene [1, 2]. Für andere Formen von Wachstum, also Abweichungen vom statistischen Wachstum, ergeben sich im Allgemeinen entsprechend andere Exponenten oder gänzlich andere Gesetzmäßigkeiten.

### Einblick durch Streuung

Wie kann man beim Wachstum zusehen, noch dazu auf atomarer bzw. molekularer Skala? Dazu eignen sich Streuexperimente ideal. Sie sind nicht invasiv, stören also nicht das Wachstum durch z. B. einen „Schatten“ für auftreffende Atome, wie dies unter der Spitze bei Rastersondenmethoden der Fall ist. Letztere sind enorm wertvoll, um die Morphologie komplementär zu charakterisieren, und werden mehrheitlich nach dem Wachstum („post growth“) eingesetzt.

Die Röntgenstreuung erlaubt es, die entsprechenden atomaren Längenskalen abzufragen (z. B. von einer Atomlage zur nächsten). Sie lässt sich mit komplementären Verfahren kombinieren, z. B. optischer Spektroskopie mit UV oder sichtbarem Licht bei anderem Einfallswinkel.<sup>1)</sup> Außerdem kann Röntgenstrahlung oder sichtbares Licht natürlich auch signifikante Gasvolumina oder sogar Flüssigkeitsschichten durchdringen, sodass eine Vakuumumgebung nicht zwingend nötig ist. Gegenüber stärker wechselwirkenden Sonden wie Elektronen, welche ihre Stärken in anderen Bereichen haben, zeichnen sich Röntgen- und Neutronenstreuung auch durch die größere Eindringtiefe sowie die direktere Auswertung aus, da Mehrfachstreuung eine geringere Rolle spielt.

Zeitabhängige Messmethoden erweitern die Möglichkeiten der Streutechniken erheblich, da sie auf atomarer Skala sowohl Struktur als auch Wachstumsdynamik erfassen. Sie gehen weit über die klassische Röntgenstreuung im Sinne der Kristallographie einer statischen Probe hinaus – dies sollte gerade 2014 im Jahr der Kristallographie betont werden. Möglich geworden sind diese dynamischen Messmodi insbe-

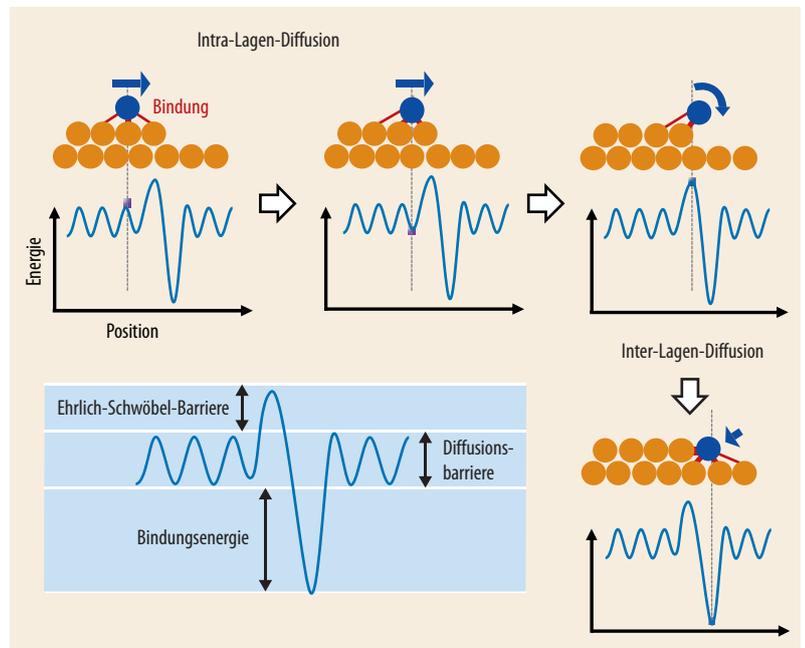


Abb. 3 Im einfachsten Bild lassen sich effektive Barrieren für Intra- und Inter-Lagen-Diffusion aus der Bindungsstärke und der Zahl der Bindungspartner abschätzen. Da der Sattelpunkt zwischen zwei Gitterplätzen energetisch ungünstig ist, entsteht eine Diffusionsbarriere.

