

Charakterisierung der Keimbildung und des Wachstums dünner Pd-Schichten auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Gunther Richter
aus Ansbach

Hauptberichter:	Prof. Dr. rer. nat. M. Rühle
Mitberichter:	Prof. Dr. phil. E. Arzt
Tag der Einreichung:	1. September 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	21. November 2000

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METALLFORSCHUNG
Stuttgart 2000

*Für meine liebe
Angelika*

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Zusammenfassung	7
1. Einleitung	11
2. Grundlagen	14
2.1 Struktur von Metallfilmen auf Oxidkeramiken	14
2.1.1 Orientierungsbeziehung	14
2.1.2 Gitterfehlpassung	14
2.1.3 Kohärenz	15
2.2 Eigenschaften von SrTiO ₃	16
2.2.1 Kristallographische Eigenschaften	16
2.2.2 Elektronische Eigenschaften	17
2.3 Eigenschaften von Palladium	18
2.4 Modelle zum Filmwachstum	19
2.4.1 Phänomenologisches Wachstumsmodell	20
2.4.2 Ratentheorie	25
2.4.3 Modelle zur Inselentwicklung	32
2.4.4 Kornwachstum	35
3. Literaturübersicht	40
3.1 Die Strontiumtitanatoberfläche	40
3.1.1 Präparationsverfahren	40
3.1.2 Kristallographische Struktur und Rekonstruktionen	42
3.1.3 Elektronische Struktur der SrTiO ₃ (001)-Oberflächen	43
3.1.4 Diskussion der Oberflächenpräparation	44
3.2 Wachstum von Metallen auf Oxidkeramiken	44
3.2.1 Pd/Keramik	45
3.2.2 Metalle auf Strontiumtitanat	49
4. Experimentelle Methoden	53
4.1 Molekularstrahlepitaxie	53
4.2 Rastersondenmikroskopie	55
4.2.1 Rastertunnelmikroskopie	56

Inhaltsverzeichnis

4.2.1.1 Prinzip des Tunneleffekts	56
4.2.1.2 Prinzip des Rastertunnelmikroskops	57
4.2.2 Rasterkraftmikroskop	63
4.2.2.1 Prinzip der Van der Waals Wechselwirkung	63
4.2.2.2 Prinzip des Rasterkraftmikroskops	63
4.2.3 Aufbau des Rastersondenmikroskops	65
4.3 Oberflächencharakterisierung durch Elektronen	67
4.3.1 Elektronenspektroskopie	67
4.3.1.1 Augerelektronenspektroskopie	68
4.3.1.2 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie	69
4.3.1.3 Quantitative Auswertung von Elektronenspektren	69
4.4 Beugungsmethoden	71
4.4.1 Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall	72
4.4.2 Röntgenbeugung	72
4.5 Transmissionselektronenmikroskopie	73
5. Oberflächenpräparation	76
6. Morphologie und Struktur	87
6.1 Epitaxie und Morphologie	87
6.1.1 Experimente zur Epitaxie und zur Morphologie	87
6.1.2 Diskussion der Epitaxie und der Morphologie	93
6.1.3 Experimente zur Gleichgewichtsgestalt und zum Wachstumsmodus	99
6.1.3.1 Gleichgewichtsgestalt und Grenzflächenenergie	99
6.1.3.2 Diskussion der Gleichgewichtsgestalt	100
6.1.3.3 Wachstumsmodus	102
6.1.3.4 Diskussion des Wachstumsmodus	102
6.1.4 Abschließende Diskussion der Epitaxie und des Wachstumsmodus	105
6.2 Filmentstehung bei höheren Temperaturen	107
6.2.1 Experimente	109
6.2.2 Diskussion	111
7. Keimbildung	115
7.1 Experimente	115
7.2 Auswertung	122
7.2.1 Bestimmung des Kondensationsbereichs	123

7.2.2 Größe des kritischen Keims	132
7.2.3 Diffusionsenergie E_d und Adsorptionsenergie E_a	133
7.3 Diskussion	136
8. Kornwachstum	145
8.1 Experiment	145
8.2 Diskussion	154
Anhang	159
Literaturverzeichnis	165

Inhaltsverzeichnis

Abstract

Metal films on ceramic substrates are important for many technological applications, such as electrical contacts or buffer layers for the growth of magnetic or ferroelectric films. These films have to fulfill specific demands depending on the application, often requiring very low defect densities. For using buffer layers one would prefer films which have a special texture, low grain boundary densities, and smooth surfaces. Epitaxial films fulfill these requirements.

Generally, the microstructure of the films can be tailored by different routes. First, deposition techniques and deposition parameters can be varied to grow epitaxial films that completely cover the substrate. The relevant deposition parameters are substrate temperature and growth rate. The formation of polycrystalline films is expected for high growth rates and low substrate temperatures, whereas epitaxial films will grow at high substrate temperatures and low growth rates. However, at high growth temperatures and low deposition rates, island growth is expected for a variety of metals grown on oxide substrates, especially for metals with low oxygen affinities. Under these conditions, significant thicknesses are needed until coalescence processes are finished.

Growth and microstructural properties of metal films are a function of the growth conditions. These different growth parameters have an important effect on nucleation. Nucleation can be described by the single adatom processes of adsorption, diffusion, and formation of a stable cluster. The final stage of nucleation and film growth is described by coalescence. Each of the listed processes are functions of deposition rate and growth temperature. The structure of the substrate surfaces, deposition technique, and post-deposition treatment also influence the morphology of metal films. Diffusion limits ongoing film growth. Further, post-deposition processes like normal and abnormal grain growth are able to change the film morphology.

In addition to the growth conditions, the intrinsic reactivity of metals and ceramic substrates also have an effect on the growth of metal layers. A change from 3-dimensional growth to 2-dimensional growth is often observed with increasing oxygen affinity. This was shown on the system Me/TiO₂ [Diebold1995]. On the other hand, a new phase is often observed on metal films with high reactivities

[Marien2000]. Further, it is often observed that metals that cover the substrate completely, exhibit interface phases. Occurrence of these phases often decreases the performance of applications. Non-reactive metals form sharp interfaces, but wet the substrate only partially. This results in the growth of islands, a 3-dimensional structure on the substrate surface.

There are only a few papers that study in depth the nucleation of metals on ceramic substrates. There are studies, which investigate the nucleation of thin metal layers on oxide surfaces by STM and TEM qualitatively (e.g. [Xu1997] and [Carroll1997]). There are also studies which deal with the quantitative evaluation of nucleation. This is done by comparing experimental results with theoretical rate theories. Unfortunately the older rate theory of Stowell [Stowell1972] is often used. This theory only gives approximations for the process of nucleation. Newer studies investigate the influence of surface point defects ([Veanbles2000] and [Haas2000]). For these measurements, island densities were retrieved for constant film thickness. The assumption is made, that these densities are identical to the maximum saturation density. The studies were done for Pd on MgO(001). More work was done by TEM on the structure and the morphology of thick metal layers (e.g. [Polli2000] and [Marien2000]). These studies neglected the influence of nucleation on film growth. Many papers have been published where electron spectroscopy was used to retrieve the growth mode by comparison with theoretical models [e.g. [Connard1996] and [Andersen1990)].

A complete study of the nucleation and film growth of a non-reactive metal on ceramics was carried out in the present work. The experiments were done on the model system of Pd on SrTiO₃(001). The results were compared with the rate theory of Venables [Venables1973]. A quantitative evaluation of the experimental results with the rate theory yielded the activation energies of the surface diffusion and adatom desorption. The small misfit of -0.4% between Pd and SrTiO₃(001) allowed the growth of epitaxial thin films. The interface between metal and ceramic was atomically sharp, consistent with the low oxygen affinity of Pd. Theoretical calculations performed with density functional theory in local density approximation [Ochs2000b] have also been compared to the experimental results.

The present work shows a complete study of the growth of Pd on SrTiO₃(001) from nucleation to the coalescence stage of film formation.

All experiments were carried out on TiO₂-terminated SrTiO₃(001)-surfaces. The surfaces were prepared by etching and subsequent annealing. Characterization of the surface using surface science techniques followed the surface preparation. The evaporation of Pd was carried out via molecular beam epitaxy. In-situ investigations with electron spectroscopy and scanning probe microscopy as well as ex-situ characterizations by x-ray diffraction and transmission electron microscopy were carried out after Pd-deposition.

The substrate temperature during deposition varied between 20°C and 800°C, the growth rates between 0.005 nm/s and 0.07 nm/s. Pd showed 3-dimensional growth for all growth parameters; 2-dimensional growth was not achieved. It was possible to change the epitaxial relationship between islands and substrate as a function of growth parameters. At temperatures below 200°C polycrystalline Pd islands were formed. All islands showed a {111}-fibre texture for these temperatures. At a growth rate of 0.005 nm/s and a substrate temperature of 250°C a change to epitaxial growth was observed. At higher deposition rates a similar cross-over was achieved, although for higher temperatures. It was possible to describe temperature and growth rate dependence by an Arrhenius function. For high substrate temperatures and low growth rates the epitaxial relationship

$$[100](001) \text{ Pd} \parallel [100](001) \text{ SrTiO}_3$$

was achieved. The equilibrium shape of the epitaxial islands yielded, with a Wulff plot, the interfacial energy γ_{GF}^{001} between Pd and the SrTiO₃(001) surface:

$$\gamma_{\text{GF}}^{001} = 1.0 \pm 0.1 \text{ Jm}^{-2}.$$

Due to the 3-dimensional nature of growth, it was impossible to achieve thin epitaxial layers ($d < 100$ nm) that covered the substrate completely in a single step deposition process. A combined process consisting of different deposition steps, allowed the growth of very thin ($d < 50$ nm) epitaxial layers, which covered the complete SrTiO₃(001) substrate. The critical process that allowed this transformation is the abnormal grain growth of epitaxial grains.

To investigate grain growth processes, a 45 nm thick Pd film was first grown at RT and subsequently annealed at 600°C for 10 min. Grains with the orientation relationship

$$\{110\} (111) \text{ Pd} \parallel \{110\} (001) \text{ SrTiO}_3$$

grew due to the lower interface energy. However, the film was not single crystalline

because 4 symmetrically equivalent orientation variants were present. These were enabled by the symmetry of the contact surfaces of substrate and film. Two of the four orientations are twin related.

In a second experiment, a 10 nm thick Pd film was grown at RT following deposition of 35 nm Pd at 250°C. The film with a total thickness of 45 nm was annealed at 600°C for 10 min to promote epitaxial grain growth. This growth experiment can be referred to as a three-step growth process. The two deposition steps resulted in a continuous polycrystalline film. The layer was composed of epitaxial and {111}-oriented grains. The annealing step initiated abnormal grain growth, due to the low interfacial energy γ_{GF}^{001} of the epitaxial grains. After grain growth a continuous single crystalline film was achieved.

By using the rate theory [Venables1973], it was possible to evaluate the nucleation of Pd on SrTiO₃(001). Nucleation can be described by the basic processes of adsorption, desorption, diffusion and nucleation. In the literature, there exist three standard approximations for the full rate theory. Each of the approximations is valid for one single condensation regime. By using the approximations for complete condensation and initially incomplete condensation, it was only possible to extract values for the diffusion energy or the adsorption energy, respectively. AES and STM measurements allowed a more general approximation for the rate theory by excluding the extremely incomplete condensation. Thus the mathematically inaccurate standard approximations were no longer necessary for further evaluation.

Island density was measured by STM in a temperature regime of 500°C to 700°C as a function of film thickness. A comparison of the experimental saturation island density values with the achieved general approximation one could extract the critical cluster size i , the diffusion energy E_d , the adsorption energy E_a and the ratio of diffusion constant D_0 and vibration frequency ν . The resulting values are:

$$\begin{aligned} i &= 1, \\ E_d &= 0,57 \pm 0,10 \text{ eV}, \\ E_a &= 1,84 \pm 0,21 \text{ eV}, \\ D_0\nu^{-1} &\approx 10^{-26} \text{ m}^2. \end{aligned}$$

With these values, the condensation regime resulted as initially incomplete. Theoretical values [Ochs200b], achieved by density functional theory in local density approximation showed a good agreement with the experimental results.

The coalescence stage of film growth was also investigated. A simple model from Jeffers [Jeffers1994] was used to extract information about the self-diffusion of Pd. The model compares the coalescence time, the time two islands need to coalesce completely, and a spreading time, which is the time a typical large island to touch its next neighbour. Short coalescence times lead to a complete merging of the islands. Short spreading times inhibit the coalescence, the islands grow more lateral than vertical. The two timeperiods are a function of the island radius. There is a critical island radius that indicates the change from complete coalescence to inhibited coalescence. It was possible to deduce the Pd self-diffusion constant as $D_0 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ from the measured critical radius of the Pd islands.

Zusammenfassung

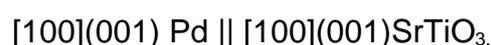
Mit dieser Arbeit liegt erstmals eine Studie vor, die das Wachstum von Pd auf SrTiO₃(001) von der Keimbildung bis zum Spätstadium der Inselkoaleszenz quantitativ beschreibt. Das Modellsystem Pd/SrTiO₃(001) eignete sich hervorragend für grundlegende Studien, da sich aufgrund der geringen Gitterfehlpassung epitaktisches Wachstum erzielen ließ. Zusätzlich erlaubte die geringe Sauerstoffaffinität des Pd die Herstellung von atomar scharfen Grenzflächen.

In der vorliegenden Arbeit ist ein grundlegendes Verständnis des Filmwachstums unter folgenden Gesichtspunkten gelungen:

- Einfluß der Wachstumsparameter auf Epitaxie und Wachstumsmodus;
- Ermittlung charakteristischer Größen der Keimbildung;
- Ausnutzung des epitaktischen Kornwachstums zur Abscheidung dünner, epitaktischer, kontinuierlicher Filme

Alle Experimente wurden auf der TiO₂-terminierten SrTiO₃(001)-Oberfläche durchgeführt. Die SrTiO₃(001)-Oberfläche ließ sich durch gezielte Ätz- und Heizschritte präparieren und mit Methoden der Oberflächenanalytik charakterisieren. Das Abscheiden des Pd erfolgte mittels Molekularstrahlepitaxie. An den Abscheidevorgang schlossen sich in-situ-Untersuchungen der Struktur der Pd-Schichten mit Elektronenspektroskopie und Rastersondenmikroskopie an. Ex-situ wurden die Pd/SrTiO₃(001)-Proben mit Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung analysiert.

Das Pd-Wachstum wurde in einem Temperaturbereich von 20°C bis 800°C untersucht. Die Aufdampfraten betragen zwischen 0,005 nm/s und 0,07 nm/s. Unter den gegebenen Bedingungen zeigt Pd immer Inselwachstum. Auch bei hoher Übersättigung und niedriger Aufdampftemperatur ließ sich kein Lagenwachstum beobachten. In Abhängigkeit der Temperatur stellten sich unterschiedliche Orientierungsbeziehungen ein. Bei Temperaturen unterhalb von 200°C bildeten sich Pd-Schichten mit einer {111}-Fasertextur. Oberhalb von 250°C ließ sich ein Übergang von polykristallinem zu epitaktischem Wachstum beobachten. Die Epitaxiebeziehung zwischen Pd und SrTiO₃(001) ergab sich für hohe Wachstumstemperaturen und niedrige Aufdampfraten zu:



8 Zusammenfassung

Aus der Gleichgewichtsgestalt der epitaktischen Inseln konnte durch eine Wulff-Konstruktion die Grenzflächenenergie zwischen Pd und der SrTiO₃(001)-Oberfläche zu $\gamma_{GF}^{001} = 1,0 \pm 0,1 \text{ Jm}^{-2}$ bestimmt werden.

Unter Verwendung der Ratentheorie [Venables1973] konnte der Anfangszustand des Wachstums der Pd-Filme durch grundlegende Prozesse, wie die Diffusion, die Adsorption und die Keimbildung beschrieben werden. Zur quantitativen Auswertung der Prozesse ließen sich die Inseldichten durch STM-Untersuchungen in einem Temperaturbereich von 500°C bis 700°C und in Abhängigkeit der Schichtdicke ermitteln. Durch AES- und STM-Messungen konnte die extrem unvollständige Kondensation ausgeschlossen werden. Daraufhin ließ sich eine allgemeinere Näherung der Ratentheorie angeben, die es ermöglichte auf die mathematisch ungenauen Standard-Näherungen zu verzichten. Aus dem Vergleich der experimentell gewonnenen maximalen Inseldichten mit der extrahierten Näherungsformel konnte die kritische Keimgröße i , die Diffusionsenergie E_d , die Adsorptionsenergie E_a und das Verhältnis von Diffusionskonstante D_0 zu Schwingungsfrequenz ν angegeben werden:

$$i = 1$$

$$E_d = 0,6 \pm 0,1 \text{ eV}$$

$$E_a = 1,8 \pm 0,2 \text{ eV}$$

$$D_0\nu^{-1} \approx 10^{-26} \text{ m}^2.$$

Ein Vergleich zeigte mit den Werten, die mit der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung an Pd/SrTiO₃(001) erhalten wurden [Ochs2000b] eine gute Übereinstimmung.

Neben der Keimbildung ließ sich in dieser Arbeit auch das Spätstadium der Koaleszenz studieren. Über Anwendung eines Modells von Jeffers [Jeffers1994] gelang es, den Vorfaktor der Pd-Selbstdiffusion zu $D_0 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bestimmen.

Aufgrund des Inselwachstums war es unmöglich, dünne ($d < 100 \text{ nm}$) epitaktische Filme, die das SrTiO₃(001)-Substrat vollständig bedeckten, in einem einzigen Aufdampfschritt abzuscheiden. Durch einen kombinierten Prozeß aus verschiedenen Aufdampfschritten und anschließender Auslagerung gelang es jedoch sehr dünne ($d < 50 \text{ nm}$) geschlossene epitaktische Filme herzustellen. Dieser Prozeß basiert auf dem abnormalen Kornwachstum epitaktischer Körner. Hierzu wurde Pd erst bei

250°C mit einer nominellen Schichtdicke von 10 nm abgeschieden und anschließend bei Temperaturen unterhalb von 60°C eine 35 nm dicke Pd-Schicht aufgebracht. Der Pd-Film zeigte ein Gefüge aus (111)-orientierten und (001)-orientierten Körnern. Durch einen Heizschritt bei 600°C wurde abnormales Kornwachstum angeregt. Die treibende Kraft des epitaktischen Kornwachstums war die geringere Grenzflächenenergie γ_{GF}^{001} der epitaktisch orientierten Körner im Vergleich zu den Körnern mit (111)-Orientierung. Nach dem Kornwachstum lag ein vollständig epitaktischer Film vor.

1. Einleitung

In der modernen Materialwissenschaft liegt ein wichtiger Schwerpunkt in der Untersuchung und einem grundlegenden Verständnis von Metallschichten. Typische Anwendung finden Metallschichten in der Opto- und Mikroelektronik und als Katalysatoren in der Automobilindustrie und der chemischen Industrie. Ihre Eigenschaften sind im wesentlichen eine Funktion der Mikrostruktur und des Gefüges der Metallschicht. Leiterbahnen oder Oberflächenvergütungen sollen möglichst defektfrei sein und die Oberfläche vollständig bedecken, dagegen müssen Metallpartikel für Katalysatoren ein möglichst großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis aufweisen.

Aufgrund der Herstellungsbedingungen, der Reaktivität des Metalls und der Gitterfehlpassung von Metall und Substrat läßt sich ein Trend im Wachstumsverhalten feststellen. So lassen sich bei kleinen Gitterfehlpassungen oftmals genau definierte Orientierungsbeziehungen zwischen Substrat und aufgebrachtem Metall einstellen. Bei Metallen mit hoher Gitterfehlpassung erhält man oftmals polykristalline Schichten. Mit zunehmender chemischer Reaktivität wurde ein Übergang von Inselwachstum zu einem Lagenwachstum beobachtet. Bei Inselwachstum benetzt das Metall die Substratoberfläche nicht oder kaum, bei Lagenwachstum ist die Benetzung fast vollständig. Dies wurde in der Literatur vor allem an Metallschichten auf TiO_2 demonstriert [Diebold1995]. Dabei zeigt sich, daß bei Systemen, bei denen Metalle die Oxidkeramiken gut benetzen, eine Reaktion meist direkt an der Grenzfläche auftritt und sich dort eine neue Phase bildet, wie am Beispiel $\text{Nb/TiO}_2(110)$ gezeigt werden konnte [Marien2000]. So kann es passieren, daß sich bei vollständiger Benetzung und einem bei schon geringen Schichtdicken vollständig geschlossenen Film Grenzflächenphasen bilden, die zu einer Verschlechterung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Schichtsystems führen können.

Die Herstellungsbedingungen besitzen besonders für die nicht-reaktiven Metalle einen starken Einfluß auf das Wachstumsverhalten. Ist die Übersättigung klein, so kann ein Adatom eher einen energetisch günstigen Platz erreichen. In diesem Fall wird das Filmwachstum nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen und der Film wird im Idealfall epitaktisch wachsen. Ist die Übersättigung dagegen groß, so werden die möglichen Diffusionswege der Adatome sehr klein sein, die Filmmorphologie wird starke Abweichungen von der Gleichgewichtsgestalt zeigen. Bei sehr

großer Übersättigung kann sogar zweidimensionales Wachstum erzwungen werden. Die Schicht wird polykristallin sein. So erhält man oft entweder geschlossene, polykristalline Filme oder epitaktische Filme, die aber aus einzelnen Inseln bestehen. In der vorliegenden Arbeit wurde das System Pd auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche gewählt, da die geringe Gitterfehlpassung der beiden Materialien ein epitaktisches Wachstum erwarten läßt. Zusätzlich ist es von großem Vorteil, daß es aufgrund der geringen Sauerstoffaffinität des Pd an der Grenzfläche zu keiner chemischen Reaktion kommt und sich eine atomar scharfe Grenzfläche ausbildet.

In der Literatur finden sich nur wenige Datensätze, an denen die Keimbildung von Metallen auf Oxidkeramiken quantitativ ausgewertet wurde ([Campbell1997], [Henry1998] und [Zinke-Allmang1999]). Es existieren zum einen Untersuchungen, die qualitativ die Kondensation von dünnen Metallfilmen auf einer Oxidoberfläche betrachten (z.B. [Xu1997] und [Carroll1997]). In diesen Veröffentlichungen werden meist Teilaspekte der Kondensation wie die bevorzugten Adsorptionsplätze oder der Einfluß von einzelnen Heizschritten auf Metallinseln beschrieben. Eine quantitative Analyse erfolgt zumeist nicht. Zum anderen sind Veröffentlichungen zu finden, die die Keimbildung quantitativ mit Hilfe von Ratentheorien untersuchen (z.B. [Chapon1985], [Henry1991] und [Meunier1995]). In diesen Arbeiten finden sich Angaben über die elementaren Prozesse, die zur Bildung von Keimen und im weiteren zu Metallschichten führen. Eine Analyse der Daten erfolgte aber mit der alten Ratentheorie von Stowell [Stowell1972], die nur Näherungen für die Keimbildung angeben kann. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einfluß von Defekten auf die Keimbildung ([Venables1999] und [Haas2000]). Diese Arbeiten behandeln das System Pd auf MgO(001). Die Messungen wurden an Schichten durchgeführt, die alle die gleiche nominelle Dicke aufwiesen. Der Auswertung liegt die Annahme zugrunde, daß die so erhaltenen Inseldichten mit der maximalen Inseldichte identisch ist. Häufiger finden sich dagegen Arbeiten über die Struktur und die Morphologie von Metallschichten auf Keramiken (z.B. [Polli2000], [Marien2000]). In diesen Veröffentlichungen wurden Einflüsse der Keimbildung auf die Filmmorphologie nicht berücksichtigt. Viele Untersuchungen erfolgten mit den Methoden der Elektronenspektroskopie, aus denen mit Hilfe von theoretischen Modellen Aussagen über den Wachstumsmodus und das Wachstumsverhalten getroffen wurden (z.B. [Conard1996] und [Andersen1990]).