Besonders ungünstig aufgrund fehlender Bindungspartner ist der Sattelpunkt oberhalb einer Stufenkante. Dies führt zur Ehrlich-Schwöbel-Barriere. In der Kante ist das Atom oder Molekül dafür stark gebunden.

sondere durch leistungsstarke Synchrotronstrahlungsquellen, mit denen sich Daten exzellenter Statistik innerhalb kurzer Zeit gewinnen lassen, sodass die Zeitauflösung entsprechend gut ist. Daneben gab es in den letzten Jahren faszinierende Fortschritte bei den Detektoren. So können heute Flächendetektoren mit hoher zeitlicher Dynamik und mehreren Megapixeln Schnapsschüsse der von der Probe in verschiedene Richtungen austretenden Röntgenstrahlen aufnehmen. Diese Richtungen entsprechen verschiedenen Beugungswinkeln bzw.  $q$ -Werten, sodass ein großer Bereich des reziproken Raums simultan aufgenommen wird. So lassen sich z. B. bei nicht epitaktischem Wachstum viele oberflächenparallele Bragg-Reflexe gleichzeitig messen, da sich immer eine kristalline Insel mit passendem Einfallswinkel bezüglich des Primärstrahls findet und der Flächendetektor einen weiten Bereich von Ausfallswinkeln aufzeichnet. Wir erstellen also gewissermaßen ein Video der Fourier-Transformierten der wachsenden Struktur.<sup>2)</sup>

Zur Illustration der Methode und der verschiedenen Streugeometrien und ihres jeweiligen Informationsgehalts konzentrieren wir uns zunächst bewusst auf ein Modellsystem, nämlich das Wachstum von Diindopyrylen (DIP) auf Siliziumwafern mit natürlicher Oxidschicht. Anschließend wollen wir die Möglichkeiten für andere Systeme diskutieren.

DIP, ein stäbchenförmiges Molekül, weist als organischer Halbleiter attraktive Eigenschaften auf [3], insbesondere für Feldeffekttransistoren oder organische Solarzellen in Kombination mit  $C_{60}$ . Da schon länger Messungen „post growth“ auf Wachstumsanomalien

1) Diese Vorteile lassen sich auch bei in-situ-Beobachtungen von z. B. katalytischen Prozessen oder in der Elektrochemie ausspielen.

2) Diese Form von Zeitinformation auf der Zeitskala, auf der typischerweise eine Monolage in Schichten gefüllt wird (Sekunden), und in einem kontinuierlichen „Video“-Modus ist qualitativ anders als die stroboskopische Information auf der Zeitskala intramolekularer Dynamik bei der ultraschnellen Röntgenstreuung.

hingewiesen haben [2], wurde es auch detailliert mit Echtzeitmethoden untersucht.

### Ein Beispiel aus verschiedenen Perspektiven

#### Vertikale Struktur

Wenn wir das Wachstum einer Schicht nur an einem einzigen Punkt im  $q$ -Raum zeitaufgelöst beobachten können, liegt es nahe, den ersten Bragg-Reflex (out-of-plane) zu wählen. Dies würde allerdings nicht viel nützen, da das Wachstum primär für mehr Material sorgt und die Intensität am Bragg-Reflex monoton erhöht (Infokasten „Diffraction und ...“). Solange die Struktur bzw. die Bragg-Position gleich bleibt, könnten wir aber kaum zwischen Lage-für-Lage-Wachstum oder anderen (raueren) Formen wie dem Inselwachstum unterscheiden. Diese Unterscheidung ist gerade an *anderen* Punkten im  $q$ -Raum *leichter*.

Historisch ist dabei der Anti-Bragg-Punkt am populärsten. Dort streuen die benachbarten Netzebenen gegenphasig, sodass sich die komplexen Streuamplituden gerade aufheben, wenn zwei benachbarte Lagen vollständig bedeckt sind (Infokasten). Wächst die Struktur Lage für Lage, so oszilliert die Streuintensität mit der Zeit, während andere Wachstumsmodi gedämpfte Oszillationen verursachen. Dieser experimentelle Zugang ist an den verschiedensten Systemen gelungen, von Metallen bis zu organischen Halbleitern aus kleinen Molekülen, z. T. sogar mit Laborquellen.