In dieser Arbeit soll das Filmwachstum an einem Modellsystem für nicht-reaktive

Metalle auf Oxidkeramiken untersucht werden. Am System Pd auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche wurden die Methoden der Elektronenspektroskopie, der Elektronenbeugung, der Rastersondenmikroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie zur Charakterisierung der Filmentstehung eingesetzt.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 erfolgt eine Einführung in die Grundlagen des Filmwachstums. Dabei wird besonders auf die Raten-theorie von Venables [Venables1973] und das abnormale Kornwachstum eingegangen. Literaturstellen zu der Präparation und den Eigenschaften der SrTiO₃(001)-Oberfläche sowie die Darstellung von Pd/Keramik und Metall/SrTiO₃(001) sind in Kapitel 3 zusammengefaßt. In Kapitel 4 sind die physikalischen Grundlagen der eingesetzten Meßmethoden erläutert. Die Präparation der SrTiO₃(001)-Oberfläche und ihre Charakterisierung schließt sich in Kapitel 5 an. Der Hauptteil der Arbeit, die Untersuchung der Pd-Filme auf SrTiO₃(001), wird in den Kapiteln 6 bis 8 dargestellt. In Kapitel 6 wird auf die Morphologie und die Epitaxie sowie den Wachstumsmodus des Pd in Abhängigkeit der Substrattemperatur und der Aufdampfprate eingegangen. Dort finden sich auch Experimente zur Filmentstehung mit steigender Schichtdicke. Untersuchungen mittels Rastersondenmikroskopie zur Keimbildung von epitaktischen Pd-Schichten wird in Kapitel 7 dargestellt. Die Ergebnisse werden mit Hilfe der Raten-theorie ausgewertet und diskutiert. Es wird in Kapitel 8 gezeigt, wie man durch einen mehrstufigen Abscheideprozeß dünne, epitaktische Filme, die die SrTiO₃(001)-Oberfläche vollständige bedecken, herstellen kann.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden grundlegende Begriffe und Modelle zur Kristallographie und Struktur von Grenzflächen vorgestellt. Auf das Modellsystem SrTiO_3 und Palladium soll ebenfalls eingegangen werden. Im Anschluß sind Modelle zum Schichtwachstum und zur Veränderung der Schicht als Folge von Koaleszenzprozessen und Kornwachstum dargestellt.

2.1 Struktur von Metallfilmen auf Oxidkeramiken

2.1.1 Orientierungsbeziehung

Treffen zwei Materialien mit unterschiedlicher chemischer oder kristallographischer Struktur aufeinander, so bildet sich eine Heterogrenzfläche. Die kristallographische Orientierungsbeziehung der beiden Materialien läßt sich durch Angabe von zwei, jeweils parallelen Sätzen von Richtungen charakterisieren [Baluffi1981]. Zur vollständigen Beschreibung der Grenzfläche muß noch die Normale der Grenzflächenebene angegeben werden. Damit kann eine Grenzfläche mit einem Satz von neun Parametern vollständig beschrieben werden. In dieser Arbeit wird folgende verkürzte Schreibweise verwendet:

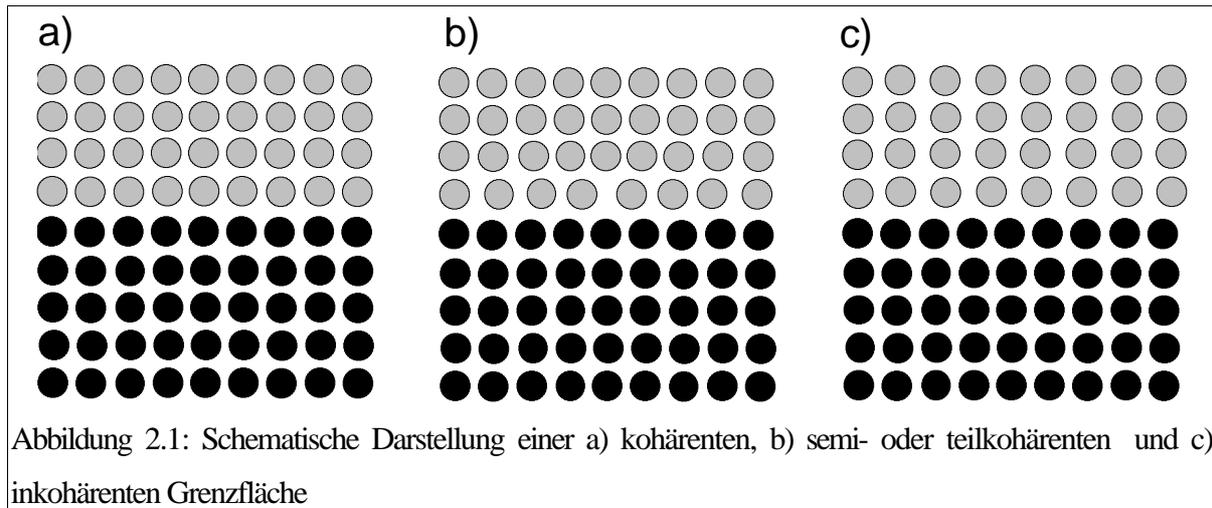
$$[uvw](hkl) \parallel [u'v'w'](h'k'l').$$

(hkl) und $(h'k'l')$ geben die Grenzflächennormalen an, $[uvw]$ und $[u'v'w']$ Richtungen, welche nicht parallel zu den Grenzflächennormalen verlaufen. Die Indizes werden in den jeweiligen Kristallsystemen angegeben.

2.1.2 Gitterfehlpassung

Im allgemeinen besitzen verschiedene Materialien verschiedene Gitterkonstanten. Wird ein dünner Film auf ein Substrat aufgebracht, so kann aus den Abständen der Netzebenen (a_F , a_S), deren Normale senkrecht zur Grenzflächennormalen liegt, die Fehlpassung f ermittelt werden, wenn die Schicht dünn gegenüber dem Substrat ist ($d_{\text{Film}} \ll d_{\text{Substrat}}$). Dadurch wird durch die Fehlpassung nur der Film deformiert und es ist sinnvoll, die Fehlpassung durch

$$f = \frac{a_F a_S}{a_S} \quad (2.1)$$



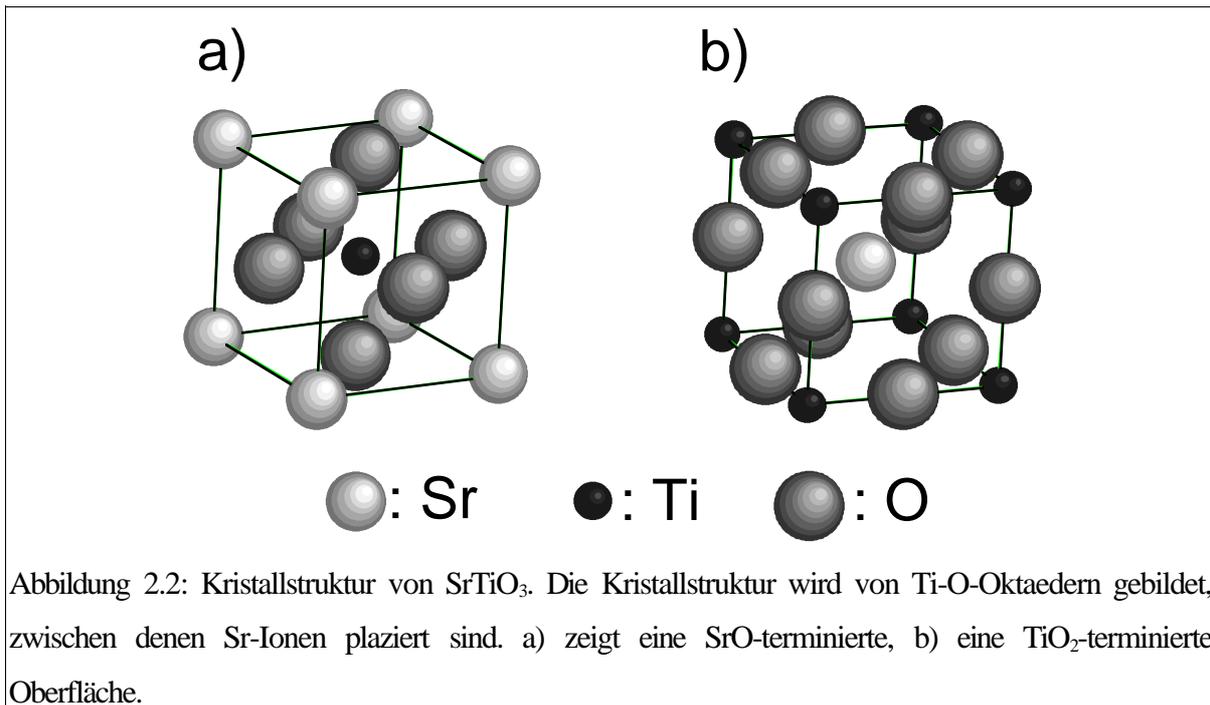
zu beschreiben.

Neben der natürlichen Gitterfehlpassung aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten kann es auch durch das Wachstum bei hohen Temperaturen und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu einer zusätzlichen thermischen Fehlpassung kommen.

2.1.3 Kohärenz

Hull und Bacon [Hull1984] teilten den Kohärenzzustand von Grenzflächen in drei idealisierte Grenzfälle ein. Danach kann eine Grenzfläche als kohärent, semikohärent oder inkohärent beschrieben werden. Bei kohärenten Grenzflächen wächst die Schicht defektfrei auf dem Substrat auf. Bei einer vorhandenen Fehlpassung wird der Film verzerrt bis sich die Periodizitäten angleichen. In semikohärenten Grenzflächen wird die Spannungsenergie durch Einbau von lokalisierten Versetzungen abgebaut. Es bildet sich ein Wechsel von kohärenten Bereichen und Versetzungen aus. Wird der Film nicht verzerrt, ist er also inkomensurabel an der Grenzfläche, spricht man von einer inkohärenten Grenzfläche. Inkohärente Grenzflächen kann man auch als Grenzfall einer semikohärenten Grenzfläche mit delokalisierten Versetzungskernen beschreiben. Diese drei Modelle sind in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

In der Realität können die Grenzflächen keinen inkohärenten Zustand einnehmen. Aufgrund der Bindung über die Grenzfläche hinweg ist mit einer Relaxation, also einer Verschiebung der einzelnen Atompositionen im Subangströmbereich zu rechnen. Auch wenn diese Verschiebungen nicht mittels moderner Methoden (z.B. HRTEM, englisch: High Resolution Transmission Electron Microscopy) nachweisbar ist, zum Beispiel aufgrund von einer limitierten örtlichen Auflösung wie am Sy-



stem $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ gezeigt [Dehm1998], so muß doch davon ausgegangen werden, daß sie mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhanden sind. Somit ist es sinnvoll, Grenzflächen mit solchen delokalisierten Versetzungen als quasi-inkohärente Grenzflächen zu bezeichnen [Romanov1998].

2.2 Eigenschaften von SrTiO_3

2.2.1 Kristallographische Eigenschaften

SrTiO_3 besitzt bei Raumtemperatur die kubische Perovskit-Struktur [Landolt1981], [Nassau1988]. Bei der Struktur der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, ist das Ti^{4+} -Ion sechsfach von O^{2-} -Ionen koordiniert. Die etwas größeren Sr^{2+} -Ionen sind von vier dieser Ti-O-Oktaeder umgeben (Abbildung 2.2). Die Gitterkonstante ist $a_{\text{STO}} = 0,3905 \text{ nm}$. Bei Temperaturen unterhalb von 105 K findet eine Phasentransformation durch Verkipfung der Ti-O-Oktaeder zu einem tetragonalen Gitter statt. Das tetragonale Gitter besitzt die Raumgruppe I4/mcm [Heidemann1973], [Fujishita1979].

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen besitzt SrTiO_3 eine kubische Einheitszelle. Die Perovskit-Struktur läßt sich durch die Basis Ti: $[0, 0, 0]$, Sr: $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, O: $[\frac{1}{2}, 0, 0]$, $[0, \frac{1}{2}, 0]$, $[0, 0, \frac{1}{2}]$ und durch Angabe der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ vollständig beschreiben [Landolt1981].

Wie aus der Kristallstruktur ersichtlich ist besitzt SrTiO_3 zwei unterschiedliche Ter-

minierungsmöglichkeiten für die (001)-Oberfläche. Die eine Terminierung ist in Abbildung 2.2a dargestellt, die (001)-Oberfläche wird von einer TiO_2 -Ebene gebildet. Die andere Terminierung ist durch die SrO-Ebene gegeben (Abbildung 2.2b). Für die Oberflächen sind folgende Oberflächenenergiwerte aus theoretischen Rechnungen bekannt [Mackrodt1988]:

γ_{TiO_2}	0,89 J/m ²
γ_{SrO}	1,1 J/m ²

Tabelle 2.1: Berechnete Werte der Oberflächenenergien für die SrO-terminierte und die TiO_2 -terminierte $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche [Mackrodt1988].

Die Bindungen sind zum großen Teil ionischen Charakters, daraus resultiert auch der hohe Schmelzpunkt von 2080°C [Landolt1981]. Die elastischen Konstanten sind [Landolt1981] und [Nassau1988] entnommen:

c_{11} (GPa)	315,6
c_{12} (GPa)	102,7
c_{44} (GPa)	121,5
E (GPa)	189,7
ν	0,232
μ (GPa)	117,6

Tabelle 2.2: Elastische Konstanten von SrTiO_3 [Nassau1988], [Landolt1981], und [Leadbetter1990]) c_{ij} sind die Elemente der Steifheitsmatrix, E der Young'sche Elastizitätsmodul, ν die Poissonzahl und μ der Schubmodul.

2.2.2 Elektronische Eigenschaften

Reines SrTiO_3 ist ein Isolator mit der Bandlücke 3,17eV. Das Valenzband wird von den O2p Orbitalen gebildet, das Leitungsband von Ti 3d Zuständen [Henrich1978], [Reihl1984], [Kimura1995], [Kimura1997]. Da das SrTiO_3 eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt, muß es für Rastertunnelmikroskopieuntersuchungen dotiert werden.

Die Defektreaktionen sind in der Literatur angegeben [Denk1985], [Waser1995]. Die Reaktionen für die gebräuchlichsten Dotierungen lassen sich wie folgt in der Kröger-Vink-Notation angeben [Kröger1965]:

- Reduktion von SrTiO_3 durch Abgabe von Sauerstoff:



Anschaulich ist die Abgabe von Sauerstoff als Dotierung folgendermaßen zu verstehen:

Wird aus einer TiO_2 -Ebene ein neutrales Sauerstoffatom herausgelöst, so bleiben zwei Elektronen zurück. Diese können die Ti 3d Zustände im Leitungsband bevölkern [Haruyama1997], [Henrich1978].

- Substitution von Ti durch Nb:



Die Dotierung durch Niob läßt sich anschaulich erklären:

Niob hat eine höhere Elektronenzahl in den Valenzorbitalen, dadurch werden bei der Substitution von Titan durch Niob die Ti3d Zustände des Leitungsbandes ebenfalls mit zwei Elektronen besetzt [Haruyama1997].

Die oben beschriebenen Dotierungsprozesse führen zur Bildung eines Donorbandes, das 1,3 eV unterhalb des Fermi-Niveaus liegt. Gleichzeitig verschiebt sich das Fermi-Niveau, bis es sich 0,1 eV unterhalb der Leitungsbandkante befindet [Henrich1978], [Haruyama1997]. Beide Dotierungsprozesse lassen sich als Elektronendotierung von SrTiO_3 bezeichnen, SrTiO_3 wird n-leitend.

In stark elektronendotiertem SrTiO_3 verschiebt sich das Fermi-Niveau in das Leitungsband, in Photoelektronenspektren des Valenzbandes kann eine Linie am Fermi-Niveau beobachtet werden [Haruyama1997].

2.3 Eigenschaften von Palladium

Palladium ist ein Element der 10. Gruppe im Periodensystem. Die elektronische Struktur ist: $[\text{Kr}] 4d^{10}$.

c_{11} (GPa)	22,4
c_{12} (GPa)	173
c_{44} (GPa)	71,6
γ^{111} (Jm^{-2})	1,7
γ^{110} (Jm^{-2})	2,3
γ^{100} (Jm^{-2})	2,2

Tabelle 2.3: Elastische Konstanten [Brandes1992] und theoretisch ermittelte Oberflächenenergien [Rodríguez1993] von Palladium.

Palladium kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Kristall mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Die Gitterkonstante beträgt 0,389 nm. Damit beträgt die Gitterfehlpassung für Pd und $SrTiO_3$ $-0,4\%$, wenn eine Würfel auf Würfel Orientierung angenommen wird.

Die elastischen Konstanten von Pd sind in Tabelle 2.3 angegeben [Brandes1992]. Der Schmelzpunkt von Pd liegt bei 1554°C . Pd besitzt schon unterhalb des Schmelzpunktes einen ausreichenden Dampfdruck für Aufdampfexperimente [Brandes1992].

2.4 Modelle zum Filmwachstum

Das Filmwachstum ist von der Kinetik und der Thermodynamik der Adatome auf der Oberfläche des Substrates bestimmt. Als Adatom wird ein auf einer Oberfläche adsorbiertes Atom bezeichnet. Die entscheidenden physikalischen Größen, welche das Wachstum bestimmen, sind die Substrattemperatur, die Adsorptionsrate, die Desorptionsrate, die Oberflächenenergien des Films und des Substrats sowie die Grenzflächenenergie zwischen beiden. Durch die Substrattemperatur, die Adsorptions- und Desorptionsrate wird die Beweglichkeit der Adatome auf der Substratoberfläche beeinflusst. Auch die weitere Filmentwicklung ist von den oben genannten Größen beeinflusst. Zum Verständnis des Filmwachstums kann man verschiedene Modelle heranziehen. Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Modelle vorgestellt werden.

In der Literatur werden zwei verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Filmwachstums verfolgt. Zum einen ein thermodynamischer Ansatz mit der Annahme, daß das Filmwachstum nahe des thermodynamischen Gleichgewichts abläuft. Dabei wird der Wachstumsmodus des Films durch die Oberflächenenergien des Substrats und des Schichtmaterials sowie der Grenzflächenenergie der beiden bestimmt [Bauer1958]. Das zweite Modell berücksichtigt zum anderen verschiedene Prozesse beim Wachstum. Es erfordert die Aufstellung von Ratengleichungen der einzelnen Prozesse [Venables1973].

Im folgenden wird erst auf den thermodynamischen Ansatz eingegangen, dann auf den kinetischen. Die Ratentheorie wird ausführlicher behandelt, da sie in der vorliegenden Arbeit zur Auswertung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse verwen-

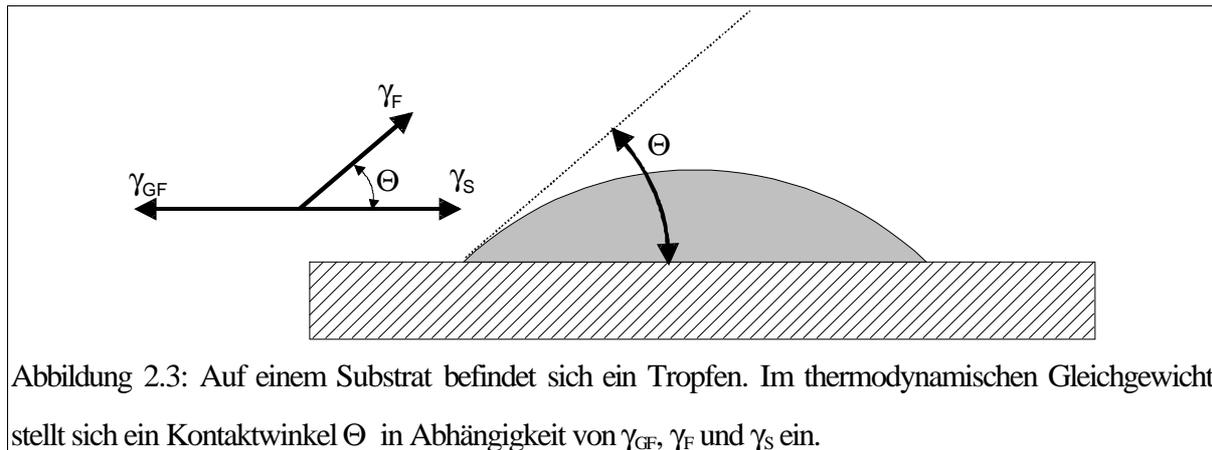


Abbildung 2.3: Auf einem Substrat befindet sich ein Tropfen. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich ein Kontaktwinkel Θ in Abhängigkeit von γ_{GF} , γ_F und γ_S ein.

det wurde.

2.4.1 Phänomenologisches Wachstumsmodell

Bauer [Bauer1958] hat auf der Basis von energetischen Überlegungen das Wachstum von dünnen Schichten in drei phänomenologische Wachstumsmodi eingeteilt.

Zum einen kann reines Lagenwachstum vorkommen, d.h. es wird erst eine Monolage vollendet, bevor die nächste begonnen wird. Diesen Wachstumsmodus nennt man Frank-van der Merwe Wachstum (FM) oder Lagenwachstum [Merwe1993].

Zum anderen kann der Film mit Inseln aufwachsen, d.h. neue Atomlagen werden bereits begonnen bevor die unteren Lagen komplett gefüllt sind. Dieser Wachstumsmodus heißt Volmer-Weber Wachstum (VW) oder Inselwachstum [Merwe1993].

Ferner kann ein dritter Wachstumsmodus auftreten, der als kombiniertes Lagen- und Inselwachstum beschrieben werden kann. Dabei wachsen Inseln auf einigen kompletten Atomlagen auf. Gründe für dieses Verhalten sind in den elektronischen Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat zu sehen [Doben1988], [Gossmann1991]. Auch Verspannungen aufgrund der Fehlpassung von Schicht und Substrat können zu einem kombinierten Lagen- und Inselwachstum führen [Merwe1984]. Dieser Wachstumsmodus wird Stranski-Krasanov Wachstum (SK) genannt [Merwe1993].

Zum Verständnis der unterschiedlichen Modi läßt sich das Kontaktwinkelkonzept heranziehen.

Wird ein Tropfen eines flüssigen Materials auf ein festes Substrat aufgebracht, so wird sich eine Tropfenform, wie in Bild 2.3 dargestellt, einstellen.

Die Gesamtenergie läßt sich dann aus der Summe der Energien ermitteln, die für die Bildung der Oberfläche und der Grenzfläche benötigt werden. Davon muß die

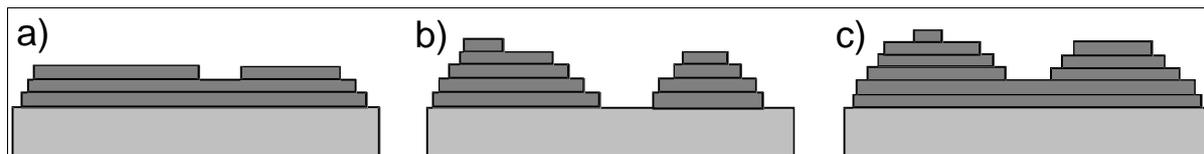


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wachstumsmodi. a) Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Lagenwachstum), b) Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum), c) Stranski-Krastanov-Wachstum (kombiniertes Lagen- und Inselwachstum)

Energie abgezogen werden, die durch die teilweise Bedeckung des Substrates frei wird [Ohring1992]:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V - a_1 r^2 \gamma_F - a_2 r^2 \gamma_{GF} - B a_2 r^2 \gamma_S . \quad (2.2)$$

ΔG_V ist die Änderung der freien Enthalpie pro Volumen, durch die die Keimbildung angetrieben wird. $a_1 r^2$ ist die Oberfläche des Filmes, γ_F die zugehörige Oberflächenenergie. $a_2 r^2$ ist die Fläche des bedeckten Substrates, γ_{GF} ist die Grenzflächenenergie, γ_S die Oberflächenenergie des Substrats und $a_3 r^3$ ist das Volumen des Keims.

Werden die entsprechenden Flächen für einen Kugelabschnitt eingesetzt, dann erhält man mit dem Kontaktwinkel Θ die Young-Dupré-Gleichung:

$$\gamma_S = \gamma_{GF} B \gamma_F \cos \Theta . \quad (2.3)$$

Diese Gleichung gilt für das thermodynamische Gleichgewicht.

Mit dem Kontaktwinkel $\Theta = 0^\circ$ erhält man eine vollständige Benetzung des Substrates, die Grenzflächenbildung ist also energetisch bevorzugt. Für FM-Wachstum gilt damit:

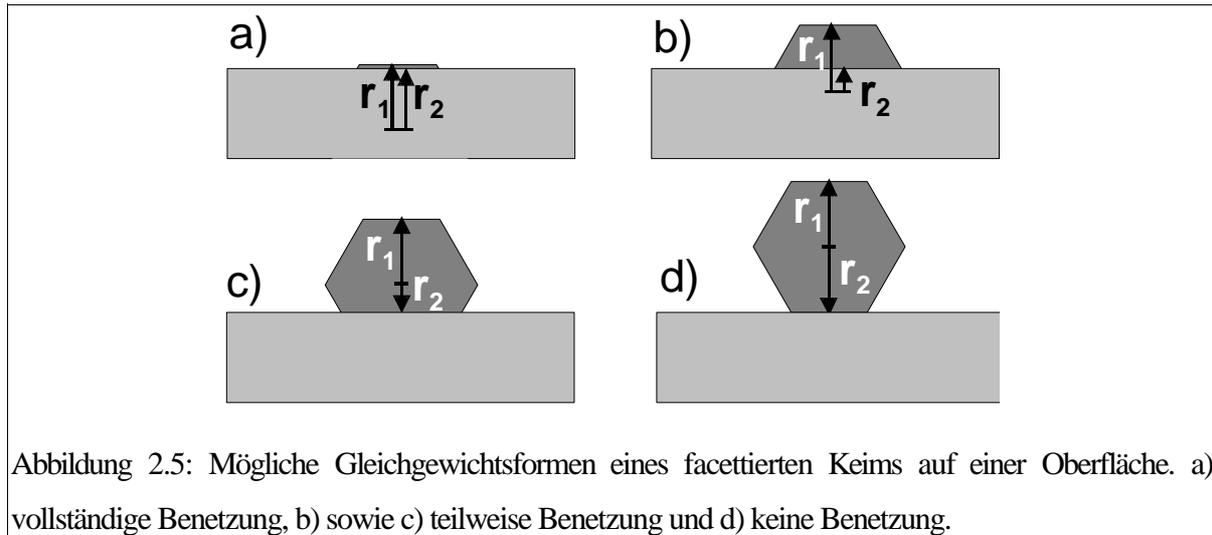
$$\gamma_S \leq \gamma_{GF} + \gamma_F . \quad (2.4)$$

Für VW-Wachstum, d.h. für nur teilweise Benetzung, ist es energetisch günstiger, daß sich die Atome auf den Inseln anlagern, der Kontaktwinkel ist dann $\Theta > 0^\circ$. Es gilt:

$$\gamma_S > \gamma_{GF} + \gamma_F . \quad (2.5)$$

Diese Überlegungen gelten für dünne aufgedampfte Filme nur eingeschränkt, da nicht von einer Isotropie der Oberflächenenergien ausgegangen werden kann. Die Überlegungen wurden für Flüssigkeitstropfen auf Oberflächen durchgeführt und können nur unter Vorbehalten auf Festkörper übertragen werden.