Natürlich lassen sich mehr Informationen und eine größere Verlässlichkeit der Datenanalyse und Modellbildung erzielen, wenn nicht nur ein Punkt im  $q$ -Raum – und somit auch nur eine Fourier-Komponente der Struktur – beobachtet wird, sondern *mehrere* Fourier-Komponenten gleichzeitig. Dies ist für viele Streugeometrien mit festem Einfallswinkel relativ einfach mit modernen Flächendetektoren möglich, die viele Ausfallswinkel ( $q$ -Punkte) gleichzeitig messen. Für spekuläre Messungen ist dies jedoch eine besondere

Herausforderung, da der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel sein muss, sodass die Probe selbst in Bezug auf den Röntgenstrahl für jeden  $q_z$ -Wert gedreht werden muss. Dies muss schnell geschehen, um eine gute Zeitauflösung bei monochromatischer Beugung zu erhalten, oder man umgeht die Winkelverstellung mit dem „Trick“ eines divergenten Primärstrahls oder mittels verschiedener Röntgenwellenlängen („energie-dispersive Messung“, [4]) für verschiedene  $q_z$ , wobei es allerdings Einschränkungen bei Zeitauflösung und dynamischem Bereich energieauflösender Detektoren gibt.

Abb. 4a zeigt ein Beispiel für eine Echtzeitmessung mit monochromatischem Röntgenlicht in einem großen  $q$ -Bereich. Der umfangreiche Datensatz von  $I(q, t)$  erlaubt es, die Struktur während des Wachstums detailliert zu rekonstruieren, d. h. in diesem Fall, die Menge der Moleküle in den einzelnen Lagen zu berechnen. Hierzu betrachten wir zunächst einen Schnitt durch den 3D-Datensatz und stellen die Reflektivität als Funktion der Zeit bei  $q_z = 1/2 q_{\text{Bragg}}$  dar (Abb. 4b). Dieser Schnitt zeigt Anti-Bragg-Oszillationen mit der erwarteten Periode von zwei Monolagen. Natürlich sind auch Schnitte bei weiteren  $q$ -Werten möglich, bei denen die Vektorsumme erst nach weiteren Lagen wieder den Ausgangswert erreicht. Aus den  $q$ -abhängigen Wachstumsoszillationen lassen sich dann mittels der kinematischen Näherung die Streuamplituden der einzelnen Lagen, die dazu proportionalen Lagenbedeckungen als Funktion der Zeit und damit der Wachstumsmodus ableiten (Infokasten).

#### Struktur in der Ebene

Neben der Struktur in der Vertikalen ist zu einem umfassenden Verständnis natürlich auch die Struktur in der Ebene nötig. Der typische Zugang mit Röntgenstreuung ist die Beugung bei streifendem Einfall (grazing-incidence X-ray diffraction, GIXD), bei der der Streuvektor einer Schichtebene die Bragg-Bedingung erfüllt. GIXD erlaubt es also, die Struktur in der