In realen Systemen haben verschiedene Oberflächen eines Kristalls verschiedene Oberflächenenergien. Außerdem wird ein kleiner Kristall versuchen, eine Form einzunehmen, die einer minimalen Energie entspricht. Diese Form der minimalen Energie wird im allgemeinen von niedrigindizierten Kristallebenen gebildet [Winterbot-



tom1967].

Wächst nun ein Kristallit mit der Kristallebene (hkl) parallel zur Substratoberfläche auf, muß die Young-Dupré-Gleichung durch eine Gleichung ersetzt werden, die aus der Wulff-Konstruktion resultiert [Winterbottom1967]:

$$\gamma_{GF} = \gamma_s A \gamma_{F_{hk}} \frac{r_2}{r_1} \quad (2.6)$$

$\gamma_{F_{hk}}$ ist die Oberflächenenergie der (hkl)-Ebene, r_1 und r_2 sind die Abstände der Oberfläche des Keims bzw. der Grenzfläche vom Wulffpunkt [Winterbottom1967].

Die Differenz der Grenzflächenenergie und der Oberflächenenergie des Substrats ($\gamma_{GF} - \gamma_s$) kann als Maß für die Benetzung und die Bindung verwendet werden. In Abbildung 2.5 sind vier mögliche Benetzungszustände aufgetragen.

Vollständige Benetzung:

Dieser Zustand ist in Abbildung 2.5a wiedergegeben. Für ihn gilt:

$$\gamma_{GF} B \gamma_s R B \gamma_{F_{hk}} \text{ bzw. } B 1 S \frac{r_2}{r_1} \quad (2.7)$$

Teilweise Benetzung:

Für die teilweise Benetzung können zwei Fälle auftreten. Zum einen kann der Wulff-Punkt außerhalb des Kristalliten liegen (Abbildung 2.5b), damit kann auf die Gleichgewichtsgestalt geschlossen werden. Für diesen Fall gilt:

$$0 Q \gamma_{GF} B \gamma_s Q B \gamma_{F_{hk}} \text{ bzw. } 0 Q \frac{r_2}{r_1} Q B 1 \quad (2.8)$$

Der Wulff-Punkt kann jedoch auch im Kristallit liegen (Abbildung 2.5c), damit gilt:

$$\gamma_{F_{hk}} Q \gamma_{GF} B \gamma_s Q 0 \text{ bzw. } 1 Q \frac{r_2}{r_1} Q 0 \quad (2.9)$$

Keine Benetzung:

Benetzt das Filmmaterial das Substrat nicht, so erhält man ein Teilchen auf der Oberfläche, das dieselbe Gleichgewichtsform hat wie ein Teilchen, das sehr weit von der Oberfläche entfernt ist (Abbildung 2.5d). Es gilt:

$$\gamma_{GF} = \gamma_S \cos \theta \quad \text{bzw.} \quad \frac{r_2}{r_1} = 1 \quad (2.10)$$

Die Gültigkeit dieser Bilder liegen jedoch nahe am thermodynamischen Gleichgewicht.

Wachstum findet nur bei Zuständen statt, die fern vom thermischen Gleichgewicht sind. Hier muß das Bauerkriterium erweitert und der Begriff der Übersättigung eingeführt werden.

Übersättigung

Wie wir sehen werden (s.a. Kapitel 2.4.2), sind die Substrattemperatur und die Aufdampfrate die maßgeblichen Parameter beim Wachstum. Höhere Temperaturen können zu einer größeren kritischen Keimgröße i führen. Außerdem wird bei höheren Temperaturen und niedrigen Raten die Tendenz zum Inselwachstum größer. Ein geschlossener Film wird dann erst bei größeren Schichtdicken erreicht. Niedrige Temperaturen und hohe Raten führen im Gegensatz dazu meist zu polykristallinen Filmen, welche aber das Substrat vollständig bei geringen Schichtdicken bedecken. Durch gezielte Wahl der Temperatur und der Rate kann man verschiedene Wachstumsarten erzwingen.

Das Verhältnis der Adsorptionsrate $R_a(T_s)$ und der Desorptionsrate $R_d(T_s)$ wird als Übersättigung ξ bezeichnet [Merwe1993].

$$\xi = \frac{R_a(T_s)}{R_d(T_s)} \quad (2.11)$$

Die Desorptionsrate $R_d(T_s)$ kann aus dem Dampfdruck $P_d(T_s)$ ermittelt werden [Merwe1993]:

$$R_d = \alpha \frac{P_d(T_s)}{\sqrt{2\pi m k T_s}} \quad (2.12)$$

$$\text{mit } P_d(T_s) = Z k T_s \left(\frac{2\pi m k T_s}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_a}{k T_s}\right)$$

m ist die Molekularmasse, ν die Schwingungsfrequenz des Atoms auf der Ober-

fläche, T_s die Substrattemperatur, k die Boltzmannkonstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum und E_a die Desorptionsenergie.

Aus Gleichung (2.12) ist ersichtlich, daß zur Bestimmung der Übersättigung die Desorptionsenergie E_a bekannt sein muß. Die experimentelle Bestimmung von E_a ist sehr aufwendig, kann aber, wie weiter unten gezeigt wird, in bestimmten Grenzfällen mittels der Ratentheorie [Venables1973] ermittelt werden.

Ist die Übersättigung klein, so kann ein Adatom eher einen energetisch günstigen Platz erreichen. In diesem Fall wird das Filmwachstum nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen und der Film wird im Idealfall epitaktisch wachsen. Ist die Übersättigung dagegen groß, so werden die möglichen Diffusionswege der Adatome sehr klein sein, die Filmmorphologie wird starke Abweichungen von der Gleichgewichtsgestalt zeigen und polykristallines Wachstum aufweisen. Bei sehr großer Übersättigung kann sogar zweidimensionales Wachstum erzwungen werden. Die prinzipiellen Zusammenhänge sind in Abbildung 2.6 dargestellt [Oya1986], [Ohring1992]. Der Übergang von polykristallinem zu epitaktischem Wachstum wird von einer Geraden gebildet, die einem Arrhenius-Gesetz ($I = A \cdot \exp\{E/kT_s\}$) gehorcht (Abbildung 2.6). E ist mit der Adatomdiffusionsenergie E_d vergleichbar [Oya1986].

Die Übersättigung hat einen Einfluß auf den Wachstumsmodus. Je geringer die Substrattemperatur und je höher die Aufdampfrate ist, desto wahrscheinlicher ist ein 2-dimensionales Wachstum. Markov und Kaischew [Markov1976] haben aus der Übersättigung ein modifiziertes Bauerkriterium eingeführt. Die Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ eines Gasphasenatoms und eines Adatoms ergibt sich zu [Merwe1993]:

$$\Delta\mu = k T_s \ln \xi \quad (2.13)$$

Damit ergibt sich ein erweitertes Bauerkriterium für Lagenwachstum:

$$\gamma_s U \gamma_{GF} A \gamma_F B \frac{\Delta\mu}{2kb^2} \quad (2.14)$$

bzw. für Inselwachstum:

$$\gamma_s P \gamma_{GF} A \gamma_F B \frac{\Delta\mu}{2kb^2} \quad (2.15)$$

b ist der Abstand zwischen zwei nächsten Nachbarn auf der Substratoberfläche, kb^2 die Fläche pro Adatom an der Grenzfläche. Aus den Gleichungen (2.11) - (2.15) ist zu entnehmen, daß bei steigender Aufdampfrate auch die Übersättigung steigt. Damit wird aber auch die Differenz des chemischen Potentials immer größer, und ab einer kritischen Übersättigung ξ bzw. kritischen chemischen Potentials $\Delta\mu$, ergibt

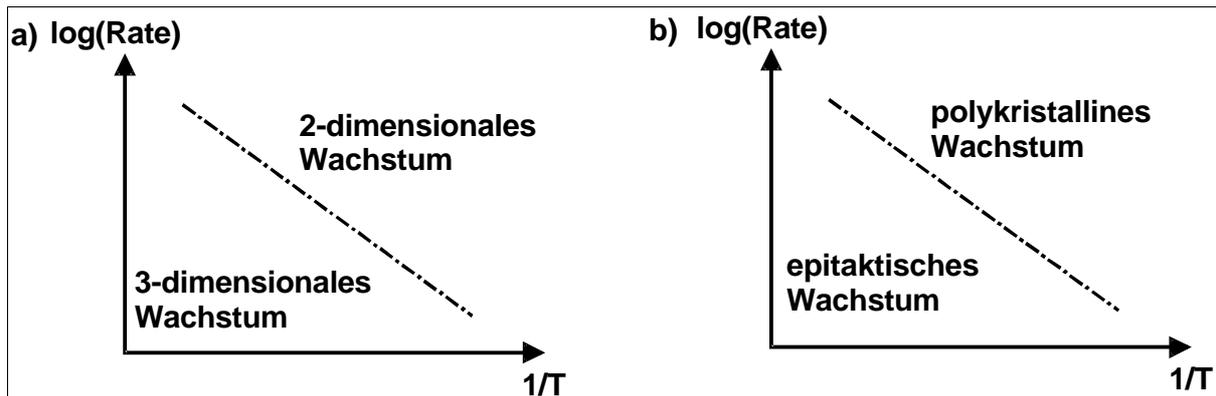


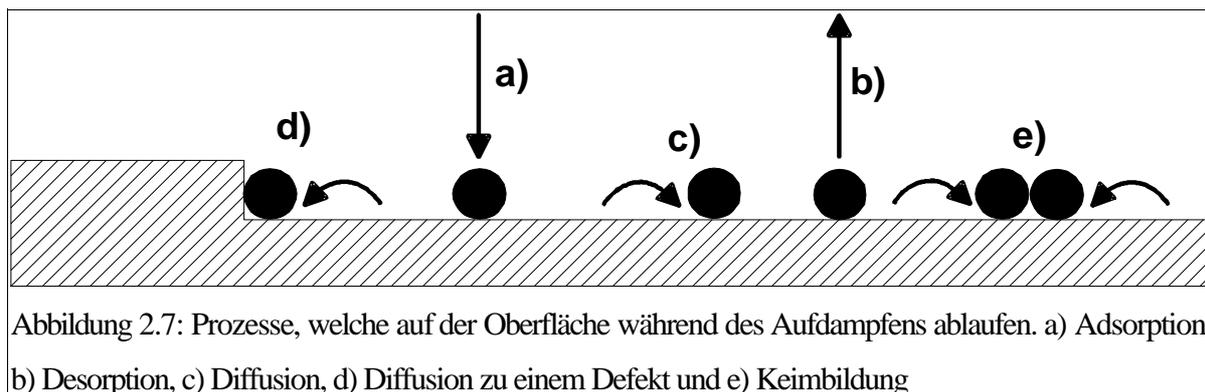
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der möglichen Wachstumsbereiche in Abhängigkeit der Rate und der Temperatur. a) niedrige Temperatur und hohe Rate (große Übersättigung): 2-dimensionales Wachstum; hohe Temperatur und niedrige Rate (kleine Übersättigung): 3-dimensionales Wachstum. b) niedrige Temperatur und hohe Rate (große Übersättigung): polykristallines Wachstum; hohe Temperatur und niedrige Rate (kleine Übersättigung): epitaktisches Wachstum.

sich ein Wechsel des Ungleichheitszeichens. Dies entspricht einem Übergang von Inselwachstum zu Lagenwachstum.

Ein anderer Prozeß, der den Wachstumsmodus beeinflussen kann, ist die Reduktion der Dehnungsenergie. Dieser Prozeß ist hier nicht berücksichtigt. Die Dehnungsenergie ist bei isothermem Wachstum aufgrund der Gitterfehlpassung oder Koaleszenzspannungen [Nix1999] in die Schicht eingebracht. Eine Reduktion der Dehnungsenergie führt oft zu einem Übergang von FM-Wachstum zu SK-Wachstum, z.B. im Schichtsystem Si/Si [Mo1991].

2.4.2 Ratentheorie

Das Basis-Modell von Bauer [Bauer1958] geht von einem thermodynamischen Gleichgewicht aus. Dieses ist in der Realität für Schichtwachstum nicht gegeben. Das erweiterte Bauer-Kriterium berücksichtigt zumindest den Einfluß der Aufdampfrate, andere kinetische Prozesse werden aber nicht mit einbezogen. Auch gelten die Größen γ_{GF} , γ_F und γ_S nur für ausgedehnte Keime, aber ziemlich sicher nicht für Keime mit nur wenigen Atomen. Generell läßt sich sagen, daß die atomaren Prozesse nicht in dem Maße berücksichtigt werden die eine vollständige Analyse der Keimbildung benötigt. Im folgenden soll auf die atomaren Prozesse eingegangen werden, die während des Aufwachsens eines Filmes auf einer Oberfläche ablaufen. Die wichtigsten Prozesse, die die Keimbildung und das Filmwachstum bestimmen, sind in Abbildung 2.7 dargestellt.



Ausführliche Darstellungen der Ratentheorie finden sich in den Arbeiten von Venables [Venables1973]-[Venables1994].

Während des Aufdampfprozesses adsorbieren Atome mit einer Rate R aus dem Vakuum auf der Oberfläche. Die Rate ist durch die Temperatur T_V des Verdampfers und den Gasdruck p des aufgetragenen Materials bestimmt:

$$R = T_V f \sqrt{\frac{p}{2\pi m k T_V}} \quad (2.16)$$

m ist die Atommasse, k die Boltzmann-Konstante. Im folgenden ist die Rate R der auf die Oberfläche treffenden Atome konstant. Damit werden $n_1 = R t$ Adatome nach der Aufdampfzeit t auf der Oberfläche adsorbiert sein, n_1 ist die Zahl der Adatome pro Flächeneinheit. In diesem Kapitel steht Teilchendichte für die Zahl von Teilchen pro Flächeneinheit, nicht für die Massendichte der Teilchen.

Bei hohen Substrattemperaturen T_s können die Adatome auch wieder desorbieren, die Zeit τ_a , die sie auf der Oberfläche verweilen, ist von der Adsorptionsenergie E_a bestimmt:

$$\tau_a^{B1} = \nu \exp\left(-\frac{E_a}{k T_s}\right) \quad (2.17)$$

ν ist die vertikale Schwingungsfrequenz des Adatoms, sie liegt bei etwa 1-10 THz [Venables1994]. Die Diffusion auf der Oberfläche lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$D = \nu_d \frac{a^2}{4} \exp\left(-\frac{E_d}{k T_s}\right) \quad (2.18)$$

E_d ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion, ν_d die horizontale Schwingungsfrequenz und a die Sprungweite. Die Sprungweite entspricht normalerweise der Oberflächenperiodizität des Substrats. Im weiteren wird $\nu_d a^2/4 = D_0$ gesetzt. D wird als Diffusionskonstante bezeichnet, D_0 als Vorfaktor der Diffusionskonstanten.

Sind N_0 Adsorptionsplätze vorhanden, so wird das Atom $D\tau_a/N_0$ von ihnen besuchen.

Die Bewegungsweite eines Adatoms ist dann:

$$x_s = \sqrt{D\tau_a} = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{v_d}{v}} \exp\left(-\frac{E_a + BE_d}{2kT_s}\right) \quad (2.19)$$

Da E_a typischerweise deutlich größer als E_d ist, können Adatome bei typischen Aufdampftemperaturen große Diffusionswege x_s/a zurücklegen. Dadurch können sich zwei oder mehrere Atome zu einem kleinen Keim zusammenfinden. Die Bindungsenergie, die frei wird, wenn zwei Atome einen Dimer bilden, ist E_b . E_d , E_b und die Keimbildungsenergie E_i sind die entscheidenden Energien, die den Keimbildungsprozeß und das weitere Filmwachstum bestimmen. E_b und E_i geben an, wie leicht ein Atom einen Dimer oder einen kritischen Keim wieder verlassen kann.

Im thermodynamischen Gleichgewicht wären die Aufdampfrate und die Desorptionsrate gleich, es würde kein Filmwachstum stattfinden. Filmwachstum findet also nur fern vom thermodynamischen Gleichgewicht statt.

Im folgenden wird die Inseldichte n_j von Keimen mit j Atomen betrachtet. Im einfachsten Fall, wenn nur die Desorption als Prozeß berücksichtigt wird, existieren nur einzelne Adatome ($j=1$). Dann gilt die folgende Differentialgleichung für die Atomdichte, also die Zahl der Adatome pro Fläche n_1 auf der Oberfläche:

$$\frac{dn_1}{dt} = R - B \frac{n_1}{\tau_a} \quad (2.20)$$

Für $t \gg \tau_a$ gilt $n_1 = R\tau_a$. Nun wird noch die Keimbildung hinzugenommen. Für Keime, welche von j Atomen gebildet werden, gilt:

$$\frac{dn_j}{dt} = U_j - B U_j \quad (2.21)$$

U_j ist die effektive Anlagerungsrate an einen Keim mit j Atomen. Die effektive Anlagerungsrate wird durch einen „Einfangterm“ und durch einen „Zerfallsterm“ gegeben:

$$U_j = \sigma_j D n_1 n_{jB1} B n_j \tau_a \exp\left(-\frac{\Delta E_j + E_d}{kT_s}\right) \quad (2.22)$$

σ_j ist die dimensionslose Einfangkonzstante, die etwa 5 ... 10 beträgt. $\Delta E_j = E_j - E_{j-1}$ ist die Differenz der freien Energie der Keime mit j bzw. $j-1$ Atomen. Setzt man D (Gleichung 2.18) ein und setzt $U_j = 0$ für alle $j > 1$ und wendet Gleichung (2.22) wiederholt an, so erhält man eine Gleichung der Form:

$$n_j = C_j n_1^j \exp\left(-\frac{E_j}{kT_s}\right) \quad (2.23)$$

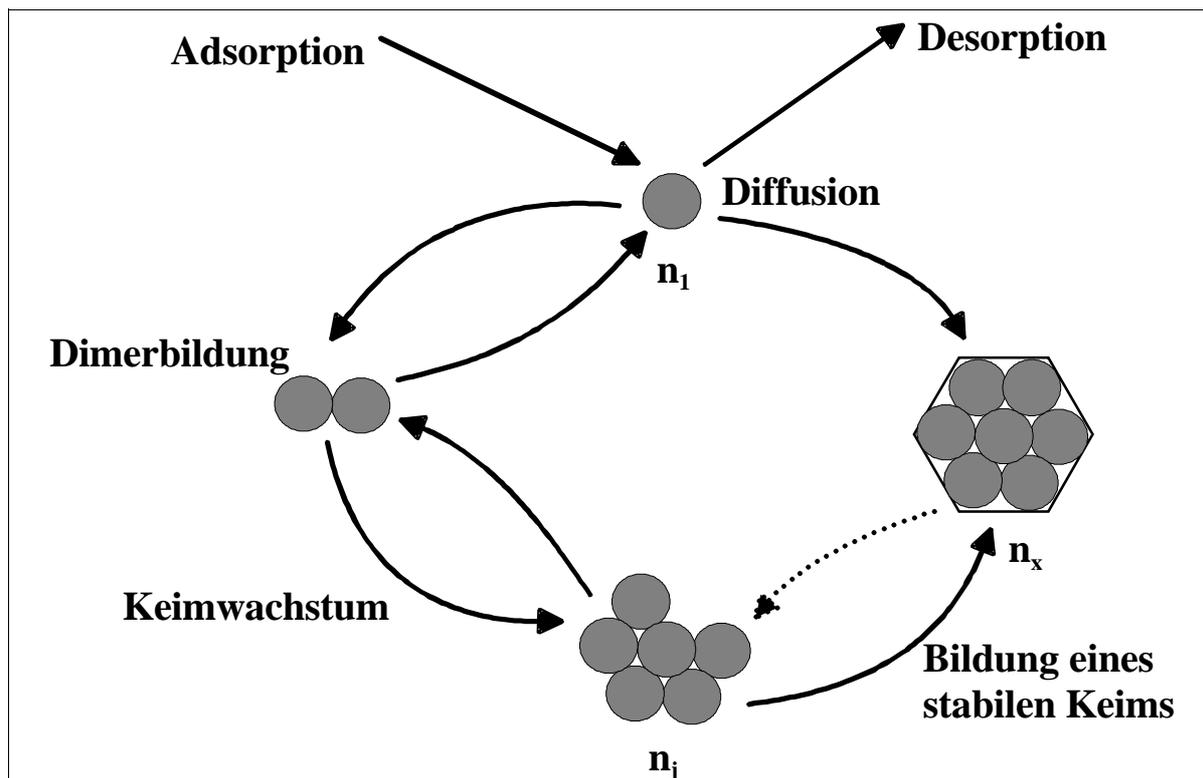


Abbildung 2.8: Darstellung der Wechselwirkungen der Keimbildung und der Wachstumsprozesse. Die Dichte der kritischen Keime n_i ist durch die Zahl der Adatome pro Fläche n_1 bestimmt. n_x ist die Zahl der stabilen Keime pro Fläche (Inseldichte).

C_i ist eine statistische Größe von der Größenordnung 1 ... 6. C_i gibt an, wie viele stabile Keime bei einer gegebenen Adatomdichte n_1 gebildet werden. Gleichung (2.23) bestimmt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen n_i und n_1 . i ist die Zahl der Atome für kritische Keime. Faßt man alle Keime mit $j > i$ zusammen, erhält man die Dichte n_x der stabilen Keime:

$$\frac{dn_x}{dt} = U_i = \sigma_i D n_1 n_i . \quad (2.24)$$

Diese Gleichung reicht in der Realität noch nicht aus, um die Keimbildung zu beschreiben. Prozesse wie Koaleszenz und direktes Aufdampfen auf einen bereits vorhandenen Keim müssen berücksichtigt werden. Dadurch erhält man n_x als Funktion der Aufdampfrate, der Substrattemperatur und den verschiedenen Energien der atomaren Prozesse. Alle Prozesse sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

Werden alle Prozesse einschließlich der direkten Anlagerung aus dem Vakuum berücksichtigt, so erhält man, wenn Z der Teil des Substrats ist, der bereits mit Keimen bedeckt ist, folgende Gleichung:

$$\frac{dn_1}{dt} = R \left(1 - B \right) \frac{n_1}{\tau_a} - B \frac{n_1}{\tau_n} + B \frac{n_1}{\tau_c} . \quad (2.25)$$

τ_a , τ_n und τ_c sind die Zeitkonstanten für Desorption, Keimbildung und Einfang eines einzelnen Adatoms. Wenn die Zahl der Adatome, die stabile Keime bilden n_1/τ_n vernachlässigt werden kann, so erhält man als stationäre Lösung für n_1 :

$$n_1 = R \tau_c \tau_n^{-1} B Z f \quad \text{mit} \quad \tau_c^{B_1} = \tau_a^{B_1} A \tau_c^{B_1} A w. \quad (2.26)$$

τ_c läßt sich mit verschiedenen Näherungen bestimmen [Venables1994]:

$$\tau_c^{B_1} = \sigma_x D n_x. \quad (2.27)$$

Um die Abnahme von n_x durch Koaleszenz zu ermitteln, muß ein weiterer Term U_c , die Koaleszenzrate, von Gleichung (2.19) abgezogen werden. U_c läßt sich mit

$$U_c = 2n_x \frac{dZ}{dt} \quad (2.28)$$

angeben, wobei dZ/dt durch (2.21) gegeben ist. Damit kann ein Ausdruck für n_x angegeben werden:

$$n_x = \left[\frac{R}{D_0} f \exp\left(-\frac{E_{Akt}}{kT_s}\right) \right]^p. \quad (2.29)$$

Der Exponent p und die Aktivierungsenergie E_{Akt} sind in Tabelle 2.4 für 2-dimensionales und 3-dimensionales Inselwachstum aufgelistet [Venables1984].

Es gibt drei unterschiedliche Bereiche der Adsorption, die in Betracht gezogen werden müssen.

- Extrem unvollständige Kondensation: Das Wachstum durch direktes Beschichten ist der wahrscheinlichste Prozeß. D.h. jedes Adatom, welches nicht direkt einen Dimer mit einem weiteren Adatom aus der Gasphase bildet, desorbiert.
- Anfänglich unvollständige Kondensation: Die meisten Keime wachsen zumindest anfänglich durch Einfang von Adatomen.
- Vollständige Kondensation: Die Desorption der Atome kann vernachlässigt werden, der Einfang eines Adatoms durch einen stabilen Keim ist der wahrscheinlichste Prozeß.

Die Gleichungen in Tabelle 2.4 sind Näherungslösungen der in [Venables1973] angegebenen allgemeinen Gleichung:

$$\frac{B Z_0 f Z_0^{1/2}}{2} \exp\left(-\frac{\sigma_i B_i A^{iA_1}}{\pi \Omega^2 N_0^{3/2}}\right) = N^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_s}\right) \exp\left(-\frac{R}{N_0^2 D}\right) \quad (2.30)$$

mit den dimensionslosen Größen:

$$N = \frac{n_x}{N_0}; \quad A = D \tau_a N_0; \quad B_i = C_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT_s}\right) \exp\left(-\frac{R}{N_0^2 D}\right). \quad (2.31)$$

Bereich	3d-Inseln	2d-Inseln
Extrem unvollständig	$p = \frac{2i}{3}$ $E_{Akt} = \frac{2}{3} \{ E_i A_i \{ 1 + E_a B E_d \}$	$p = i$ $E_{Akt} = E_i A_i \{ 1 + E_a B E_d \}$
Anfangs unvollständig	$p = \frac{2i}{5}$ $E_{Akt} = \frac{2}{5} \{ E_i A_i E_a \}$	$p = \frac{i}{2}$ $E_{Akt} = E_i A_i E_a$
Vollständig	$p = \frac{i}{i A^{2,5}}$ $E_{Akt} = \frac{E_i A_i E_d}{i A^{2,5}}$	$p = \frac{i}{i A^2}$ $E_{Akt} = \frac{E_i A_i E_d}{i A^2}$

Tabelle 2.4: Abhängigkeit der maximalen Inseldichte von E und p. Es gelten verschiedene Näherungslösungen für die verschiedenen Kondensationsbereiche.

N_0 ist die Zahl der möglichen Adsorptionsplätze auf dem Substrat, D ist die Diffusivität, τ_a die Verweildauer eines Adatoms auf der Oberfläche und C_i eine Zahl, die einen maximalen Wert von 6 annehmen kann [Venables1973]. Werden die Größen eingesetzt, erhält man die allgemeine Ratengleichung:

$$\frac{1}{2} \frac{B Z_0^2 Z_0^{1/2}}{\pi \Omega^2 N_0^3 f^{1/2}} E \frac{\sigma_i C_i}{N_0^2 D_0} \exp\left(-\frac{E_a B E_d}{k T_s}\right) \frac{R}{N_0 D_0} \frac{i D_0 N_0}{v} \exp\left(-\frac{E_i A_i E_d}{k T_s}\right) = \quad (2.32)$$

$$= N^{3/2} \frac{1}{A \sigma_x} \frac{D_0 N_0}{v} \exp\left(-\frac{E_a B E_d}{k T_s}\right) \frac{i}{Z_0 A \sigma_x} \frac{D_0 N_0}{v} \exp\left(-\frac{E_i A_i E_d}{k T_s}\right)$$

Dabei ist Ω das Atomvolumen eines Adatoms und Z_0 die Bedeckung zum Zeitpunkt der maximalen Inseldichte. Eine Diskussion der Gültigkeit der verschiedenen Näherungen ist in Kapitel 7 bei der Auswertung der STM-Untersuchungen zu finden.

In Abbildung 2.9 ist die Inseldichte über der Bedampfungszeit skizziert. Der Verlauf kann in drei Bereiche unterteilt werden. Im Bereich I bilden die Adatome Keime, wobei mit wachsender Zeit, d.h. steigender Schichtdicke, die Inseldichte zunimmt. Ab einer bestimmten Größe der Inseln bzw. Bedeckung des Substrates werden die Inseln anfangen miteinander zu verschmelzen und ein Plateau mit einer maximalen Inseldichte n_x tritt auf (Bereich II). Die Breite des Plateaus hängt neben den Materialeigenschaften stark von den Wachstumsparametern T_{Sub} und R ab. Wird mehr Material aufgebracht, nimmt die Inseldichte durch Koaleszenz wieder ab (Bereich III). Aus den maximalen Inseldichten welche bei verschiedenen Temperaturen aber gleich

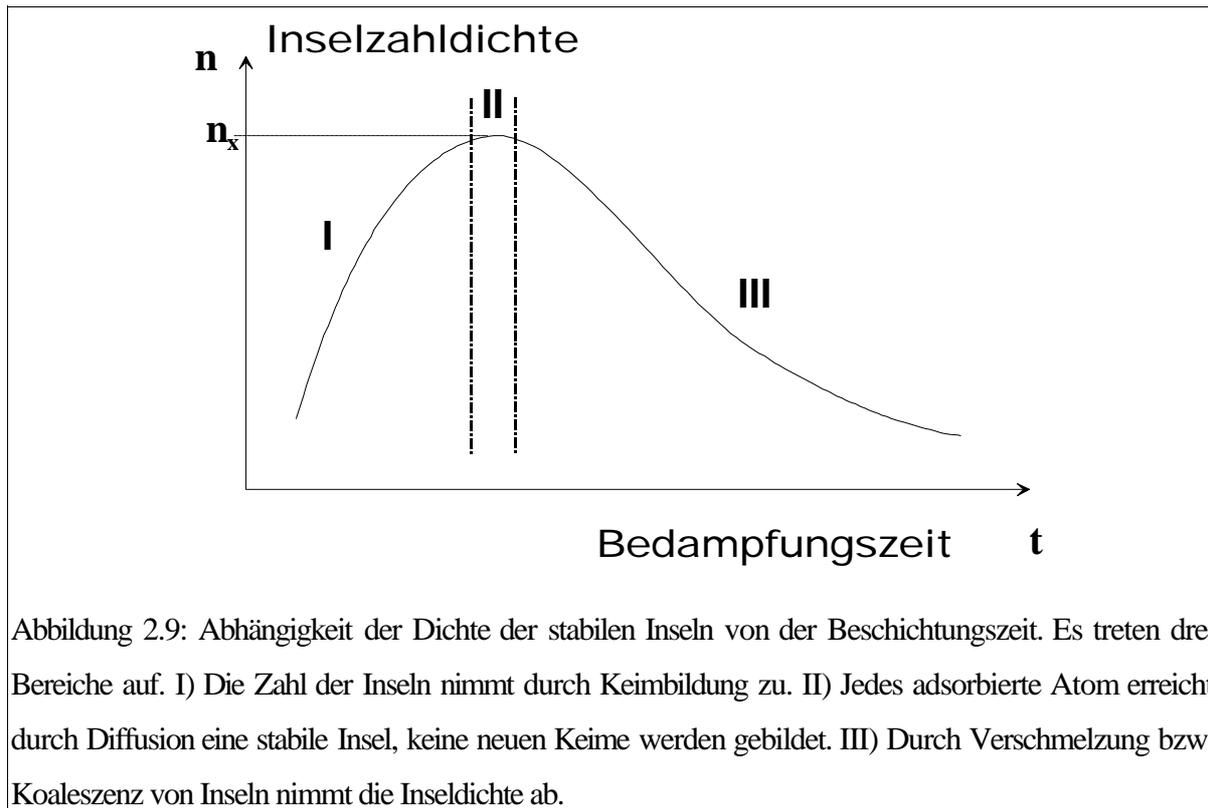


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der Dichte der stabilen Inseln von der Beschichtungszeit. Es treten drei Bereiche auf. I) Die Zahl der Inseln nimmt durch Keimbildung zu. II) Jedes adsorbierte Atom erreicht durch Diffusion eine stabile Insel, keine neuen Keime werden gebildet. III) Durch Verschmelzung bzw. Koaleszenz von Inseln nimmt die Inseldichte ab.

chen Aufdampfzeiten gewonnen werden, können durch eine Arrhenius-Auftragung Aussagen über den Parameter E aus Gleichung (2.29) getroffen werden, wenn eine der Näherungen streng gültig ist. Wird jedoch die Temperatur konstant gehalten, aber die Rate variiert, erhält man den Exponenten p , der Aussagen über die Anzahl i der Atome pro kritischen Keim liefert.

Grenzen der Ratentheorie:

Die Ratentheorie nach Venables [Venables1973] gilt mit folgenden Einschränkungen [Venables1973], [Zinke-Allmang1999]:

- Die Dichte der Adatome auf dem unbedeckten Substrat soll während der Aufdampfzeit konstant sein: $n_1(t) = \text{konstant}$ [Venables1973].
- Die Diffusion soll isotrop auf der Oberfläche sein [Venables1973]. Wenn dies nicht der Fall ist, wie bei Ge/Si oder Si/Si kann die Ratentheorie verallgemeinert werden [Zinke-Allmang1999] und [Mo1991]. Die Annahme der isotropen Diffusion gilt auch für die zufällige 2-dimensionale Bewegung von Gitterplatz zu Gitterplatz [Venables1973]
- Die Oberfläche muß frei von Adsorbaten sein, die die Keimbildung oder die Diffusion der Adatome beeinflussen. Sind Surfactants vorhanden, die sich z.B. an den Inselrändern bevorzugt anlagern, so ändert sich in der Gleichung $n_x \sim R^p$ der Exponent p [Zinke-Allmang1999].

- Die Bildung von Keimen soll auf der Oberfläche statistisch verteilt sein. D.h. die Nukleation darf nicht bevorzugt an Defekten stattfinden [Venables1973].
- Die Einfangzahl σ ist im allgemeinen eine Funktion der Inselgröße und der Bedeckung [Venables1973]. Eine ausreichend genaue Näherung ist $\sigma = \text{konstant}$ zu setzen [Venables1973].
- Die Ratentheorie kann nur auf die Anfangszustände der Keimbildung angewendet werden, sie kann die Entwicklung von Schichten durch spätere Koaleszenzprozesse nicht vorhersagen [Venables1973].

Neuere Erweiterungen berücksichtigen auch die Einflüsse von Defekten, die die Adatome einfangen [Venables1997] und [Venables1999]. Auf Punktdefekte auf einer Oberfläche und ihre Auswirkung auf die Keimbildung wird in der Diskussion in Kapitel 7 eingegangen.

Im Rahmen dieser Grenzen eignet sich die Ratentheorie nach Venables ausgezeichnet, um die Keimbildung von vielen Systemen zu untersuchen.

2.4.3 Modelle zur Inselentwicklung

Im vorhergehenden Kapitel wurde dargelegt, daß die Inseldichte erst zu, dann aber aufgrund von Koaleszenz und ähnlichen Prozessen wieder abnimmt. Der Anfangszustand des Wachstums ist gut durch die Ratentheorie beschrieben, die Weiterentwicklung des Films läßt sich jedoch nicht mit ihr darstellen. In diesem Kapitel soll auf die Prozesse, die zur Abnahme der Inseldichte n_x führen, eingegangen werden. Dies sind im wesentlichen für das späte Wachstumsstadium:

- Ostwald-Reifung
- Inselkoaleszenz bzw. Sinterprozesse

Ostwald-Reifung

Im Idealfall des Aufwuchsprozesses wären alle Inseln gleich groß. In der Realität stellt sich eine Größenverteilung ein [Kukushkin1993]. Nun können größere Inseln auf Kosten kleinerer Inseln wachsen, obwohl sie sich nicht berühren. Diesen Vorgang nennt man Ostwald-Reifung. Atome könne nicht nur von einer Insel eingefangen werden, sondern können von ihr auch wieder auf die Oberfläche des Substrates gelangen. Nur wenn der Fluß der Atome von der Substratoberfläche zur Insel größer ist als der Fluß von der Insel auf das Substrat, wächst die Insel. Wie viele Atome von der Insel auf die Oberfläche gelangen, hängt von der Bindungsenergie der

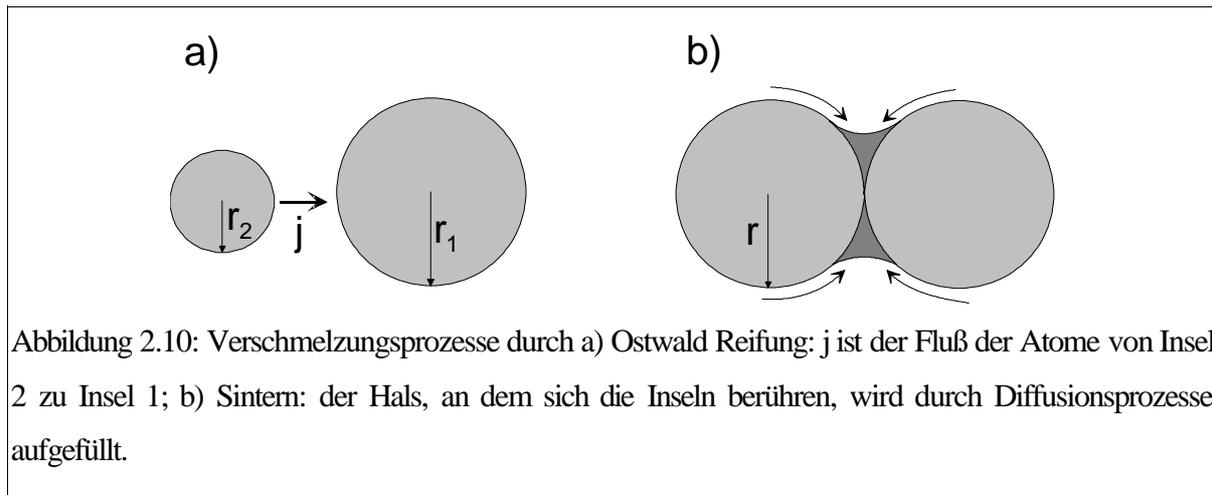


Abbildung 2.10: Verschmelzungsprozesse durch a) Ostwald Reifung: j ist der Fluß der Atome von Insel 2 zu Insel 1; b) Sintern: der Hals, an dem sich die Inseln berühren, wird durch Diffusionsprozesse aufgefüllt.

Atome auf der Insel ab.

Im folgenden werden die Inseln, welche die Form von Kugelkappen haben, auf einer Oberfläche betrachtet. Die Oberflächenenergie γ des Materials, das die Insel bildet, soll als isotrop angenommen werden. Das Volumen der Insel beträgt:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \alpha_1 \quad \text{mit} \quad \alpha_1 = \frac{2B3 \cos \Theta A \cos^3 \Theta}{4} \quad (2.33)$$

Die Oberfläche der Insel ist dabei:

$$O = 4 \pi r^2 \alpha_2 \quad \text{mit} \quad \alpha_2 = \frac{1B \cos \Theta}{2} \quad (2.34)$$

Damit gilt für die frei Energie G_r der Oberfläche und die Anzahl der Atome im Keim i :

$$G_r = 4 \pi r^2 \alpha_2 \gamma, \quad i = \frac{4 \pi r_i^3 \alpha_1}{3 \Omega} \quad (2.35)$$

Ω ist das Volumen eines Filmatoms. Die Energie pro Atom $\mu_i = dG_r/di$ lautet:

$$\mu_i = \frac{2 \Omega \gamma \alpha_2}{\alpha_1 \Omega} \quad (2.36)$$

Aus der Gibbs-Thomson-Relation erhält man dann die Adatomkonzentration a_i , die mit einer Insel mit dem Radius r_i bei der Temperatur T im Gleichgewicht steht:

$$a_i = a \cdot \exp\left\{ \frac{2 \Omega \gamma \alpha_2}{kT \alpha_1 \Omega} \right\}. \quad (2.32)$$

a ist die Gleichgewichtskonzentration für eine ebene Insel ($r_i = \infty$). Für $r_i > 0$, d.h. konvexe Inseln, ist die Gleichgewichtsdichte für die Adatome höher als für plane oder konkave Inseln, die Atome können sich leichter von der Insel lösen. Auch bei kleineren Inseln besitzen die Atome eine höhere Wahrscheinlichkeit sich von der Insel zu lösen als bei größeren Inseln.

Dieser Zusammenhang kann dadurch, daß bei konvexen Inselverläufen weniger

atomare Bindungen aufgebrochen werden müssen als bei konkaven oder planaren anschaulich begründet werden.

Aufgrund der Konzentrationsunterschiede stellt sich ein Fluß j von Atomen von der kleinen Insel zur großen ein (Abbildung 2.10a). Es existieren drei mögliche Diffusionswege zwischen den Inseln. Atome können durch die Gasphase von einer Insel zur anderen gelangen. Sie können durch das Volumen des Substrats oder auf seiner Oberfläche diffundieren. Im allgemeinen ist die Oberflächendiffusion am schnellsten und am leichtesten zu aktivieren [Wynblatt1976].

Sintern, Inselkoaleszenz

Sintern ist ein Koaleszenzprozeß, bei dem Inseln in direktem Kontakt miteinander stehen müssen. Dabei bildet sich an der Kontaktstelle eine Verbindung aus, die schnell dicker wird (Abbildung 2.10b). Die treibende Kraft hinter dem Mechanismus ist das Bestreben des Systems, die freie Energie, d.h. die Oberfläche der neuen Insel, zu verringern. Wie in dem vorhergehenden Teilkapitel beschrieben, ist die Diffusion in konvexen Bereichen der Insel leichter aktivierbar als an den konkaven. Jede Oberfläche steht in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit von ihnen losgelösten Atomen. Die Konzentration der Atome ist unterschiedlich, je nachdem wie die Oberfläche des Teilchens gekrümmt ist. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsgradient zwischen Bereichen mit verschiedenen Krümmungen aus. Die Konzentration der Atome ist um so höher, je größer die Krümmung ist. Damit ergibt sich ein Massentransport in den Hals hinein, der von dem Konzentrationsunterschied und damit von den Krümmungsunterschieden getrieben wird.

Analoge Überlegungen können für das Sintern von keramischen oder metallischen Werkstoffen angestellt werden. Dabei werden kleine Keramikpartikel durch Pressen zu einem Grünkörper verarbeitet, der anschließend hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Dabei laufen Sinterprozesse ab, die analog zur Inselkoaleszenz die einzelnen Partikel miteinander teilweise verschmelzen lassen [Ohring1992].

Die Diffusion der Atome kann durch das Volumen der Inseln oder auf der Oberfläche der Inseln passieren. Für Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes wird der Teilchentransport hauptsächlich durch Oberflächendiffusion ablaufen [Wynblatt1976]. Die Zeit, bis die Einkerbung, an der sich die Inseln berühren, aufgefüllt wird, ist umgekehrt proportional zur Oberflächendiffusion D_s , der Oberflächenenergie γ und dem Atomvolumen Ω und direkt proportional zur Temperatur T und dem Radius r der Inseln [Jeffers1994], [Nichols1966]:

$$\tau_{\text{coal}} = C E \frac{k T r^4}{D_s \gamma \Omega^{4/3}} \quad (2.37)$$

Diese Gleichung gilt für zwei Kugeln in einer Matrix, lässt sich aber auch für Inseln auf einem Substrat näherungsweise verwenden. Die Diffusion findet in diesem Modell ausschließlich auf der Oberfläche statt. Für den Vorfaktor gilt $C=0,890$ für eine vollständige Verschmelzung der beiden gleich großen Inseln und $C=0,166$ für eine Auffüllung des Halses. Entscheidend ist die r^4 -Abhängigkeit, die kleine Inseln schnell verschmelzen lässt. Große Inseln werden jedoch möglicherweise während des Verschmelzvorgangs bereits die nächste benachbarte Insel berühren, wenn die Beschichtung fortgesetzt wird. Dadurch kann der Sinterprozeß gestört oder verzögert werden.

Jeffers und Mitautoren [Jeffers1994] entwickelten ein einfaches Modell, um den Übergang von einzelnen Inseln zu einer vernetzten Struktur zu erklären. Dazu wird die Koaleszenzzeit τ_{coal} mit der Zeit τ_{spr} , die eine Insel braucht um ihren nächsten Nachbarn zu berühren, verglichen. τ_{spr} ist nach Jeffers [Jeffers1994] durch:

$$\tau_{\text{spr}} \approx 0,7 \frac{\alpha r}{R \Omega} \quad (2.38)$$

gegeben. α ist das Höhen zu Radius Verhältnis der Insel, r der Inselradius und R die Aufdampfrate. Ist nun $\tau_{\text{coal}} \leq \tau_{\text{spr}}$, so werden Inseln bevor sie vollständig koaleszieren können, bereits die nächste Nachbarinsel berühren. Dadurch bildet sich eine vernetzte Struktur auf der Oberfläche aus [Jeffers1994]. Der Radius, bei dem die Inseln nicht mehr vollständig koaleszieren ist durch

$$r_c \approx \left(\frac{\alpha D_s \gamma \Omega^{1/3}}{k T_s R} \right)^{1/3} \quad (2.39)$$

gegeben. Wenn r_c gemessen wird, lässt sich aus Gleichung (2.39) die Selbstdiffusion von Pd auf Pd abschätzen (siehe auch Kapitel 6.2).

2.4.4 Kornwachstum

Wie in Kapitel 2.4.1 dargestellt, können Filme lagenweise im Frank-van der Merwe-Wachstum oder als Inseln im Volmer-Weber-Wachstum aufwachsen. Beide Wachstumsarten ergeben bei genügend großer Schichtdicke geschlossene Filme. Die meisten Metalle wachsen im VM-Modus auf Keramikoberflächen auf, wenn sie bei hohen Temperaturen abgeschieden werden [Pashley1991].

Wie in Kapitel 2.4.2. erläutert wurde, kann durch eine hohe Übersättigung ein Lagenwachstum erzwungen werden, wodurch der Film aber oftmals polykristallin wächst. So erhält man oft entweder geschlossene, polykristalline Filme oder epitaktische Filme, die aber aus einzelnen Inseln bestehen (vergleiche Abbildung 2.6). In diesem Kapitel sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie man dünne epitaktische Filme erzeugen kann, die das Substrat vollständig bedecken sollen.

In polykristallinen Filmen kann durch, dem Beschichten nachfolgenden Temperaturschritt Kornwachstum induziert werden. Im Film wachsen dann Körner auf Kosten anderer, bis sich ein stationärer Zustand einstellt. Dieses Verhalten nennt man normales Kornwachstum. Die treibende Kraft ist die Reduktion der Gesamtenergie des Films durch Reduktion der Korngrenzfläche. Dabei wachsen alle Körner etwa gleich stark. Mullins [Mullins1958] zeigte, daß Furchenbildung an der Korngrenze zur Stagnation des Kornwachstums führt. Die mittlere Korngröße ist dann etwa doppelt so groß wie die Schichtdicke. Die Korngrößenverteilung folgt einer Normalverteilung [Frost1990]. Tritt weiteres Kornwachstum auf, bei dem die Körner einen Radius mit einem Vielfachen der Schichtdicke aufweisen, so spricht man von abnormalem Kornwachstum. Im folgenden soll auf die Möglichkeit eingegangen werden wie über abnormales Kornwachstum epitaktische Filme erzeugt werden können.

Epitaktische Filme lassen sich durch folgende Prozesse herstellen:

1. Das Metall wird bei hohen Substrattemperaturen auf der Keramikoberfläche abgeschieden. Alle Keime haben von Anfang an die gleiche Orientierung. Mit steigender Schichtdicke koaleszieren die Inseln. Bei einer genügend großen Schichtdicke sind alle Inselnkoalesziert und es liegt ein einkristalliner, epitaktischer Film vor (Abbildung 2.11a) [Thompson1990].
2. Das Metall wird bei niedrigen Temperaturen abgeschieden. Die Keime besitzen verschiedene Orientierungen. Einige der Keime sind epitaktisch. Der geschlossene Film besteht immer noch aus Körnern mit verschiedenen Orientierungen. Ein epitaktischer Film entsteht durch abnormales Wachstum der epitaktischen Körner (Abbildung 2.11b).

Die Keime können durch Rotation oder Verschmelzung eine epitaktische Beziehung zum Substrat herstellen. Verschmelzen zwei Inseln mit unterschiedlicher Orientierung, kann die Korngrenze wandern, und es entsteht eine Insel mit einer einheitlicher Orientierung.