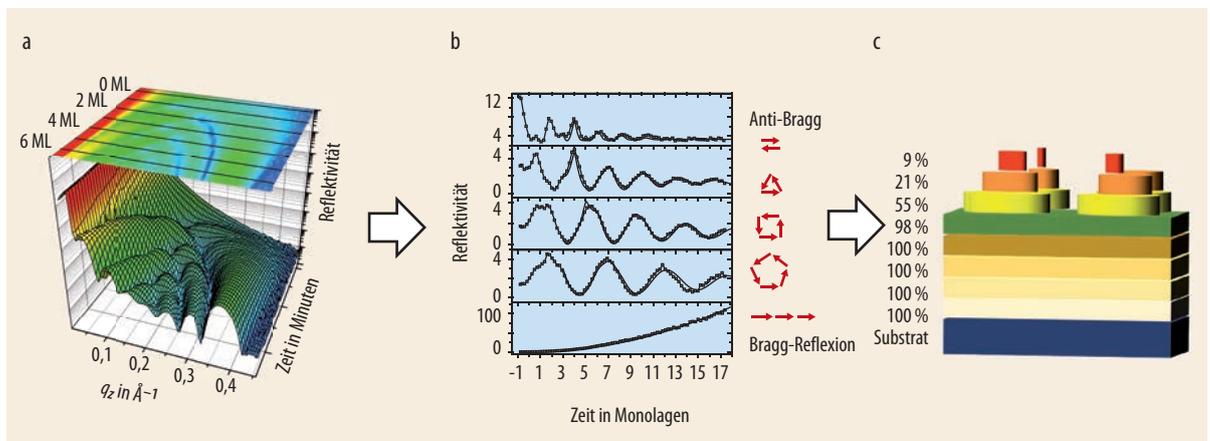


Abb. 4 Röntgenreflektivität während des Kristallwachstums von Diindenoperylen (DIP) auf Siliziumoxid (a). Die Intensität bei festen  $q_z$ -Werten wie  $1/2 q_{\text{Bragg}}$  (Anti-Bragg-Punkt) bzw.  $a q_{\text{Bragg}}$  ( $a = 2/3, 3/4$  und  $4/5$ ) oszilliert als Funktion der Zeit (b, die Zeit ist hier in eine Schichtdicke übersetzt). Die Periodizität lässt sich als Vektoraddition der komplexen Streuamplituden

darstellen. Für  $a = 2/3$  bzw.  $3/4$  beträgt der Phasenfaktor  $120^\circ$  bzw.  $90^\circ$ , sodass die Vektorsumme erst nach drei bzw. vier Lagen wieder den Ausgangswert erreicht (rotes Dreieck/Viereck). Aus diesen Wachstumsoszillationen und ihrer Dämpfung leitet sich die Bedeckung der einzelnen Lagen als Funktion der Zeit ab (c).

Ebene inklusive möglicher epitaktischer Beziehungen zum Substrat zu bestimmen. Dabei ist es wichtig, dass sich Gitterparameter während des Wachstums ändern können, was Auswirkungen auf den Wachstumsmodus hat und Echtzeituntersuchungen erfordert. Für GIXD kann bei geeigneten Proben sehr effizient ein Flächen-detektor zum Einsatz kommen. Damit gelang es zu zeigen, dass sich beim Wachstum von DIP die oberflä-chenparallelen Gitterkonstanten ändern – verbunden mit einer Änderung des molekularen Kippwinkels. Interessanterweise ist die Struktur der ersten Lagen transient, d. h. der Bragg-Reflex der Anfangsposition verschiebt sich vollständig [5].

Bei molekularen Materialien findet man häufig solche oberflächeninduzierten Kristallstrukturen, die sich z. B. darin äußern, dass sich molekulare Kippwinkel und Gitterparameter für verschiedene Lagen unterscheiden. In diesem Fall ist besonders deutlich, dass sich die Ehrlich-Schwöbel-Barriere im Laufe des Wachstums ändern kann, da Moleküle entweder über Winkel von 90° kippen müssen oder leichter über flachere Stufen gleiten können [6].

**Laterale Morphologie und Inseln**

Um die Wachstumsprozesse zu verstehen, reicht es nicht aus, die Gitterstruktur und mögliche Verzer-rungen gemessen zu haben und die vertikale Massen-verteilung während des Schichtwachstums zu kennen. Wir erinnern uns, dass mit der Röntgenreflektivität ausschließlich die *Projektion* der Bedeckung der einzel-nen Lagen auf die vertikale Achse bestimmt wird und nicht die laterale Verteilung des wachsenden Materials. Diese laterale Morphologie schließt auch Inselgrößen und -verteilungen und deren zeitliche Entwicklung ein und ist natürlich ein wichtiger weiterer Schlüssel. So kann der Inter-Lagen-Transport einerseits groß sein, weil die Ehrlich-Schwöbel-Barriere klein und der Transport wahrscheinlich ist. Andererseits kann auch der Abstand zur nächsten Stufenkante gering sein, z. B. durch Vorhandensein vieler kleiner Inseln, sodass die Moleküle häufig auf die Kante treffen und trotz gerin-