Auch in geschlossenen Filmen, welche aus Körnern mit unterschiedlichen Orientierungen gebildet werden, kann durch Kornwachstum, also durch Korngrenzenbewe-

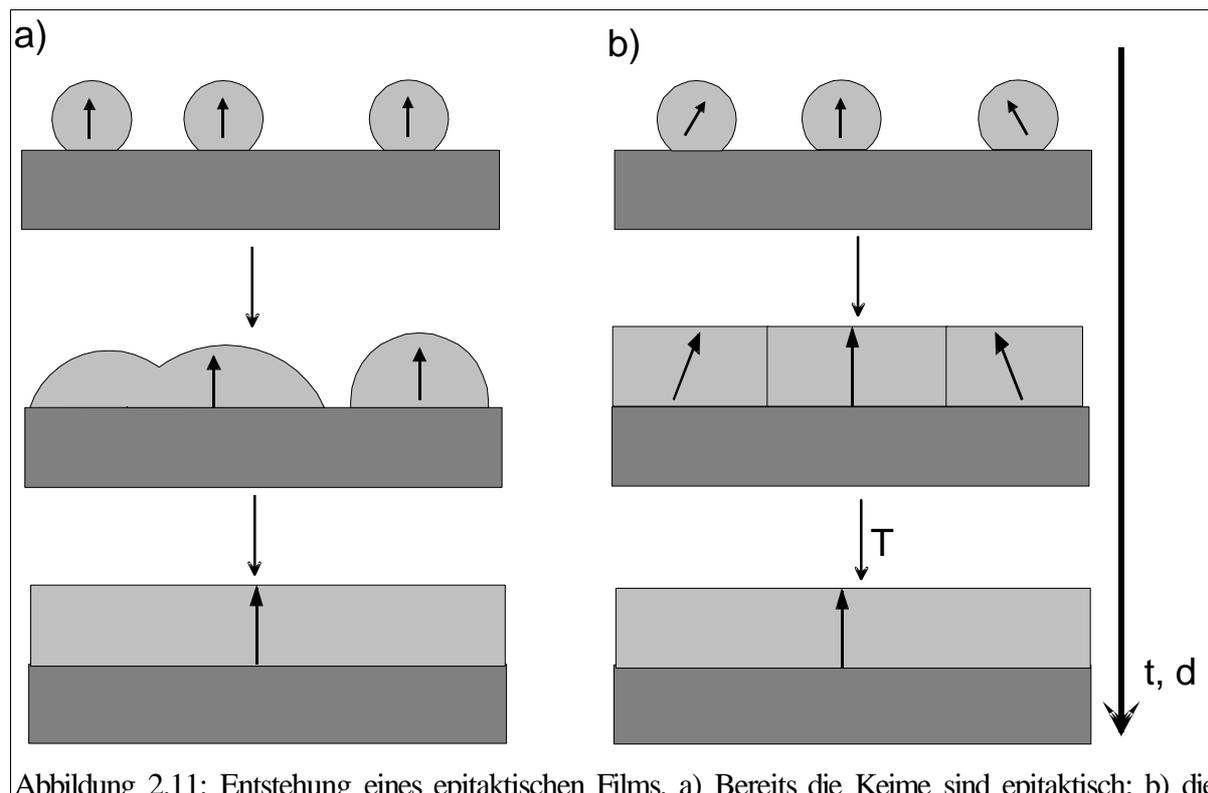


Abbildung 2.11: Entstehung eines epitaktischen Films. a) Bereits die Keime sind epitaktisch; b) die Keime besitzen unterschiedliche Orientierungen. Der Film wird aus Körnern mit verschiedenen Orientierungen gebildet. Durch anschließende Wärmebehandlung wird abnormales Kornwachstum angeregt. Die Filmevolution ist in Abhängigkeit von der Aufdampfdauer t und der Schichtdicke d dargestellt.

gung eine epitaktische Orientierung erzeugt werden (Abbildung 2.11b). Dieser Prozeß wird „epitaktisches Kornwachstum“ genannt [Thompson1995].

Im folgenden wird näher auf das epitaktische Kornwachstum eingegangen. Dazu nehmen wir an, daß in einen Film zwei Arten von Keimen gebildet werden, solche mit der (111)-Ebene und solche mit der (001)-Ebene parallel zur Substratoberfläche. Wird der Film bei geringen Substrattemperaturen aufgebracht, so wird sich durch die geringe Beweglichkeit der Korngrenzen eine kolumnare Struktur ausbilden.

Kornwachstum tritt dann auf, wenn die Gesamtenergie des Films durch Reduktion der Gesamtfläche der Grenzflächen verringert werden kann. In dünnen Filmen behält man einen Beitrag von den Grenzflächen zwischen den verschiedenen Körnern (Grenzflächenenergie γ_{KG}), der Grenzfläche zum Vakuum (Grenzflächenenergie γ_{OF}) und der Grenzfläche zum Substrat (Grenzflächenenergie γ_{GF}) (Abbildung 2.12). Einen weiteren Beitrag zur Energie des Films liefert die elastische Dehnungsenergie. Sie wird durch die thermische Fehlpassung von Schicht und Substrat in das System eingebracht.

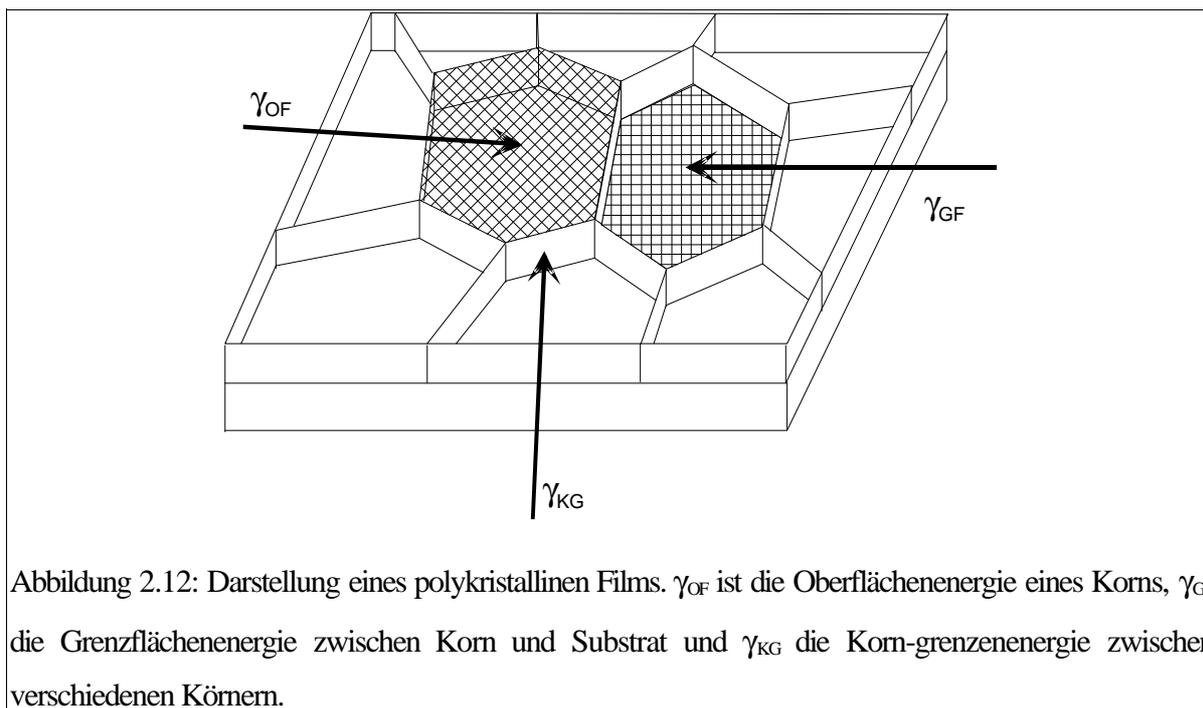


Abbildung 2.12: Darstellung eines polykristallinen Films. γ_{OF} ist die Oberflächenenergie eines Korns, γ_{GF} die Grenzflächenenergie zwischen Korn und Substrat und γ_{KG} die Korn-grenzenenergie zwischen verschiedenen Körnern.

Eine Anisotropie der elastischen Konstanten kann zu unterschiedlichen Spannungszuständen in den verschiedenen Körnern führen. Für dünne Schichten kann ein biaxialer Spannungszustand angenommen werden. Unterschiedlich orientierte Körner besitzen einen unterschiedlichen Spannungszustand. Für die Dehnungsenergie-dichte W_ε gilt bei biaxialem Spannungszustand: $W_\varepsilon = M \cdot \varepsilon^2$. M ist der biaxiale Modulus des Korns, ε ist die biaxiale Spannung. In Körnern mit einem kleinen M ist weniger Dehnungsenergie gespeichert, als in Körnern mit großem M [Thompson1995]. Die Differenz der Dehnungsenergie-dichte ergibt sich dann zu [Thompson1995]:

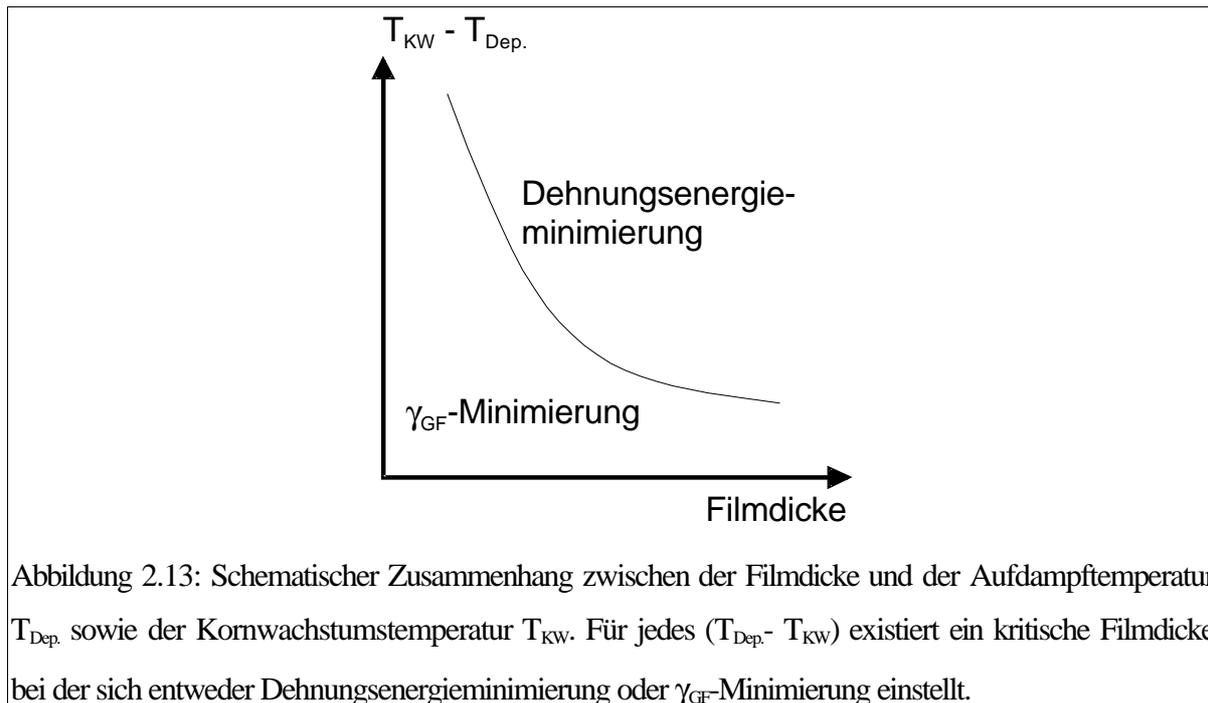
$$\Delta W_\varepsilon = \frac{1}{2} M_1 B M_2 \varepsilon^2 \quad (2.40)$$

M_1 und M_2 sind die biaxialen Moduli verschiedener Körner, ε ist die biaxiale Spannung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Für ε gilt dann:

$$\varepsilon = \frac{\alpha_S}{\alpha_F} \frac{C_{11}^S}{C_{11}^F} \frac{C_{12}^S}{C_{12}^F} \frac{C_{44}^S}{C_{44}^F} \Delta T \quad (2.41)$$

Die biaxialen Moduli lassen sich aus den elastischen Konstanten errechnen. Für (001) und (111)-orientierte Körner ergeben sich die entsprechenden biaxialen Moduli:

$$M_{(001)\varepsilon} = C_{11}^S \frac{C_{12}^S}{C_{11}^S} \frac{2C_{12}^S}{C_{11}^S} ; M_{(111)\varepsilon} = C_{11}^S \frac{C_{12}^S}{C_{11}^S} \frac{C_{11}^S + 3C_{12}^S + 2C_{44}^S}{C_{11}^S + C_{12}^S + 2C_{44}^S} \quad (2.42)$$



Die Minimierung der Dehnungsenergie $F_g = \Delta W_\varepsilon / \gamma_{KG}$ [Thompson1995] kann ebenfalls zu einer Texturänderung durch das Wachsen von Körnern mit einer speziellen Orientierung führen. Körner mit kleinem M werden also in Körner mit großem M wachsen.

Für kubisch flächenzentrierte Metalle gilt, daß im allgemeinen die Minimierung der Grenzflächenenergien zu einer (111)-Textur führen, die Minimierung der Dehnungsenergie zu einer (001)-Textur [Thompson1995].

Die Summe der Differenzen der Oberflächenenergien $\Delta\gamma_{OF} = \gamma_{OF}^{(111)} - \gamma_{OF}^{(001)}$ und der Grenzflächenenergien $\Delta\gamma_{GF} = \gamma_{GF}^{(111)} - \gamma_{GF}^{(001)}$ bezogen auf die Filmdicke h : $(\Delta\gamma_{OF} + \Delta\gamma_{GF})/h$ ist ein Maß für den Einfluß der Grenzflächenenergien auf die Textur. Je geringer die Schichtdicke ist, desto größer wird deren Einfluß sein. Bei dickeren Schichten wird der Einfluß der Spannungsenergie dominieren.

Dicke Schichten von kubisch flächenzentrierten Metallen werden normalerweise (001)-Texturen ausbilden, dünne aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie der (111)-Fläche (111)-Texturen. Für jede Aufdampftemperatur existiert eine kritische Schichtdicke bei der sich die Schicht umordnet [Thompson1995] (Abbildung 2.13).

Der Vorgang des abnormalen Kornwachstum kann für die Herstellung dünner epitaktischer Filme ausgenützt werden. In Kapitel 8 wird am System Pd auf $SrTiO_3(001)$ ein dreistufiger Prozeß erläutert mit dem sich sehr dünne ($d < 50$ nm) epitaktische Schichten herstellen lassen.

3. Literaturübersicht

In diesem Kapitel sind die wichtigsten Arbeiten aus der Literatur zum Wachstum von Metallfilmen auf Oxidkeramiken zusammengefaßt. Außerdem sind Ergebnisse aus der Literatur zur Struktur und Präparation der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche dargestellt. Abschließend werden die Literaturergebnisse zu Pd/Keramik-Systemen und Me/ SrTiO_3 -Systemen eingehend besprochen. Für weitergehende Artikel zu Metall/Keramik und Pd/Keramik sei hier auf Campbell [Campbell1997] und Henry [Henry1998] verwiesen.

3.1 Die Strontiumtitanatoberfläche

SrTiO_3 wird in der Literatur als Modellsubstrat für Hochtemperatursupraleiter verwendet, da eine geringe Gitterfehlpassung zwischen dem Supraleiter und der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche vorliegt [Gallagher1987]. Auch für andere Wachstumsuntersuchungen eignet sich SrTiO_3 gut, da sich auf diesem Substrat zwei verschiedene chemische Umgebungen verwirklichen lassen. Wie aus dem Kristallsystem ersichtlich ist, läßt sich SrTiO_3 in zwei chemisch unterschiedlichen (001)-Ebenen schneiden. Zum einen kann eine SrO-Terminierung eingestellt werden, zum anderen eine TiO_2 -Terminierung. Im folgenden sind die Eigenschaften der (001)-Oberflächen und die in der Literatur angegebenen Präparationsverfahren beschrieben.

3.1.1 Präparationsverfahren

Für die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche werden in der Literatur verschiedene Präparationsverfahren vorgeschlagen. Sie lassen sich in drei Gruppen aufteilen. Es besteht die Möglichkeit die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen zu reinigen. Andere Untersuchungen wurden an SrTiO_3 -Kristallen durchgeführt, deren Präparation durch verschiedene Heizzyklen erfolgte. Ferner lassen sich die Methoden zusammenfassen, welche den Kristall im Vorfeld mit Hilfe von Ätzlösungen vorbereiten.

Liang und Bonnell [Liang1993] verwendeten zur Präparation nur einen Heizschritt im UHV. Dabei konnten sie bei Temperaturen oberhalb von $T = 1000^\circ\text{C}$ eine flache Oberfläche erhalten, welche Stufen mit einer Stufenhöhe von meist 0,4 nm aufwies.

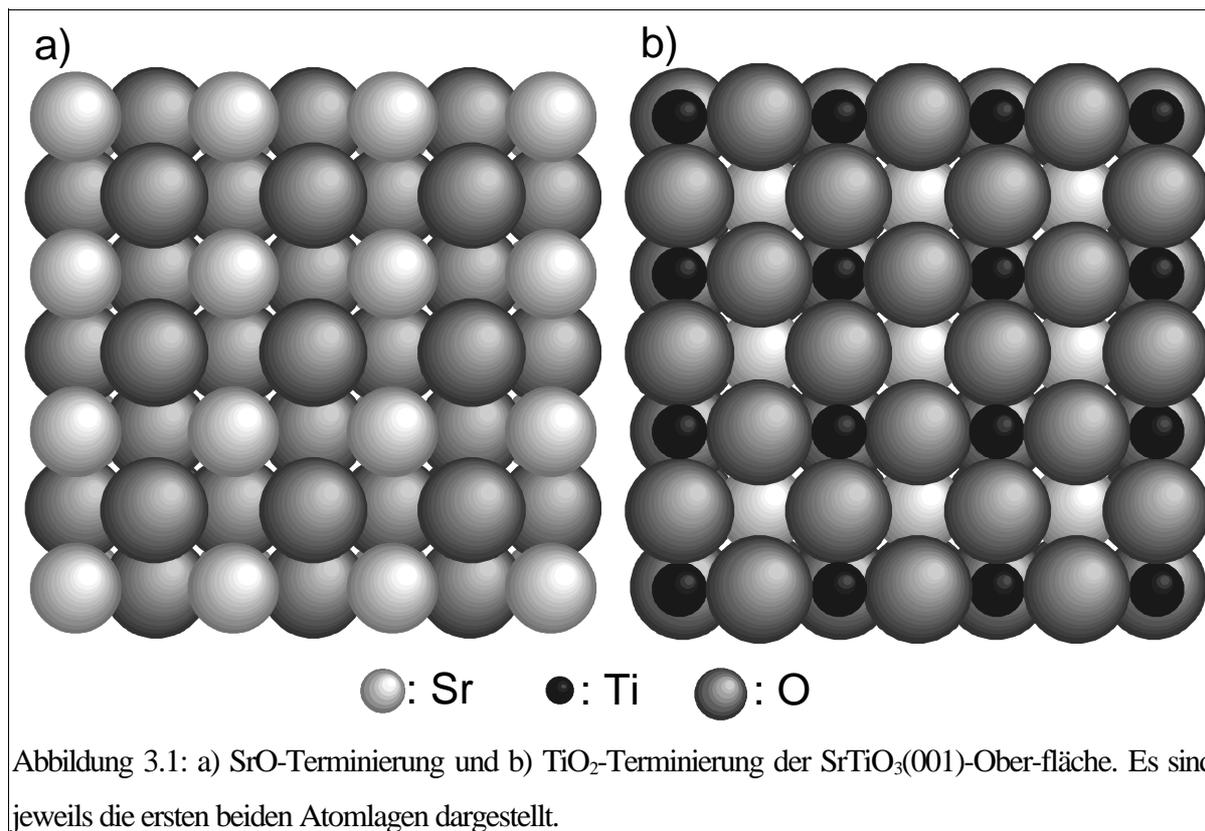
sen [Liang1993]. Einige der Stufen auf der Oberfläche besaßen allerdings auch Stufenhöhen von 0,2 nm, dies entspricht einer halben Einheitszellengitterkonstante [Liang1993]. Dadurch ergibt sich eine gemischte Terminierung der SrTiO₃(001)-Oberfläche. Durch Auslagern bei Temperaturen über 1300°C ließ sich ein Inselwachstum auf der Oberfläche beobachten. Durch AES, RBS (englisch: Rutherford Back Scattering) und STS-Messungen schlossen Bonnell und Mitarbeiter auf SrO-Segregation [Liang1993].

Matsumoto und Tanaka [Matsumoto1992], [Tanaka1994] erreichten ebenfalls durch einen einzigen Heizschritt, bei einer Temperatur von $T = 1200^\circ\text{C}$ im UHV eine regelmäßig gestufte (001)-Oberfläche [Matsumoto1992]. Durch die Auslagerung im UHV verliert die Oberfläche Sauerstoff, die O-Leerstellendefekte ordnen sich regelmäßig an und bilden eine ($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)-Rekonstruktion, die Matsumoto [Matsumoto1992] atomar mit dem STM auflösen konnte. Allerdings weisen die Oberflächen bei größeren Maßstäben deutliche Rauigkeiten auf [Matsumoto1992], [Tanaka1994].

Jiang [Jiang1996] verwendete eine Kombination aus zwei Heizschritten. Zuerst wurde der SrTiO₃-Kristall für mehrere Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei $T = 1100^\circ\text{C}$ gegläht und anschließend im UHV bei $T = 950^\circ\text{C}$ für 120 min ausgelagert. Dabei stellen sich auf der Oberfläche Stufen ein. Sie besitzen Stufenhöhen mit der Größe $n \cdot a_{\text{STO}}$, mit $n \in \mathbb{N}$ und $a_{\text{STO}} = 3,905 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, also ganzzahligen Vielfachen der Gitterkonstanten der SrTiO₃-Einheitszelle. Auf der Terrasse bildet sich eine $c(6 \times 2)$ -Rekonstruktion aus [Jiang1996].

Kawasaki benutzte eine HF-Lösung, die mit NH₄F gepuffert (BHF) wurde, um regelmäßig gestufte Oberflächen herzustellen [Kawasaki1994]. Der verwendete pH-Wert der Lösung betrug 4,5 [Kawasaki1994]. Kawasaki beobachtete, daß unbehandelte SrTiO₃(001)-Wafer eine Rauigkeit von 0,2 bis 0,8 nm besitzen. Durch Ionenrückstreuung zeigte sich, daß 75 bis 95% der Oberfläche TiO₂-terminiert sind und 5 bis 25% mit SrO bedeckt sind [Yoshimoto1994]. Nach dem Ätzvorgang wurde die oberste Lage des SrTiO₃(001) ausschließlich von TiO₂ gebildet ([Yoshimoto1994] und [Kawasaki1994]). Die Stufen der Oberfläche weisen eine einheitliche Stufenhöhe von 0,39 nm auf [Kawasaki1994].

Eine SrO-Terminierung zu erhalten ist dann möglich, wenn man auf einer, durch die BHF-Lösung hergestellten TiO₂-terminierten Oberfläche eine Monolage SrO aufbringt [Kawasaki1994].



3.1.2 Kristallographische Struktur und Rekonstruktionen

Oberflächenrekonstruktionen treten als Folge der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse an der Oberfläche und im Volumen auf. Rekonstruktionen sind geordnete Umlagerungen der Oberflächenatome oder ihrer Oberflächenzustände. In der Literatur finden sich verschiedene mögliche Oberflächenrekonstruktionen, sie sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Terminierung	Rekonstruktion	Präparationsmethode	Referenz
	c(6x2)	O ₂ -Heizen 1000°C, UHV-Heizen 950°C	[Jiang1996]
	(1x1)	UHV-Heizen 600°C	[Jiang1995]
	(2x1)	UHV-Heizen 800°C	[Jiang1995]
	(2x1) + (2x2)	UHV-Heizen 900°C - 950°C	[Jiang1995]
	(2x2)	UHV-Heizen 1000°C - 1200°C	[Jiang1995]
TiO ₂	(1x1)	Bi-Deposition/Desorption	[Hikita1993]
SrO	(1x1)	1ML SrO-Deposition	[Hikita1993]

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen SrTiO₃(001)-Oberflächenrekonstruktionen.

Durch die verschiedenen Präparationsverfahren können zwei verschiedene Terminierungen eingestellt werden, sie sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die beiden Terminierungen besitzen unterschiedliche Oberflächenenergien [Mackrodt1988].

RHEED-Untersuchungen [Hikita1993] zeigten, daß die Oberflächenatome der $\text{SrTiO}_3(001)$ relativ zu ihrer Position im Volumenkristall verschoben sind. Für die TiO_2 -terminierte Oberfläche stellten die Autoren fest, daß die O-Atome um 0,010 nm in das Vakuum relaxieren. Die Ti-Atome verbleiben auf ihrer Position. An der SrO-terminierten Oberfläche relaxieren die O-Atom ebenfalls nach außen, die Verschiebung beträgt 0,016 nm. Theoretische Rechnungen von Padilla [Padilla1998] ergaben ebenfalls eine Relaxation der O-Atome. Für die TiO_2 -terminierte Oberfläche erhielten sie 0,007 nm und für die SrO-Terminierung 0,022 nm.

Bisher wurden nur wenige Strukturmodelle für die rekonstruierte $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche angegeben. Lediglich Matsumoto und Mitautoren [Matsumoto1992] geben für die (2x2)-Rekonstruktion an, daß es sich um eine Ordnung von O-Leerstellen handeln könnte. Die genaue Struktur bleibt aber unklar.

3.1.3 Elektronische Struktur der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen

Die elektronische Struktur der Oberfläche unterscheidet sich von der im Volumen nur durch zusätzlich auftretende Oberflächenzustände und Bandverbiegungen. Beide resultieren aus den im Volumen und an der Oberfläche unterschiedlichen Bindungsverhältnissen, sowie aus möglichen Rekonstruktionen.

Die elektronischen Strukturen der (001)-Oberfläche untersuchte Haruyama [Haruyama1997] mittels UPS (englisch: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) an Nb-dotierten, gespaltenen Proben. Die Ergebnisse lassen sich von der Nb-dotierten Probe auf elektronendotierte Proben verallgemeinern [Haruyama1997]. Die Elektronendotierung kann durch verschiedene Substitutionen erzielt werden, z.B. Substitution von Sr durch La, Ti durch Nb oder Entfernen von O [Haruyama1997]. Haruyama fand, daß in der Bandlücke unterhalb des Fermi-Niveaus zwei charakteristische Linien auftreten, wenn Nb für Ti in das SrTiO_3 eingebaut wird. Die eine Linie liegt bei 1,3 eV Bindungsenergie, sie kann durch ein Donatorband beschrieben werden [Haruyama1997]. Die andere befindet sich direkt am Fermi-Niveau, besitzt eine scharfe Kante und hat metallischen Charakter. Wird die Oberfläche Sauerstoff ausgesetzt, so verschwindet die metallische Linie bei einer O-Bedeckung von $\sim 0,5$ L. Bei 1 L ist die 1,3 eV-Linie ebenfalls noch zu sehen, verschiebt sich aber zu geringeren Bin-

dungsenergien. Die Verschiebung erklärt Haruyama durch eine Ladungsverschiebung vom Substrat zum O-Adsorbat, die durch das Bestreben der Ti-Ionen zustande kommt, eine sechsfache Koordinierung zu erhalten [Haruyama1997].

Kimura [Kimura1995] und [Kimura1997] hat mit first-principles pseudopotential Methoden die elektronischen Strukturen von der perfekten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche, der (1×1) , der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ und der $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$ -rekonstruierten Oberfläche bestimmt. Dabei zeigt die perfekte Oberfläche halbleitende Eigenschaften [Kimura1995]. Für alle vier Rekonstruktionen gilt, daß die Valenzbandzustände hauptsächlich von O 2p-Orbitalen und die Leitungsbandzustände von Ti 3d-Orbitalen gebildet werden. Durch Dotierung mit Elektronen kann man an der Oberfläche Zustände direkt am Fermi-niveau erzeugen. Diese Beobachtung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen von Haruyama [Haruyama1997] überein. Die so erzeugte Ladungsträgerdichte ist ausreichend, um eine Aufladung bei Photoelektronenspektroskopie-Messungen abzuschirmen und Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen zu ermöglichen [Haruyama1997].

3.1.4 Diskussion der Oberflächenpräparation

Die Methode des Ar^+ -Sputterns scheidet für SrTiO_3 aus, da Sputtern Defekte an der Oberfläche induziert, deren Konzentration durch eine Wärmebehandlung nicht ausreichend reduziert werden kann (siehe Kapitel 5, [Henrich1978], [Adachi1999]). Heizen erzeugt reproduzierbare Oberflächen, die Terminierung ist aber nicht definiert einstellbar. Nur eine Kombination aus BHF-Ätzschrift und anschließendem Heizen im UHV liefert wohl definierte Oberflächen. Reproduzierbare Oberflächen lassen sich ebenfalls mit Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre herstellen.

3.2 Wachstum von Metallen auf Oxidkeramiken

Kontrolliertes Aufbringen von Metallen auf Oxidkeramiken erlaubt es, die grundlegenden Eigenschaften von Metall-Keramik-Grenzflächen und Keimbildung zu studieren. Zwei verschiedene Verfahren können angewandt werden, um Oxidkeramiken als Substrat für Wachstumsuntersuchungen zu präparieren.

Das erste Verfahren verwendet Einkristalle, welche mit der großen Auswahl an Präparationsmethoden der Oberflächenphysik behandelt werden können. Damit lassen

sich reproduzierbare Oberflächen erhalten. Die beiden dabei am häufigsten verwendeten Präparationsmethoden für Einkristalle sind:

- Kristalle können im Ultrahochvakuum entlang einer kristallographischen Hauptebene gespalten werden. Dadurch erhält man eine sehr saubere Substratoberfläche. Allerdings besitzen wenige Oxide Kristallebenen, entlang derer sie sich gut gespalten werden können [Henry1998].
- Kristallebenen, die nicht durch Spalten erzeugt werden können, können durch Zersägen von Einkristallen und anschließender Politur gewonnen werden. Die so gewonnenen Oberflächen werden dann im UHV mittels Heiz- und Sputter-Zyklen von Adsorbaten gereinigt. Durch diese Methode lassen sich beliebige Kristallebenen in fast allen Keramiken herstellen. Derart präparierte Materialien sind Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und SrTiO_3 .

Da die meisten Keramiken Isolatoren sind, treten bei den Kristallen, die mit den oben aufgeführten Methoden präpariert wurden, oftmals Aufladungen auf. Um dies zu umgehen, kann man die Kristalle dotieren.

Das zweite Präparationsverfahren umgeht die Aufladungsprobleme, indem man dünne Keramikfilme auf metallischen Substraten aufwächst. Detaillierte Zusammenfassungen für die Präparation von dünnen Oxidfilmen sind in den Veröffentlichungen von Goodman [Goodman1996] und Freund [Freund1993] zu finden. Generell kann man die Präparation von Oxidfilmen in drei verschiedene Methoden unterteilen.

- Direktes Aufbringen des Oxids durch Sputtern oder thermisches Verdampfen.
- Verdampfen des Metalls unter einer Sauerstoffatmosphäre.
- Oxidieren der Oberfläche des Metallsubstrats.

Die derart präparierten Substrate zeigen jedoch üblicherweise eine hohe Defektdichte und weisen Instabilitäten während Heizvorgängen auf. Auch die Stöchiometrie der Substrate ist nicht immer vollständig kontrollierbar. Durch die dünnen Oxidfilme kann Metall des Basissubstrats diffundieren und mögliche Messungen verfälschen [Henry1998].

3.2.1 Pd/Keramik

In der Literatur findet sich eine große Anzahl von Untersuchungen an Metall/Keramik-Systemen. Besonders umfangreich sind die Untersuchungen für TiO_2 , ZnO ,

MgO, Al₂O₃ und SiO₂. Die untersuchten Metalle sind meist den 3d-Übergangsmetallen oder der Gruppe der Alkalimetalle entnommen. Die Untersuchungen umschließen einen Schichtdickenbereich vom Submonolagenbereich bis zu Schichten im µm-Bereich. Die Meßmethoden umfassen in-situ Oberflächenanalytiken und gängige Methoden der Dünnschichtanalytik, wie Röntgenbeugung und Transmissions-elektronenmikroskopie.

Pd dient als Modellsystem für Katalysatoren [Henry1998]. In Tabelle 3.2 sind einige Untersuchungen von Pd-Filmen auf Keramiksubstraten aufgelistet. Die Wachstumsmodi sind in Frank-van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW) oder Stranski-Krastanov-Wachstum (SK) gegliedert. Die Epitaxie ist für die entsprechende Aufdampf-temperatur T_{Sub} angegeben.

<i>System</i>	<i>Wachstumsmodus</i>	<i>Epitaxie</i>	T_{Sub}	<i>Methode</i>	<i>Referenz</i>
Pd/TiO ₂ (110)		(111)	300 K	XPS, LEED	[Evans1996]
Pd/TiO ₂ (110)	VW	(111)	300 K	STM	[Xu1997]
Pd/ZnO(0001)-O	VW	(111)	≥ 300°C	AES	[Jacobs1985]
Pd/MgO(100)	FM	(100)	80°C - 250°C	He	[Goyhenex 1996]
Pd/MgO(100)	VW	(100)	≤ 673K	TEM	[Chapon 1985]
Pd/α-Al ₂ O ₃ (0001)	VW		300 K	XPS, AES	[Ogawa1995]
Pd/NaCl(100)	VW	(100)	523 K - 673 K	TEM	

Tabelle 3.2: Zusammenstellung von Pd/Keramik-Untersuchungen.

Folgende zwei Untersuchungen befassen sich, ebenso wie die vorliegende Arbeit, mit den Anfängen des Wachstums, der Struktur und der Morphologie von Pd auf Oxidkeramiken.

Pd auf MgO(001):

Henry und Mitautoren [Henry1991] untersuchten das Wachstum und die Morphologie von Pd/MgO(001) mit verschiedenen TEM-Techniken. Das Pd wurde zuerst bei Temperaturen von $T_{Sub} = 150 - 200^\circ\text{C}$ abgeschieden. Die Aufdampfzeit betrug 10 ... 15 min. Damit wurde sichergestellt, daß ein Großteil der Inseln, die das Pd bei die-

sen Substrattemperaturen bildet, bereits Koaleszenzprozesse durchlaufen haben. Beugungsbilder ergaben eine $[100](001)\text{Pd}||[100](001)\text{MgO}$ Epitaxie. Die niedrigindizierten Ebenen $\{111\}$, $\{110\}$ und $\{100\}$ begrenzen die facettierten Pd-Inseln.

Die Autoren fanden, daß bei Temperaturen $T_{\text{Sub}} > 300^\circ\text{C}$ der Kondensationskoeffizient von Pd abnimmt. Außerdem nimmt die Inselzahldichte stark ab, die Inseln verändern sich zu Pyramidenstümpfen, die von $\{111\}$ und $\{100\}$ -Flächen gebildet werden.

In der Arbeitsgruppe von Henry wurden auch detaillierte Untersuchungen zu den Anfangszuständen des Wachstums von Pd/MgO(001) durchgeführt [Chapon1984], [Meunier1995], [Henry1998]. Chapon [Chapon1985] untersuchte die Anfangsstadien des Wachstums von Pd/MgO(001) mit Hilfe von TEM. Die Inseln sind willkürlich über die Oberfläche verteilt. Mit Hilfe der Theorie von Stowell [Stowell1972] bestimmte Chapon aus den bei verschiedenen Aufdampftemperaturen gewonnenen maximalen Inseldichten der Aktivierungsenergie $E_{\text{Akt}} = 0,24 \text{ eV}$.

Die gesamten Ergebnisse der Arbeitsgruppe sind in dem Übersichtsartikel von Henry [Henry1998] zusammengefaßt. Es ergeben sich folgende Werte für die Aktivierungsenergien E_{Akt} :

Film	E_{Akt}	Referenz
Pd/MgO(100)-Film	216meV	[Chapon1984]
Pd/MgO(100)-Kristall I	158meV	[Meunier1995]
Pd/MgO(100)-Kristall II	154meV	[Meunier1995]

Tabelle 3.3: Aktivierungsenergien E_{Akt} von Pd auf verschiedenen MgO(001)-Oberflächen

Neben den Arbeiten von Henry, die die ältere Ratentheorie von Stowell [Stowell1972] zur Auswertung der Keimbildung verwenden existieren Arbeiten von Venables [Venables1999] und Haas [Haas2000], die die Keimbildung von Pd auf in-situ gespaltenem MgO(001) diskutieren. Die Autoren dampften 0,1 ML Pd bei verschiedenen Substrattemperaturen auf die MgO(001)-Oberfläche auf und bestimmten die Inseldichte n_x mittels AFM-Untersuchungen. Durch eine Defekte berücksichtigende Erweiterung der Ratentheorie gelang es den Autoren aus der Inseldichte und ihrer Abhängigkeit von der Substrattemperatur die Diffusionsenergie zu $E_d = 0,2 - 0,4 \text{ eV}$, die Adsorptionsenergie zu $E_a = 1,2 \text{ eV}$, die Bindungsenergie der Pd-Dimere zu $E_b = 1,2 \text{ eV}$ und die Bindungsenergie der Adatome, welche an Defekten binden zu $E_t = 1,2 \text{ eV}$ bestimmen. In einem Temperaturbereich von 200 bis 750 K berichten die Autoren von vollständiger Kondensation, bei höheren Substrattemperaturen geben sie

den Kondensationsbereich als unvollständig an. Bei Aufdampftemperaturen unterhalb von 500 K stellt sich eine konstante Inselndichte ein. Dies ist auf den Einfluß von Oberflächendefekten zurückzuführen.

Diskussion:

Die Arbeiten von Henry und Mitarbeitern [Chapon1984], [Meunier1995] und [Henry1998] sind ausführliche Studien des Wachstums von Pd auf MgO(001). Pd wächst auf MgO(001) im Volmer-Weber-Modus. Aus einer Arrhenius-Auftragung der Inselndichten wurden Aktivierungsenergien E_{Akt} ermittelt. Aus E_{Akt} wurden nur Werte für $(E_a - E_d)$ bestimmt, da die Autoren eine ältere Ratentheorie von Stowell [Stowell1972] zugrunde legten. Diese unterscheidet nur die extrem unvollständige Kondensation und die vollständige Kondensation.

Haas [Haas2000] und Venables [Venables2000] untersuchten detailliert den Einfluß von Oberflächendefekten auf die Keimbildung. Allerdings untersuchten sie die Inselndichte in Abhängigkeit der Substrattemperatur nur für eine feste Schichtdicke $d = 0,1$ ML. Dabei wird angenommen, daß sich die Inselndichte bei einer festen Pd-Belegung genauso mit der Aufdampftemperatur ändert wie die maximalen Inselndichten. Diese Annahme ist nicht gültig, wenn die maximalen Inselndichten für verschiedene Substrattemperaturen bei unterschiedlichen nominellen Pd-Schichtdicken liegen.

Pd auf TiO₂(110):

Xu und Mitautoren [Xu1997] haben eine STM-Studie der Keimbildung, des Wachstums und der Struktur von Pd/TiO₂(110) veröffentlicht. Auf eine wohldefinierte TiO₂(110)-Oberfläche dampften sie bei einer Wachstumstemperatur $T_{Sub} = 300$ K Pd auf. Mit dem STM konnten sie Pd-Dimere und Pd-Trimere beobachtet, was darauf hindeutet, daß Pd-Monomere leicht beweglich sind. Die Pd-Keime lagern sich an Stufenkanten an. Die Pd-Keime haben die (111)-Ebene parallel zur (110)-Ebene des TiO₂. Ferner ließen sich 2 und 3-dimensionale Inseln beobachten, wobei nur bei sehr geringen Bedeckungen die zwei-dimensionalen Inseln überwiegen.

Diskussion:

Die Untersuchungen von Xu auf der atomar aufgelösten TiO₂(110)-Oberfläche zeigten, daß Pd 3-dimensional wächst. 2-dimensionale Inseln zeigten sich lediglich bei einer Bedeckung von 0,012 ML. Dieses wird durch die geringe Sauerstoff-Affinität des Pd erklärt. Die Keimbildung findet bevorzugt an den Terrassenkanten statt. Die

bevorzugten Adsorptionsplätze für Pd-Adatome sind die fünffach koordinierten Ti-Reihen. Es konnten nur Pd-Dimere und Pd-Tetramere auf der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche beobachtet werden. Dies kann durch die kritische Keimgröße von $i = 1$ erklärt werden. Da die Untersuchungen von Xu nur bei $T_{\text{Sub}} = 300\text{K}$ durchgeführt wurden, lassen sich keine Aussagen über E_d und E_a von Pd/ $\text{TiO}_2(110)$ machen.

3.2.2 Metalle auf Strontiumtitanat

Für Metall/ SrTiO_3 -Systeme existieren nur wenige ausführliche Wachstumsstudien, die im folgenden zusammengefaßt sind.

Ti, Y und Ba auf $\text{SrTiO}_3(001)$:

Hill und Mitarbeiter [Hill1989] haben verschiedene Metalle aus der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche mittels Photoelektronenspektroskopie und Sputter-Tiefenprofilanalyse untersucht. Für die Wachstumsexperimente verwendeten sie eine mit Ar^+ -Ionen gesputterte und bei 900°C ausgeheilte Oberfläche. Die Oberfläche zeigte im LEED ein (1×1) -Beugungsbild, war also unrekonstruiert. Die Ti2p-Linie zeigt für die präparierte Oberfläche eine deutliche Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien.

Ti/SrTiO₃(001):

Durch XPS-Messungen fanden Hill und Mitarbeiter [Hill1989], aufgrund von charakteristischen Linienverschiebungen, daß Ti bei geringen Schichtdicken vollständig oxidiert wird. O kann bis zu hohen Schichtdicken im Film nachgewiesen werden. Die fast lineare Dämpfung der Intensitäten der Sr3d und O1s-Linie im XPS läßt auf ein Lagenwachstum für Ti schließen.

Y/SrTiO₃(001):

Auch für Y zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Y3d-Linien mit steigender Schichtdicke [Hill1989]. Die Bindungsenergien bei 0,05nm Y entsprechen den von Y-Oxid. Die Ti2p-Linien weisen erneut eine deutliche Schulter auf, welche mit steigender Y-Bedeckung ausgeprägter wird. Die Schulter wird von Ti^{3+} und Ti^{2+} -Zuständen geformt, was darauf hindeutet, daß das SrTiO_3 O an den Y-Film verliert. Erneut wurde durch den linearen Abfall der normierten Substratintensitäten auf ein Lagenwachstum geschlossen.

Ba/SrTiO₃(001):

Ba reagiert genauso wie Y und Ti an der Grenzfläche [Hill1989]. Dies wird erneut deutlich durch die Bindungsenergieverschiebung der Ba3d-Linie. Auch hier zeigen

sich durch reduziertes Ti hervorgerufene Schultern an den niederenergetischen Flanken der Ti2p-Linien. Deshalb kann ebenfalls ein Lagenwachstum angenommen werden.

Diskussion:

Hill und Mitarbeiter [Hill1989] haben eine ausführliche XPS-Untersuchung der Reaktionen von verschiedenen Metallen auf SrTiO₃(001) durchgeführt, wobei nicht klar ist, bei welcher Temperatur sie die Schichten abschieden. Zur Struktur und der Morphologie der Filme wurden keine Aussagen getroffen, genausowenig wurde auf mögliche Epitaxiebeziehungen eingegangen.

Cu auf SrTiO₃(001):

Hill [Hill1989] untersuchte neben den reaktiven Metallen Ti, Y und Ba auch das Wachstum von Cu/SrTiO₃(001) mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie. Dabei zeigen sich im Gegensatz zu Ti, Y und Ba keine Energieverschiebungen und auch sonst keine Anzeichen auf die Bildung von Cu-O-Verbindungen. Der Wachstumsmodus ist nicht angegeben und aus der Veränderung der normierten Intensitätsverhältnisse wurde nur geschlossen, daß Cu vermutlich nicht im Lagenwachstum wächst.

Conard und Mitautoren [Conard1996] untersuchten Cu/SrTiO₃(001) auf reduzierten und stöchiometrischen Substraten mit Photoelektronenspektroskopie, LEED und Energieverlustspektroskopie. Die Experimente wurden auf im UHV bei T = 1000 K geheizten Proben durchgeführt, bei denen ein Teil durch erneutes Glühen in atomarem Sauerstoff reoxidiert wurde. Beide Probensorten besaßen TiO₂-terminierte Oberflächen. Durch den Verlauf der normalisierten Intensitäten der Ti, O, Sr sowie der Cu-Linien über der Schichtdicke und der Hilfe eines theoretischen Modells ließ sich der Wachstumsmodus als Stranski-Krastanov-ähnlich bestimmen.

Conard findet außerdem eine starke Bindung zwischen SrTiO₃ und Cu, die sich als Verschiebung im Augerparameter ausdrückt und der für die Bildung von Cu₂O spricht.

Andersen und Møller [Andersen1990] haben ebenfalls eine Studie veröffentlicht, in der sie Cu/SrTiO₃(001) mit AES, UPS, EELS und HREELS untersuchten. Sie präparierten die Oberflächen wurde durch Sputter/Heiz-Zyklen. Das Cu wurde bei Raumtemperatur aufgebracht und ein Volmer-Weber-Wachstum gefunden. Aufgrund fehlender Bandverbiegungen konnte auf eine schwache Bindung zwischen Cu und

Substrat geschlossen werden. Der Film besaß keine feste Orientierungsbeziehung zu dem Substrat.

Diskussion:

Die drei Arbeitsgruppen verwenden die selben Untersuchungsmethoden zur Bindung von Cu auf $\text{SrTiO}_3(001)$. In den Veröffentlichungen sind die gemessenen XPS-Spektren nicht angegeben, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. Die Aussagen zum Stranski-Krastanov-ähnlichen Wachstumsmodus von Conard [Conard1996] werden nicht durch begleitende Untersuchungen, wie SEM, AFM oder TEM gestützt, es fehlen Angaben zur Orientierungsbeziehungen zwischen Film und Substrat. Dagegen finden Andersen und Møller [Andersen1990] Volmer-Weber Wachstum. Auch hier wird keine Orientierungsbeziehung angegeben.

Pt auf $\text{SrTiO}_3(001)$:

Chung und Wessbard [Chung1979] untersuchten Pt auf, durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen gereinigten $\text{SrTiO}_3(001)$ mit AES, LEED, ELS und UPS. Die Oberfläche war (1x1)-unrekonstruiert. Die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche zeigte bei Temperaturen oberhalb von 240°C einen deutlichen Abfall im AES-Intensitätsverhältnis $I_{\text{Sr}}/I_{\text{Ti}}$, der durch eine mögliche Verarmung der Oberfläche an Sr verursacht sein kann. Auf die präparierte Oberfläche wurde bei Raumtemperatur Pt aufgebracht. Während des Abscheidens konnten AES-Messungen durchgeführt werden, die zeigen, daß ein Ladungstransfer von Ti im SrTiO_3 zum Pt-Film stattfindet. Außerdem zeigt sich eine Ordnung der Pt-Atome auf der Oberfläche.

Polli und Mitautoren [Polli2000] untersuchten das Wachstum von Pt auf wohldefinierten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen beider Terminierungen. Sie präparierten die TiO_2 -terminierte Oberfläche durch einen Präparationsschritt, wie bei Kawasaki [Kawasaki1994] beschrieben. Auf der TiO_2 -terminierten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche schieden die Autoren 0,5 ML und 2 ML SrO ab. Das SrO wächst dabei epitaktisch auf. Auf die beiden SrO-Schichten und einen TiO_2 -terminierten Kristall wurde Pt aufgebracht. Pt wächst auf allen drei Oberflächen inselförmig. Die Pt-Insel auf der TiO_2 -terminierten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche weisen eine Würfel auf Würfel Orientierung auf. Der Großteil der Inseln auf dem mit 2 ML SrO-terminierten SrTiO_3 -Kristall hatte eine (111)-Orientierung. Dies führten Polli und Mitautoren auf die größere Grenzflächenenergie für die 2 ML-SrO- $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche zurück.

Diskussion:

Zu Pt/SrTiO₃(001) liegen zwei völlig unterschiedliche Untersuchungen vor. Während Chung und Mitautoren [Cung1979] sich ausschließlich auf elektronenspektroskopische Untersuchungsmethoden stützen, wird von Polli und Mitautoren [Polli2000] die Morphologie der Schicht direkt untersucht. Zu der Keimbildung des Pt kann bei Polli mit den verwendeten Methoden keine Aussage getroffen werden. So ist es nicht möglich die Ergebnisse mit denen von Chung zu vergleichen, die eine partielle Ordnung der Pt-Atome nachweisen konnten.

Al/SrTiO₃(001):

Stanzick [Stanzick1998] hat das Wachstum von Al/SrTiO₃(001) untersucht. Dabei konnte auf SrTiO₃(001)-Oberflächen, welche durch chemisches Ätzen [Kawasaki1994] und Auslagern in einer O₂-Atmosphäre präpariert wurden, ein Inselwachstum beobachtet werden. Die Orientierung des Al zum Substrat ist eine Kombination aus {111}-Fasertextur und Würfel auf Würfel Orientierung. Der Autor führt die Unterschiede im Wachstumsverhalten auf die Variation der Stufenhöhe der SrTiO₃(001)-Substrate zurück.

Diskussion:

Auch Stanzick geht nur auf die Morphologie der bereits fertig gedampften Filme ein, ohne Aussagen über mögliche Keimbildungsprozesse zu machen. Die Orientierung der Inseln wird durch die unterschiedliche Stufenhöhe der untersuchten Proben erklärt. Es fehlt eine direkte Untersuchung der Keimbildung um die Anfangszustände des Filmwachstums zu erklären.

4. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die zur Herstellung und Charakterisierung der Metallfilme eingesetzt wurden. Zuerst wird auf die Molekularstrahlepitaxie (Englisch: Molecular Beam Epitaxy, MBE) eingegangen, mit der die Metallfilme hergestellt wurden. Dann folgt eine Beschreibung der *in-situ*-Untersuchungsmethoden, der Rastersondenmikroskopie und der Elektronenspektroskopie und Elektronenbeugung. In Anschluß werden die Untersuchungsmethoden die außerhalb der Molekularstrahlepitaxieanlage durchgeführt wurden erklärt.