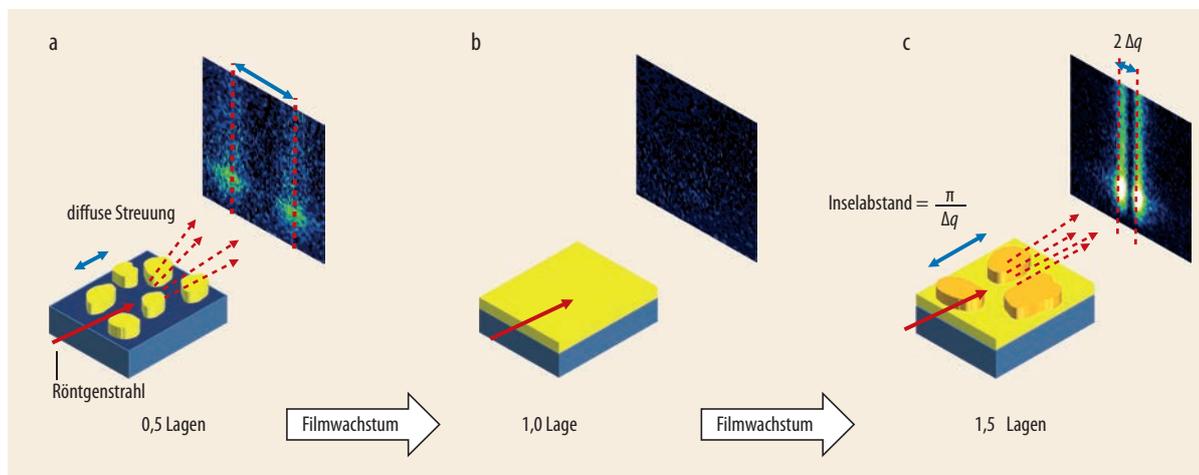
ger Stufendiffusion letztendlich in die darunter liegen-de Lage gelangen.

Laterale morphologische Charakteristika auf Län-genskalen deutlich oberhalb von Gitterkonstanten, z. B. Größen und Korrelationen von Inseln, lassen sich mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich sehr effizient mit „grazing-incidence small-angle X-ray scattering“ (GISAXS) untersuchen – kleine Winkel und Streuvektoren implizieren große Längenskalen in der Ebene. **Abb. 5** zeigt ein Beispiel zur Entstehung von GISAXS-Signaturen während des Filmwachstums. Mit der Kenntnis der Bedeckung aus den Wachstumsos-zillationen lassen sich die Inselgrößen bei Nukleation, lateralem Wachstum und Koaleszenz für jede Lage be-stimmen. Anwendungsbeispiele finden sich in [7, 8].

**Optische Eigenschaften in Echtzeit**

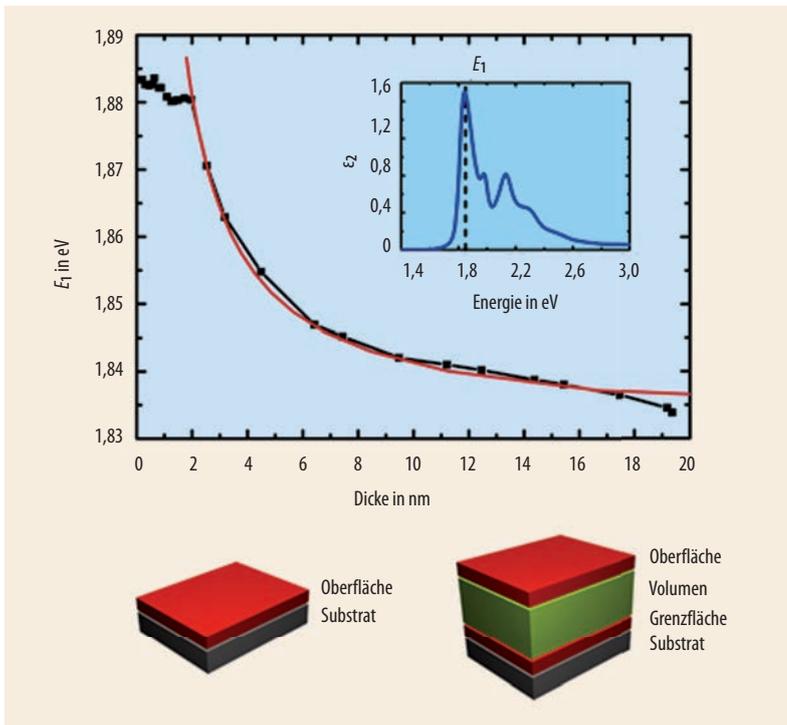
Die Untersuchung in Echtzeit ist selbstverständlich nicht nur mit Röntgenstrahlung und Neutronen möglich und beschränkt sich nicht auf die Struktur. Optische Methoden zeichnen sich durch ähnliche Vorzüge aus; sie sind ebenfalls nicht invasiv und benö-tigen kein Vakuum. Optische Spektroskopie in Echtzeit erlaubt es z. B., die Bandlücke von Halbleitern oder die Zusammensetzung komplexer Mischungen während des Wachstums zu kontrollieren. Eine einfache, aber wirkungsvolle Alternative zu aufwändigeren Techniken wie spektroskopischer Ellipsometrie ist die differen-zielle Reflexionsspektroskopie (DRS, **Infokasten**), mit der sich die Komponente der Absorption in der Proben-ebene in Echtzeit messen lässt. Damit gelang es z. B., Verschiebungen der Bandlücke, Effekte geänderter intermolekularer Wechselwirkungen beim Übergang von einer Monolage zu dickeren Schichten [9] und andere spektrale Änderungen beim Wachstum zu ver-folgen [10].