4.1 Molekularstrahlepitaxie

In der vorliegenden Arbeit wurden die Pd/SrTiO₃(001)-Proben ausschließlich mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Das Prinzip von MBE beruht auf dem thermischen Verdampfen von Materialien, um sie auf einer Substratoberfläche abzuscheiden. Die Verdampfung geschieht unter Vakuum, der typische Basisdruck liegt bei $5 \cdot 10^{-9}$ Pa. Dieser Druck erlaubt es, wohl präparierte Oberflächen mehrere Stunden bzw. Tage aufzubewahren und zu untersuchen, ohne daß sie erneut kontaminieren¹, d.h. von Adsorbaten belegt werden. Elektronenstrahlen, die für viele *in-situ*-Untersuchungen verwendet werden, besitzen bei diesen Drücken freie Weglängen, die im km-Bereich liegen. Die selben freien Weglängen gelten für Molekülstrahlen die in den Verdampfern erzeugt werden, d.h. die Atome wechselwirken nur mit dem Substrat bzw. der Kammerwand.

Das Verdampfen der Metalle erfolgt aus Effusionszellen und Elektronenstrahlverdampfer. Effusionszellen, auch Knudsenzellen genannt, bestehen im wesentlichen aus einem Tiegel, um den ein stromdurchflossener Draht gewickelt ist. Der Tiegel wird durch die Wärmestrahlung aufgeheizt. Mit dieser Anordnung lassen sich Temperaturen von etwa 1500°C erreichen. Das zu verdampfende Material muß bei dieser Temperatur einen hinreichenden Dampfdruck aufweisen. Die wesentlichen Vorteile von Effusionszellen, im Vergleich zu Elektronenstrahlverdampfern, sind die gute Regelbarkeit und Konstanz der Aufdampftrate.

¹ Als Faustregel gilt für einen Restgasdruck von 1×10^{-4} Pa und einem Haftfaktor von $\alpha = 1$, daß pro Sekunde eine Monolage adsorbiert wird. Für die meisten Restgase (H₂, O₂, N₂) ist der Haftfaktor deutlich geringer.

Bei Elektronenstrahlverdampfern erzeugt man aus einem stromdurchflossenen Draht ein Elektronenstrahl, der mittels einer Hochspannung und einem Magnetfeld auf das zu verdampfende Material fokussiert wird. Dabei schmilzt das in einem wassergekühlten Tiegel liegende Material durch den Elektronenbeschuss lokal auf. Durch einen Elektronenstrahlverdampfer lassen sich Materialien verdampfen, deren Dampfdruck bei den in Effusionszellen erreichten Temperaturen zu niedrig ist. Allerdings ist die Aufdampftrate aufgrund von Überschlügen und Instabilitäten im Elektronenstrahl für Keimbildungsuntersuchungen zu instabil. Für diese Art von Experimenten müssen Effusionszellen verwendet werden.

Die Herstellung und die Charakterisierung von Pd auf SrTiO₃(001) erfolgte in einer MBE-Anlage², die aus drei Kammern aufgebaut ist. Sie besteht aus einer Aufdampfkammer mit den verschiedenen Verdampfern, einer Analytikammer mit verschiedenen oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden und einem verbindenden Probentransfersystem, in dem sich eine kleine Präparationskammer befindet. Eine Schleuse erlaubt es, Proben in das Transfersystem einzubringen, ohne das Ultrahochvakuum in der Anlage zu brechen.

In der Analysekammer stehen zwei Arten der Oberflächenanalyse zur Verfügung. Zum einen besteht die Möglichkeit mittels Elektronenspektroskopie Aussagen über den chemischen Zustand der Metallfilme und der Substratoberfläche zu gewinnen. Zum anderen kann man mittels eines Rastersondenmikroskops die Topographie der Probe direkt beobachten. Unter Einsatz eines CMA-Elektronenspektrometers³ (englisch: Cylindrical Mirror Analyser) lassen sich die aus der Probe ausgelösten Augerelektronen oder Photoelektronen energiedispersiv erfassen. Für Augerelektronenspektroskopie wurde eine Elektronenkanone verwendet, welche in der Achse des Spektrometers eingebaut ist. Röntgeninduzierte Photoelektronen können durch eine Röntgenröhre⁴ aus der zu untersuchenden Probe ausgelöst werden. Auch hier erfolgt der Nachweis der Elektronen energiedispersiv durch das CMA-Spektrometer. Die Elektronenspektren lassen sich mit Hilfe eines Computers aus der Meßelektronik auslesen und digital speichern. Oberflächentopographien lassen sich durch das Rastersondenmikroskop untersuchen. Es wird ein kombiniertes Rasterkraft/Rastertunnelmikroskop⁵ verwendet, das Proben bis zu einer maximalen Größe von 10,0 x 10,0 x 0,5 mm³ aufnehmen kann. Der Rastersondenprobenhalter kann durch einen

² DCA Instruments, Metal MBE 600

³ Perkin-Elmer, Model 15-255G

⁴ Perkin-Elmer, Model 04-458 Dual Anode Mg/Al

⁵ Omicron, UHV AFM/STM

speziellen Adapterhalter im normalen MBE-Probentransfersystem bewegt werden. In der Aufdampfkammer sind die Effusionszellen⁶ und die Elektronenstrahlverdampfer⁷ eingebaut. Die Proben können bei erhöhten Substrattemperaturen beschichtet werden. Mit einem Heizer lassen sich Temperaturen von $T_{\text{Sub}} = 1000^\circ\text{C}$ erreichen. Im Anhang 3 sind Eichkurven für die am Thermoelement des Heizers gemessenen und die an der Probenoberfläche herrschenden Temperaturen aufgetragen. Vor dem Manipulator ist eine Blende (englisch: Shutter) angebracht um den Teilchenstrahl der Effusionszellen bzw., der Elektronenstrahlverdampfer zu unterbrechen. Die Probe läßt sich in alle drei Raumrichtungen verschieben und rotieren. In der Aufdampfkammer sind als in-situ-Analysemethoden ein RHEED-System⁸ (englisch: Reflection High Energy Electron Diffraction) und ein Massenspektrometer⁹ installiert. Durch das Massenspektrometer läßt sich das in der Kammer vorhandene Restgas auf unterschiedliche Elemente analysieren. Das Beugungsbild des RHEED wird über einen Leuchtbildschirm und eine CCD-Kamera in einen Rechner ausgelesen. Aus der Struktur des Beugungsbilds lassen sich Aussagen über den Wachstumsmodus und mögliche Epitaxiebeziehungen treffen. Für das Abscheiden von Oxiden kann Sauerstoff bis zu einem Partialdruck von $1 \cdot 10^3$ Pa kontrolliert in die Kammer eingelassen werden. Die Dicken der Metall-Schichten werden mit einem Schwingquarz bestimmt.

Im Transfersystem ist eine Präparationskammer untergebracht, dort lassen sich Proben mittels Ar-Ionenbeschuß aus einer Kaufmannquelle reinigen und mit einem Substrateizer bis 1400°C auslagern.

In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt.

4.2 Rastersondenmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie (englisch: Scanning Probe Microscopy, SPM) basiert auf einem einfachen Prinzip: eine feine Spitze wird in unmittelbaren Kontakt zu einer Oberfläche gebracht. Durch die geringe Distanz gibt es eine Wechselwirkung der Spitze und der Oberfläche. Diese Wechselwirkung und die Reaktion der Spitze wer-

6 DCA Instruments und Eberl MBE Komponenten

7 Caburn MDC, evap 4000

8 Staib, RHEED EK-35-R

9 Spectra, Vacscan

den von einem Meßrechner aufgezeichnet während die Spitze eine vorgegebene Fläche zeilenweise abrastert. Im allgemeinen wird eine konstante Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche eingestellt und die Reaktion der Spitze auf Topographieänderungen in einem Meßrechner gespeichert.

Die gebräuchlichsten Rastersondenmikroskope sind die Rastertunnelmikroskope (englisch: Scanning Tunneling Microscope, STM) und die Rasterkraftmikroskope (englisch: Atomic Force Microscope, AFM). Bei Rastertunnelmikroskopen beruht die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe auf dem Tunneleffekt, bei Rasterkraftmikroskopen auf der Van der Waals Wechselwirkung.

Die folgenden Darstellungen der Rastertunnelmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie sind [Wiesendanger1994] und [Stroscio1993] entnommen. Die quantenmechanische Betrachtung des Tunneleffekts findet sich z.B. in [Messiah1991].

4.2.1 Rastertunnelmikroskopie

4.2.1.1 Prinzip des Tunneleffekts

In der klassischen Physik kann ein Teilchen nur dann eine Barriere überwinden, wenn die Energie des Teilchens E größer ist als die zu überwindende Potentialbarriere V_B . Ist die Energie geringer, so wird das Teilchen reflektiert (Abbildung 4.1a). Beschreibt man das Teilchen, wie in der Quantenmechanik üblich, durch eine Wellenfunktion $\Psi(\underline{r},t)$, welche der Schrödinger-Gleichung genügt, so läßt sich die Wellenfunktion $\Psi(\underline{r},t)$ auch in der Barriere als Lösung der Schrödinger-Gleichung angeben:

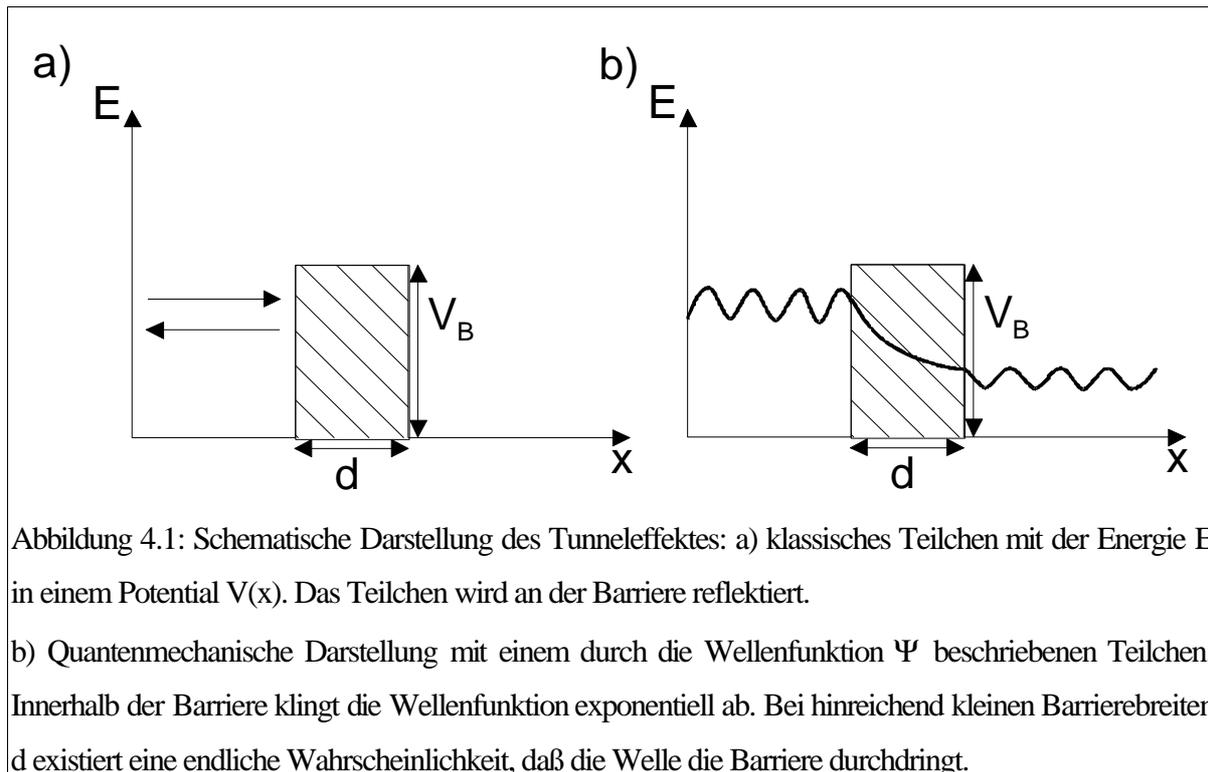
$$\Psi(x) = \Psi(0) \exp(-\kappa x) \quad (4.1)$$

Diese Gleichung läßt sich als eine Dämpfung der Wellenfunktion in dem Bereich innerhalb der Barriere, in einem Bereich welcher klassisch verboten ist, verstehen. Das quantenmechanische Bild ist in Abbildung 4.1b verdeutlicht. Die Dämpfung wird durch den Exponenten κ , die Abklingkonstante beschrieben:

$$\kappa^2 = 2m \frac{V_B - E}{\hbar^2} \quad ; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (4.2)$$

E ist die Energie, m die Masse des Teilchens und V_B ist das Potential der Barriere. $V_B - E$ ist die Austrittsarbeit des Teilchens.

Im folgenden wird angenommen, daß das Teilchen ein Elektron ist.



Die Stromdichte j durch die Potentialbarriere wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$j = \frac{\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{d\Psi}{dx} - \Psi \frac{d\Psi^*}{dx} \right) = \frac{\hbar k}{m} T \quad (4.3)$$

T ist der Transmissionskoeffizient.

Bei der Annahme, daß die Barrierenbreite d nicht variiert, läßt sich T und damit der Tunnelstrom näherungsweise bestimmen [Stroscio1993]:

$$I_T \approx T \exp(-2\kappa d) \quad (4.4)$$

Die Austrittsarbeit für die meisten Materialien liegt zwischen 4 eV und 5 eV. Daraus ergibt sich eine Abklingkonstante von etwa $0,1 \text{ nm}^{-1}$, d.h. der Tunnelstrom verändert sich um eine Größenordnung, wenn die Tunnelbarriere um $0,1 \text{ nm}$ vergrößert oder verkleinert wird.

4.2.1.2 Prinzip des Rastertunnelmikroskops

Teilchen können durch eine klassisch undurchdringbare Barriere hindurch tunneln (siehe Kapitel 4.2.1.1). Auf diesem Prinzip basiert eine direkte Untersuchungsmethode von Oberflächen-Topographien. Dazu wird eine feine Metallspitze, mit einem Krümmungsradius im Bereich von 20 nm bis 40 nm , sehr nahe an eine leitende

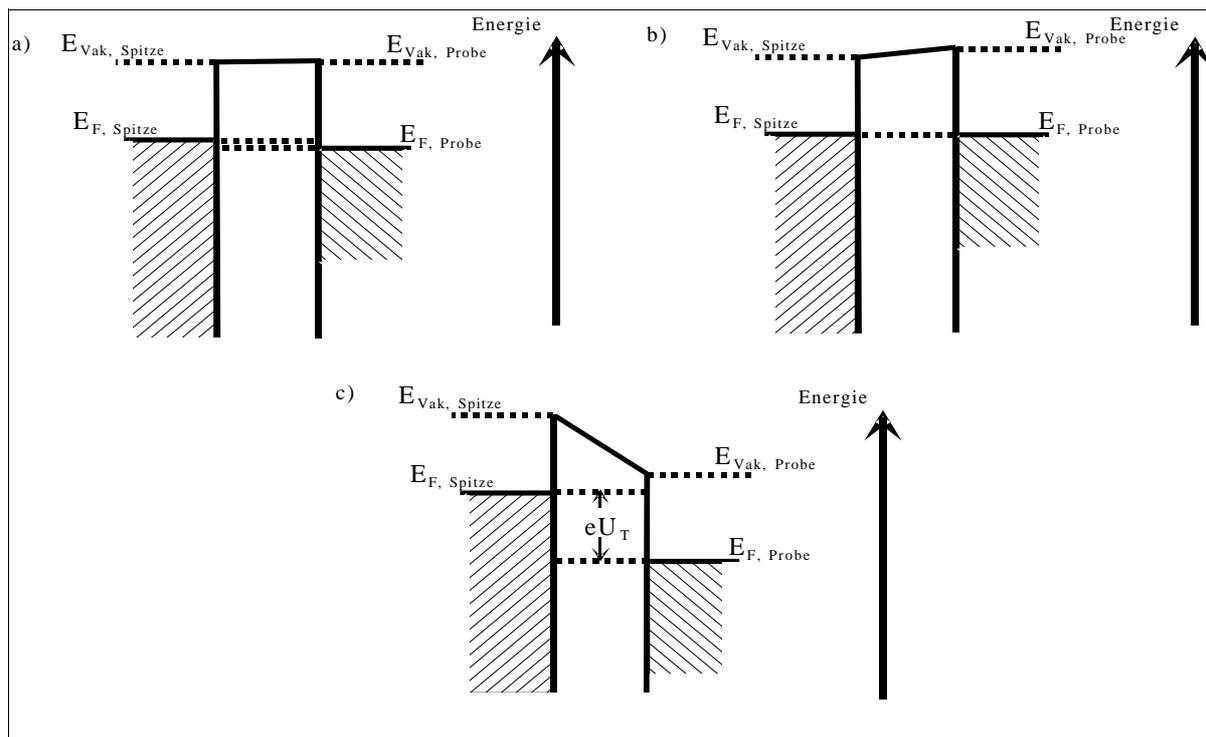


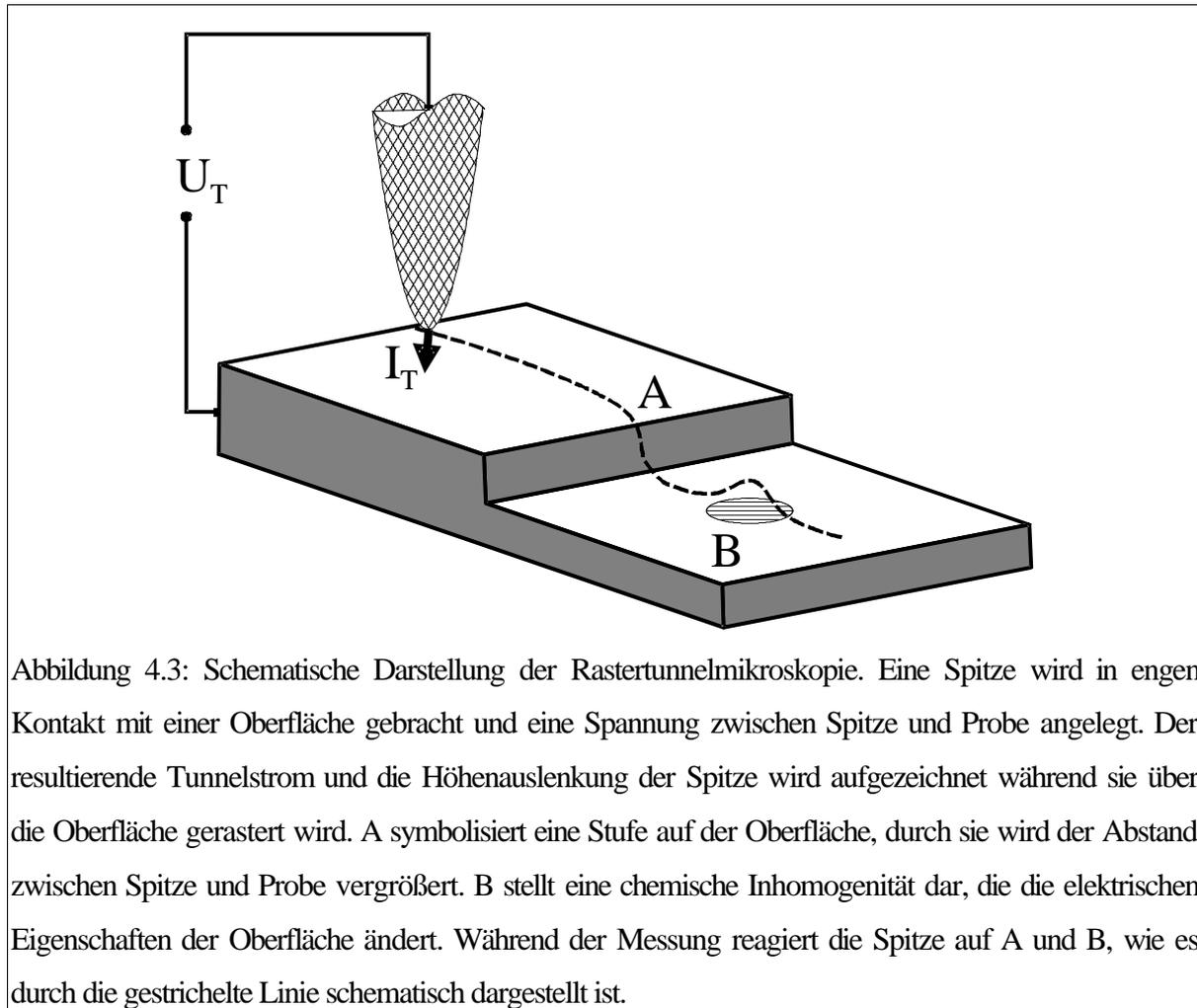
Abbildung 4.2: Prinzip der Tunnelmikroskopie. Dargestellt sind schematisch die Energieniveaus von Spitze und Probe. a) Spitze und Probe sind getrennt. b) Spitze und Probe sind elektrisch leitend verbunden. c) Eine Spannung U_{T} liegt zwischen Spitze und Probe an. E_{vac} ist die Vakuumentenergie, E_{F} die Fermienergie der Spitze bzw. der Probe.

Oberfläche gebracht und leitend mit ihr verbunden. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die elektronischen Zustände der Spitze und der Probe, 4.2a bevor sie leitend verbunden wurden, 4.2b danach. Man erkennt, daß sich nach dem elektrischen Kontakt die Fermienergie angleichen (Abb. 4.2b). Bei dieser Konfiguration werden genauso viele Elektronen von der Probe in die Spitze, wie von der Spitze in die Probe tunneln, der Nettostrom ist also Null. Um einen Strom von einer Seite in die andere zu erhalten muß, man zwischen Spitze und Probe eine Spannung anlegen (Abbildung 4.2c).

Für diese Anordnung fließt ein Strom von der Spitze zur Probe. Der resultierende Tunnelstrom läßt sich mit einer Störungsrechnung der ersten Ordnung beschreiben:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu})] M_{\mu\nu}^2 \delta(E_{\nu} - E_{\mu} - eU) \quad (4.5)$$

$f(E)$ ist die Fermifunktion, U ist die angelegte Spannung. $M_{\mu\nu}$ ist das Matrixübergangselement für den Übergang vom Zustand Ψ_{μ} in den Zustand Ψ_{ν} . E_i ist die Energie des Zustandes Ψ_i . Für geringe Temperaturen kann die Fermifunktion durch eine Stufenfunktion ersetzt werden, damit wird einer der beiden Terme in der geschweiften Klammer Null. Für kleine Spannungen vereinfacht sich der Ausdruck weiter:

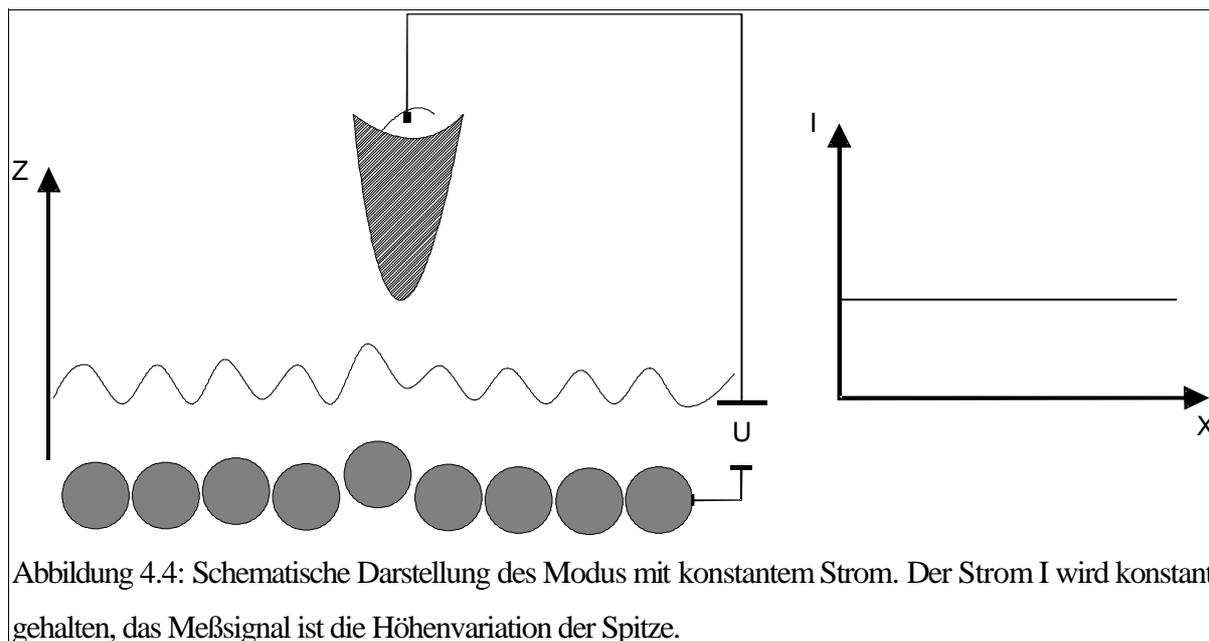


$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu, \nu} M_{\mu\nu}^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (4.6)$$

Dieser Ausdruck besagt, daß der Tunnelstrom von der Größe des Tunnel-Matrixübergangselements und der Faltung der elektronischen Strukturen der Spitze (ν) und der Probe (μ) abhängt.

Auf eine weitergehende theoretische Beschreibung soll hier verzichtet werden, sie findet sich in der Fachliteratur [Messiah1992], [Stroscio1993] und [Wiesendanger1994].