Als Beispiel betrachten wir die optischen Eigen-schaften molekularer Schichten, welche auch von der lokalen Umgebung beeinflusst werden. Das betrifft u. a. die Energiepositionen der Übergänge im Absorp-tions- bzw. Fluoreszenzspektrum (mit Analogien zur



**Abb. 5** Bei GISAXS-Messungen streuen nicht komplett gefüllte Lagen mit Inseln aufgrund der Rauigkeit das Röntgenlicht dif-fus (a, c). Insbesondere ist die Streuung in Richtung der Winkel ( $q$ -Punkte) besonders stark, die dem Reziproken des Inselab-

stands im Realraum entsprechen. Von der ersten zur zweiten Lage nehmen die Inselabstände zu. Das glatte Substrat bzw. eine geschlossene Monolage reflektieren den Strahl fast aus-schließlich spekulär (b).



**Abb. 6** Die Energie des ersten Peaks im Absorptionsspektrum von Pentacene (Inset, [13]) skaliert näherungsweise reziprok mit der Filmdicke  $D$ . Ursachen sind das geänderte Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen (Schemazeichnung) sowie Unterschiede in der lokalen Umgebung eines Moleküls [10].

„Lösungsmittelverschiebung“). Die lokale Molekülumgebung ändert sich während des Filmwachstums, z. B. beim Übergang von einer (Sub)Monolage zu dickeren Schichten, und es können transiente Effekte auftreten. Für Pentacene und Perfluoropentacene, die auf schwach wechselwirkenden Substraten wie Silizium oder Quarzglas mit der langen Molekülachse senkrecht zur Substratoberfläche adsorbieren, verschiebt sich der erste elektronische Übergang zu kleineren Energien [10] (Abb. 6a). Ursache hierfür kann

die unterschiedliche lokale Umgebung eines Moleküls an der Grenzfläche bzw. im Volumen sein. In einem sehr einfachen Modell kann man sich vorstellen, dass Grenzflächeneffekte mit  $1/\text{Fläche}$  skalieren, Volumeneffekte hingegen mit  $1/\text{Volumen} = 1/(\text{Fläche} \cdot D)$ . Mit wachsender Filmdicke  $D$  ändert sich das Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen (Abb. 6b), sodass die Energie mit  $1/D$  skaliert [10].

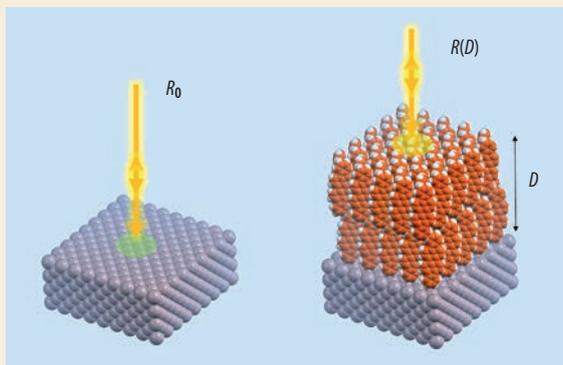
### Weitere Anwendungen

Das Beispiel DIP illustriert die verschiedenen Messgeometrien und die zugänglichen Informationen. Diese Ideen lassen sich natürlich übertragen, und zwar im Prinzip auf fast alle Systeme mit Filmwachstum und andere Fragestellungen an Grenzflächen. Wir können hier nur einige Anwendungen exemplarisch ansprechen.

Zunächst eignen sich im Prinzip alle Materialklassen, also Metalle [14], Isolatoren oder (anorganische bzw. organische) Halbleiter [15]. Vorzuziehen sind natürlich definierte Grenzflächen, und für die optischen Techniken sind die Reflexionseigenschaften zu beachten, aber im Prinzip gibt es für nahezu jede Situation geeignete Methoden.

Auf kristalline Materialien lassen sich die genannten Streutechniken direkt anwenden, XRR und GISAXS liefern aber auch bei nichtkristallinen Systemen Informationen, d. h. die Methoden sind nicht auf die Detektion von Bragg-Reflexen beschränkt. Selbstverständlich lassen sich auch komplexe, mehrkomponentige Systeme in Echtzeit untersuchen. Ein Beispiel ist die kinetisch limitierte Phasenseparation und Nukleation einzelner Komponenten bei der Co-Deposition von Donator-Akzeptor-Mischungen, die für die Photovoltaik relevant sind [16].

### ECHTZEITUNTERSUCHUNGEN DER ABSORPTION



Die **differenzielle Reflexionsspektroskopie** (Differential Reflectance Spectroscopy, DRS) erlaubt es, Absorptionseigenschaften in Echtzeit zu verfolgen. Dabei wird weißes Licht senkrecht auf die Probe fokussiert und das reflektierte Licht detektiert. Das DRS-Signal ist definiert als die normierte Differenz zwischen der Reflektivität  $R_0$  des reinen Substrats und der Reflektivität  $R(D)$  des Substrats mit adsorbiertem Film der Dicke  $D$ ,

$$DRS = \frac{R(D) - R_0}{R_0}$$

Für  $D \ll \lambda$  und ein transparentes Substrat ( $\epsilon_{2, \text{subs}} = 0$ ) gilt die Näherung

$$DRS = \frac{8\pi D}{\lambda(1 - n^2_{\text{subs}})} \epsilon_2$$

d. h. das DRS-Signal ist proportional zum Imaginärteil  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion des Adsorbats. Für größere Filmdicken oder nicht-transparente Substrate werden die optischen Eigenschaften des Adsorbats mittels eines Fits des DRS-Signals bestimmt [9, 11]. Eine wichtige Erweiterung von DRS ist die polarisationsabhängige Reflexionsspektroskopie, insbesondere für Proben, die in der Substratebene optisch anisotrop sind, z. B. bei dem epitaktischen Wachstum von Adsorbaten auf Einkristallen. Während der Aufbau im Prinzip dem einer DRS-Messung ähnelt, erlauben es polarisiertes Licht und die Analyse des Polarisationszustands des von der Probe reflektierten Lichts, nicht nur das Absorptionsspektrum zu untersuchen, sondern auch eine mögliche Umorientierung der Moleküle während des Filmwachstums [12].

Da der vorgestellte Zugang nicht mit dem eigentlichen chemischen oder physikalischen Prozess (Wachstum, Katalyse, ...) an der Grenzfläche interferiert, sind sogar simultane Untersuchungen von Röntgenstreuung und optischer Spektroskopie oder elektrischem Transport möglich. Vor allem ist kein Ultrahochvakuum notwendig, sodass auch Untersuchungen in gasförmigen Umgebungen möglich sind (in der Katalyse oder bei Fragen zur Oxidation häufig zu finden) oder an Fest-flüssig-Grenzflächen, die für Fragen aus der Elektro- oder Geochemie relevant sind [17].

Ferner sind die Konzepte relativ direkt auf Neutronenstreuung übertragbar, die Stärken im Hinblick auf z. B. magnetische Streueffekte oder Streukontrastoptimierung durch Isotopenaustausch hat.

## Ausblick

Wir hoffen, ein Gefühl für die zahllosen Anwendungen von Echtzeituntersuchungen gegeben zu haben. Mittlerweile lassen sich auch sehr komplexe Systeme untersuchen und dies in nahezu jeder Probenumgebung und bei verschiedensten Prozessbedingungen. Sogar simultane Untersuchungen mit mehreren Methoden sind möglich, einige davon im Labor, andere erfordern Synchrotronstrahlungsquellen. Insbesondere dort sind in den letzten Jahren die Möglichkeiten stetig verbessert worden, in Bezug auf sowohl die Qualität des einfallenden Strahls als auch die Detektoren, deren zeitliche und räumliche Auflösung essenziell ist. Die zeitaufgelöste Nano-Analytik ist ein herausforderndes Forschungsfeld, da es nicht reicht, einzelne Messgrößen wie Ortsauflösung, zeitliche oder spektrale Auflösung separat zu optimieren. Außerdem ist das Wachstum ein kontinuierlicher Prozess, für den sich die Datenstatistik nicht durch einfache Wiederholungen verbessern lässt. Die vorgestellten Techniken zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein Optimum an kombinierter örtlicher und zeitlicher Auflösung mit höchster Empfindlichkeit auf Bruchteile einer atomaren oder molekularen Monolage verbinden. Schließlich gibt es einen erfreulichen Trend zur weiteren Verbesserung der gesamten Infrastruktur an Synchrotron- und Neutronenquellen, sodass auch immer komplexere Materialien unter z. T. ungewöhnlichen Bedingungen (extreme Temperaturen oder Drücke etc.) untersucht werden können und zu erwarten ist, dass die Methodik noch viele nützliche Dienste leisten wird.

## Danksagung

Wir danken Mitarbeitern und Kollegen für die fruchtbare Zusammenarbeit. Diese sind zu viele, um sie alle namentlich aufzuführen, doch sei erwähnt, dass viele

Experimente ohne Herrn Dr. Alexander Gerlach nicht erfolgreich gewesen wären. Insbesondere sei auch den Wissenschaftlern an verschiedenen Synchrotron- und Neutronenquellen für die hervorragende Unterstützung und Bereitstellung der Instrumente und Infrastruktur gedankt.

## Literatur

- [1] *T. Michely und J. Krug*, Islands, Mounds and Atoms, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 42 (2004)
- [2] *A. C. Dürr et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 016104 (2003)
- [3] *W. Brütting* (Hrsg.) Physics of Organic Semiconductors, Wiley-VCH (2005)
- [4] *S. Kowarik et al.*, Thin Solid Films **515**, 5606 (2007)
- [5] *S. Kowarik et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 125504 (2006)
- [6] *G. Hlawacek et al.*, Science **321**, 108 (2008)
- [7] *C. Frank et al.*, Phys. Rev. B **90**, 045410 (2014)
- [8] *S. Bommel et al.*, Nature Communications **5**, 5388 (2014)
- [9] *R. Forker und T. Fritz*, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 2142 (2009)
- [10] *U. Heinemeyer et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 257401 (2010)
- [11] *J. Lekner*, Theory of reflection of electromagnetic and particle waves, Springer, Heidelberg (1987)
- [12] *L. D. Sun et al.*, Appl. Phys. Lett., **88**, 121913 (2006)
- [13] *A. Hinderhofer et al.*, J. Chem. Phys. **127**, 194705 (2007)
- [14] *M. Schwartzkopf et al.*, Nanoscale **5**, 5053 (2013)
- [15] *M. Kaganer et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 016103 (2009)
- [16] *R. Banerjee et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 185506 (2013)
- [17] *M. Ruge et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 055503 (2014)

## DIE AUTOREN

**Stefan Kowarik** (FV Oberflächenphysik, Chemische Physik und Polymerphysik) studierte Physik an der LMU München und promovierte an der Universität Oxford. Nach Postdoc-Aufenthalten in Tübingen und Berkeley wechselte er 2009 als Juniorprofessor an die HU Berlin. Er arbeitet mit optischen und zeitaufgelösten Röntgen-Techniken an Strukturaufklärung von hybriden organisch-anorganischen Halbleitersystemen und an molekularen Schaltern.



**Katharina Broch** studierte Physik in Tübingen und ging dann als Postdoc nach Cambridge. Sie interessiert sich besonders für optische und elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter und deren Mischungen.

**Frank Schreiber** (FV Oberflächenphysik, Chemische Physik und Polymerphysik) studierte Physik in Bochum und ging dann als Postdoc nach Princeton. Nach der Habilitation in Stuttgart wechselte er als University Lecturer in Physical Chemistry nach Oxford, bevor er 2004 einen Lehrstuhl in Tübingen übernahm. Seine Forschungsschwerpunkte sind u. a. molekulare und biologische Materie und deren Strukturbildung sowie optische Eigenschaften.