Aus den Gleichungen (4.4) und (4.6) läßt sich das Prinzip des Rastertunnelmikroskops verstehen. Aufgrund des exponentiellen Abstandsgesetzes in Gleichung (4.4) wird nur der Teil der Spitze, welcher den geringsten Abstand zur Oberfläche besitzt, den größten Strombeitrag liefern. Im Idealfall ist dies ein einzelnes Atom. Das resultierende STM-Bild wird aufgrund Gleichung (4.6) eine Faltung der Oberflächenzustände mit den Spitzenzuständen wiedergeben. Dadurch können chemische Veränderungen auf der Oberfläche Kontrastunterschiede im Bild erzeugen, auch wenn an

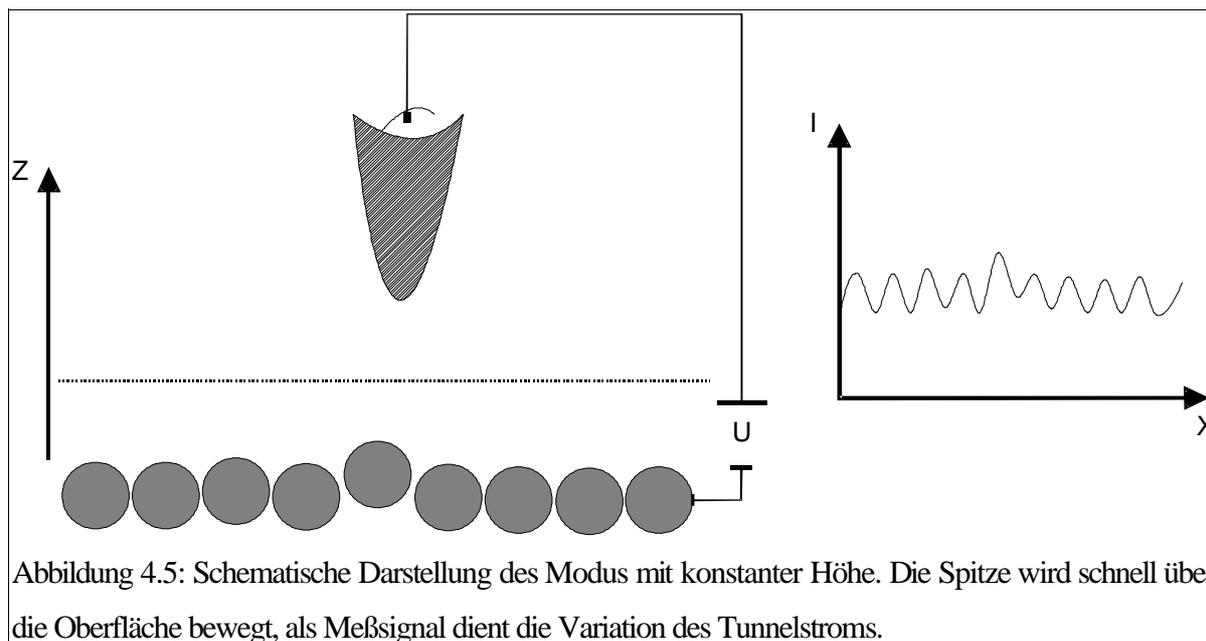


dieser Stelle kein Höhenunterschied vorhanden sein sollte.

Im realen Mikroskop wird die Spitze mittels eines röhrenförmigen Piezokristalls über der Probe bewegt und gesteuert, der Abstand zwischen beiden ist typischerweise 0,5 nm bis 1 nm. Die angelegte Spannung bewegt sich im Bereich 0,1 V bis 5 V. Die Polarität der Spannung ist frei wählbar. Der resultierende Tunnelstrom liegt bei wenigen Nanoampere. Die Bewegungen der Spitze und der Tunnelstrom werden in einem Meßrechner aufgezeichnet.

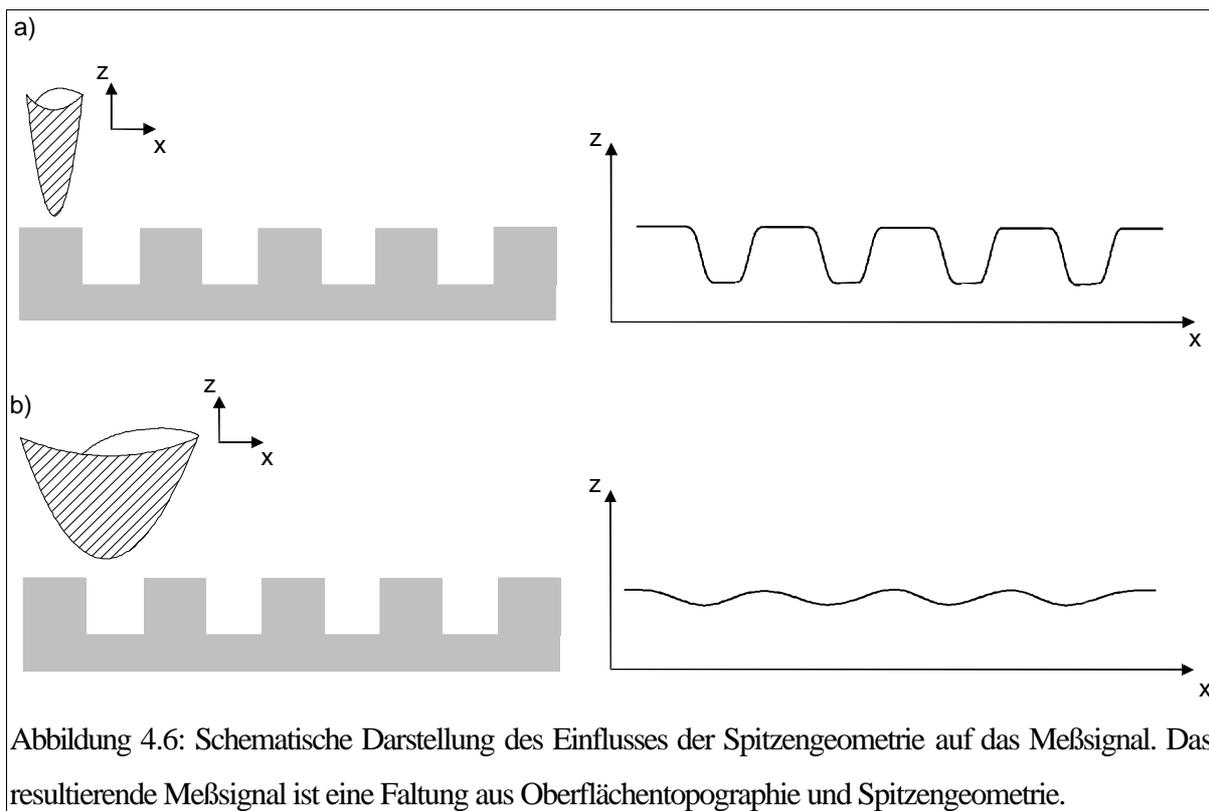
Es werden normalerweise zwei Betriebsarten der Rastertunnelmikroskopie verwendet:

Modus mit konstantem Strom: (englisch: constant current modus) In diesem Modus wird der Strom zwischen Spitze und Probe konstant gehalten, während die Spitze die Oberfläche abrastert (Abbildung 4.4). Typische Geschwindigkeiten sind 0,1 Hz bis 2 Hz. Steigt oder fällt der Strom wird die Distanz der Spitze zur Oberfläche nachgeregelt. Diese Höhenänderung wird im Meßrechner aufgezeichnet. Abbildung 4.3 zeigt schematisch die Spitze und ihre Bewegung über die Probenoberfläche. Wie bereits erwähnt, kann nicht nur das Oberflächenprofil der Probe eine Änderung des Tunnelstroms hervorrufen, sondern auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften, z.B. chemische Verunreinigungen oder Stöchiometrieänderungen. Eine Interpretation des Bildes, ist besonders bei atomaren Auflösungen aufwendig. Der konstante Strom Modus ermöglicht der Spitze im allgemeinen auf alle Hindernisse zu reagieren bzw. sie zu messen ohne anzustoßen. Der Nachteil ist die lange Meßzeit von mehreren Minuten zur Aufzeichnung eines Bildes.



Modus mit konstanter Höhe: (englisch: constant height modus) In diesem Modus wird die Spitze schnell über die Oberfläche bewegt (mit 5 Hz bis 20 Hz) (Abbildung 4.5). Es wird nicht die Höhennachregelung gespeichert, sondern die Änderung des Tunnelstroms über dem Ort. Die Spitze kann jedoch nur auf langreichweitige Oberflächenkorruptionen reagieren. Der atomare, kurzwellige Anteil der Oberflächenänderungen geht nicht in die Nachregelung ein. Vorteile dieses Modus sind die kurzen Meßzeiten, wodurch die thermische Drift und sonstige zeitabhängige Einflüsse minimiert werden. Der Nachteil ist, daß dieser Modus nur für sehr flache Oberflächen nutzbar ist, da die Spitze nicht schnell genug auf starke Oberflächenprofiländerungen reagieren kann.

Nicht nur die elektronischen Eigenschaften der Spitze haben einen Einfluß auf die Bildgebung, auch die geometrische Struktur der Spitze kann starke Einflüsse auf ein Experiment nehmen. In Abbildung 4.6a rastert eine feine Spitze die Oberflächenstruktur ab. In Abbildung 4.6b wird dieselbe Oberflächenstruktur von einer Spitze mit einer anderen Geometrie vermessen. Im jeweils daneben aufgezeichneten Meßsignal erkennt man deutlich den Einfluß der Spitzengeometrie wieder. Das Bild, das in einem Rastertunnelmikroskop gewonnen wird, ist also immer eine Faltung aus der Spitzengeometrie und dem Oberflächenprofil. Eine ideale Spitze ist somit nicht nur am Ende monoatomar, sondern muß auch hinreichend schnell auf dieses eine Atom abfallen, damit die Spitze sehr scharf ist und der Anteil der Spitzenform in der Faltung möglichst gering ist. Dies ist in der Realität schwer erreichbar. Reale Spitzen



sind im allgemeinen nicht Einfachspitzen sondern Mehrfachspitzen (Abbildung 4.7). Bei hinreichend glatten Proben wird dies keinen merklichen Einfluß auf die Bildgebung haben, da ,wie oben gezeigt, das Atom mit der geringsten Distanz zu Oberfläche den maßgeblichen Anteil am Tunnelstrom hat. Werden jedoch Stufen oder größere Inseln mikroskopiert, so kann eine der versetzten Spitzen ebenfalls Beiträge zum Tunnelstrom verursachen.

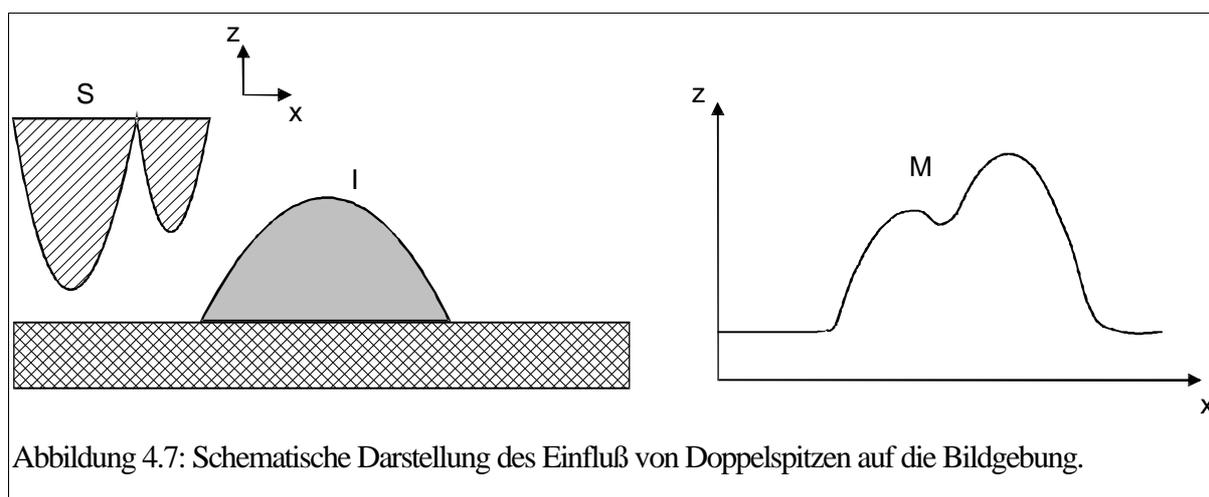


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Einfluß von Doppelspitzen auf die Bildgebung.

4.2.2 Rasterkraftmikroskop

4.2.2.1 Prinzip der Van der Waals Wechselwirkung

Rastertunnelmikroskopie kann nur bei leitenden Proben eingesetzt werden. Sollen nicht leitende Materialien, z.B. Keramiken untersucht werden, muß man auf dotierte Proben zurückgreifen, oder eine andere Rastersondenmikroskopie kommt zur Anwendung. Die maßgebliche Wechselwirkung bei dieser Rastersondenmikroskopie ist die Van der Waals Wechselwirkung, welche in drei unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen gegliedert werden kann. Zum einen in einen orientierungsabhängigen Teil, der auftritt, wenn polare Moleküle mit einem permanenten Multipolmoment in nahen Kontakt kommen. Dann werden polare Moleküle in neutralen Molekülen eine Polarität induzieren.

Auch nichtpolare Moleküle besitzen auf Grund von Fluktuationen in der Elektronenhülle für sehr kurze Zeiten Dipol- oder Multipolmomente. Über diese kurzzeitig auftretenden Momente können auch nichtpolare Moleküle miteinander wechselwirken. Im allgemeinen dominiert der letzte Effekt, der auch Dispersions-Effekt genannt wird.

Die Kraft (F) - Abstandsabhängigkeit (d) wird durch folgendes Gesetz beschrieben:

$$F(d) \propto \frac{1}{d^7} . \quad (4.7)$$

Für Abstände, welche größer als mehrere Nanometer sind, muß ein relativistischer Beitrag eingerechnet werden, der die Kräfte schneller abklingen läßt, da mit retardierten Potentialen gerechnet werden muß:

$$F^{\text{ret}}(d) \propto \frac{1}{d^8} . \quad (4.8)$$

4.2.2.2 Prinzip des Rasterkraftmikroskops

Die Van der Waals Wechselwirkung läßt sich ausnützen um die Topographie einer Oberfläche zu bestimmen. Dafür wird auf einem feinen Biegebalken, Cantilever genannt, eine Spitze angebracht. Wird diese Spitze in engen Kontakt zur Probenoberfläche gebracht, so wird sich der Cantilever auf Grund der Van der Waals Wechselwirkung verbiegen. Die Stärke der Verbiegung ist proportional zur Stärke der auf die Spitze wirkenden Kraft:

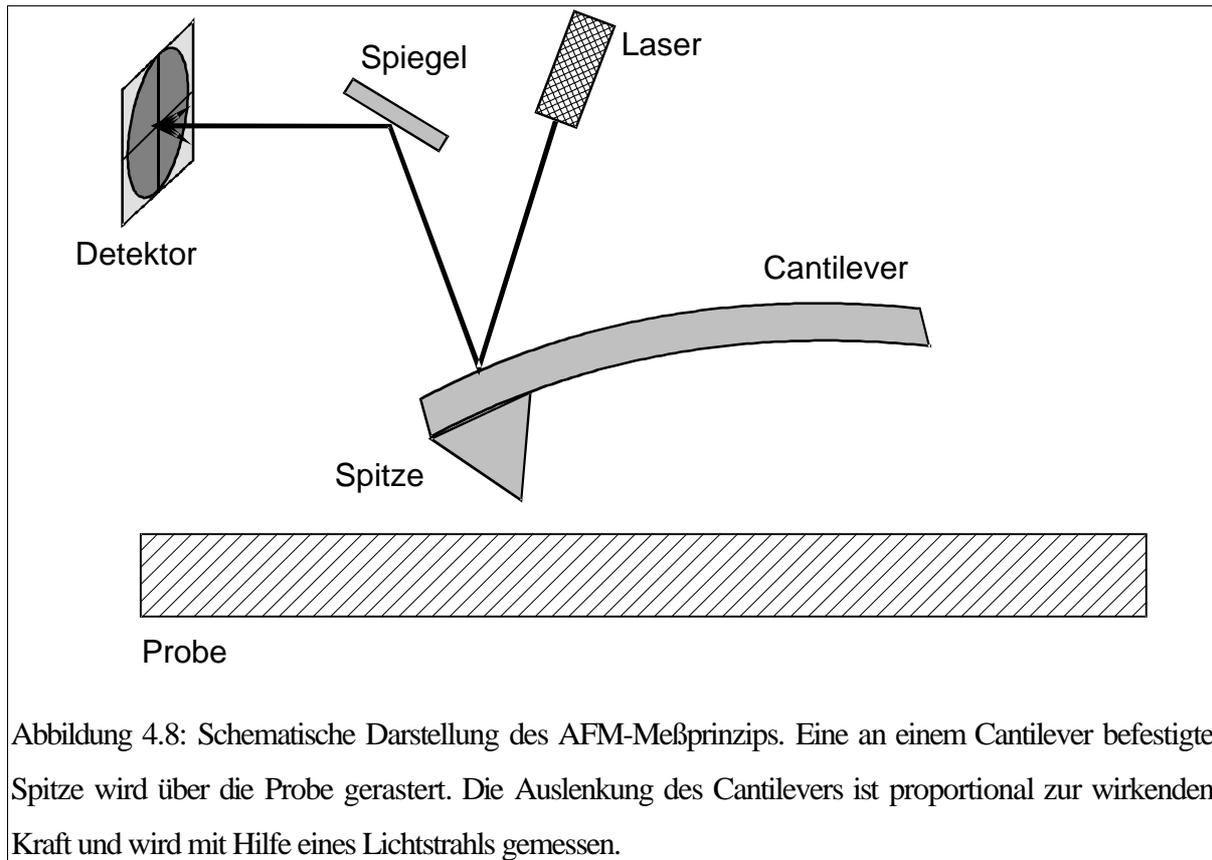


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des AFM-Meßprinzips. Eine an einem Cantilever befestigte Spitze wird über die Probe gerastert. Die Auslenkung des Cantilevers ist proportional zur wirkenden Kraft und wird mit Hilfe eines Lichtstrahls gemessen.

$$F = \frac{E}{4} \frac{wt^3}{L^3} \Delta z. \quad (4.10)$$

E ist der Young'sche Elastizitätsmodul und L , w und t die Länge, Breite und Dicke des Cantilevers. Δz ist die Auslenkung des Cantilevers. Diese Auslenkung kann mittels eines Laserstrahls gemessen werden, welcher auf der Oberseite des Cantilevers reflektiert wird (Abbildung 4.8).

Die Datenaufnahme erfolgt analog zu der im STM-Betrieb. Die Spitze bzw. der ganze Cantilever wird über die Probe gerastert, dabei wird von den Piezokristallen die Auslenkung des Cantilevers konstant gehalten. Die Veränderungen in den Steuerungsspannungen der Piezoaktuatoren wird in einem Meßrechner gespeichert. In Abbildung 4.9 ist eine Kraft-Abstandsmessung für eine $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche dargestellt. Die Kurve zeigt einen typischen Verlauf. Beim Annähern der Spitze wird die anziehende Van der Waals Wechselwirkung die Spitze ab einer Schwellendistanz plötzlich verbiegen (Punkt 1). Verringert man die Distanz weiter, wird die Kraft auf den Cantilever steigen (Punkt 2) bis ein Maximalwert erreicht ist (Punkt 3). Wird von diesem Punkt der maximalen Kraft die Distanz wieder vergrößert, so nimmt die Kraft ab. Aufgrund von Hystereseeffekten im Piezokristall liegen die beiden Kurven nicht aufeinander (Punkt 4). Wird die Distanz zwischen Spitze und Oberfläche zu groß,

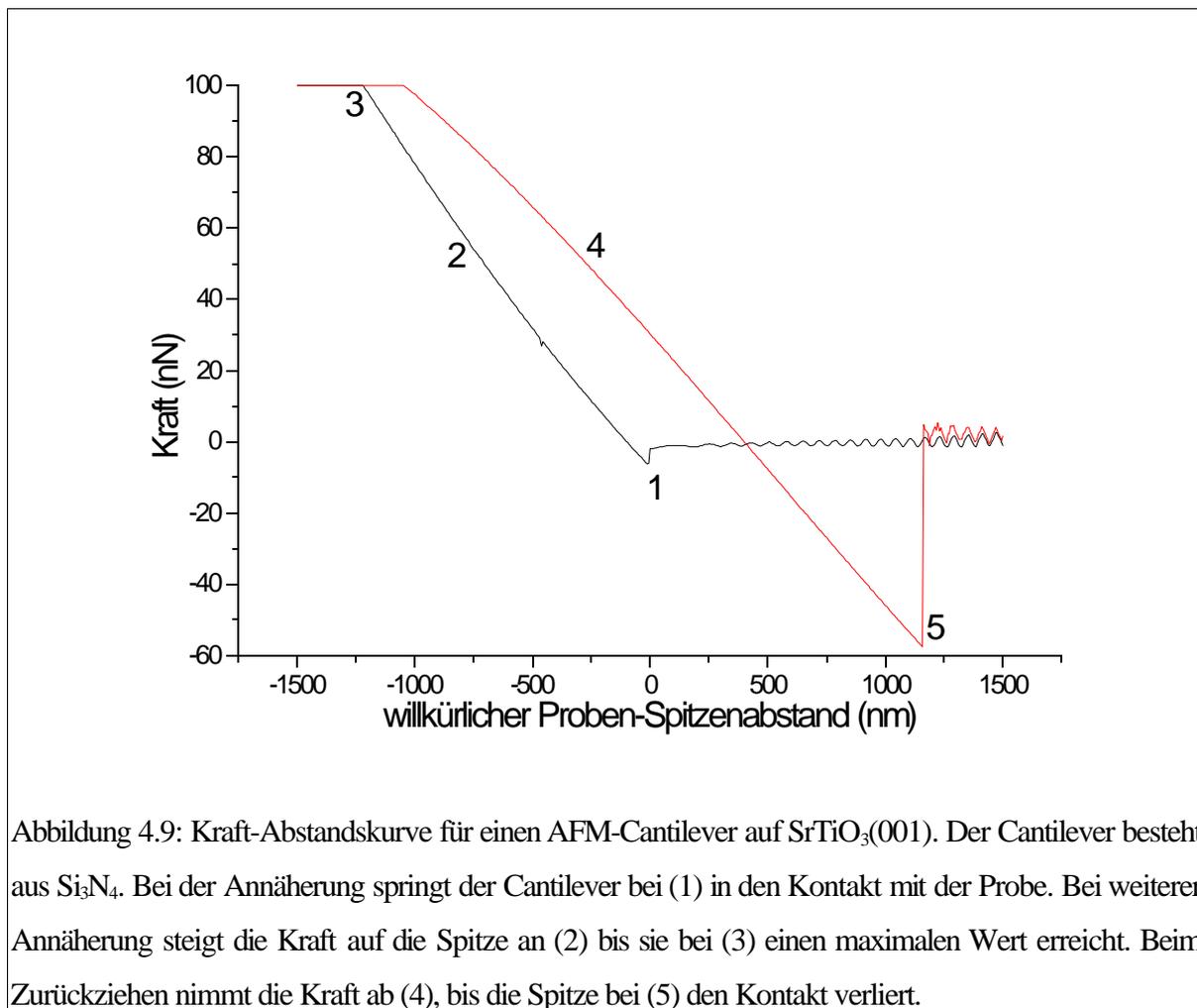


Abbildung 4.9: Kraft-Abstandskurve für einen AFM-Cantilever auf $\text{SrTiO}_3(001)$. Der Cantilever besteht aus Si_3N_4 . Bei der Annäherung springt der Cantilever bei (1) in den Kontakt mit der Probe. Bei weiterer Annäherung steigt die Kraft auf die Spitze an (2) bis sie bei (3) einen maximalen Wert erreicht. Beim Zurückziehen nimmt die Kraft ab (4), bis die Spitze bei (5) den Kontakt verliert.

verliert die Spitze den Kontakt (Punkt 5).

Auch für die Rasterkraftmikroskopie gilt, daß das resultierende Bild eine Faltung aus Spitzengeometrie und Probentopographie ist.

4.2.3 Aufbau des Rastersondenmikroskops

Das Mikroskop, das in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt. Das Mikroskop besteht aus einer Meßplattform M, welche an vier Federn F aufgehängt ist, die Schwingungsdämpfung wird durch eine Wirbelstrombremse W bewerkstelligt. Auf der Meßplattform ist ein Einschub für die Probe P und für die Spitze S vorhanden. Oberhalb des Spitzeneinschubs ist die Laserdiode L angebracht. Unter ihr sind die Spiegel, die den Lichtstrahl auf die AFM-Spitze und den Detektor lenken, montiert.

Je nach gewünschter Betriebsart können die entsprechenden Spitzen in den Spitzeneinschub eingebaut werden. Das Umschalten zwischen den Betriebsarten erfolgt durch das Meßprogramm. Für den STM-Betrieb wurden kommerziell gekaufte

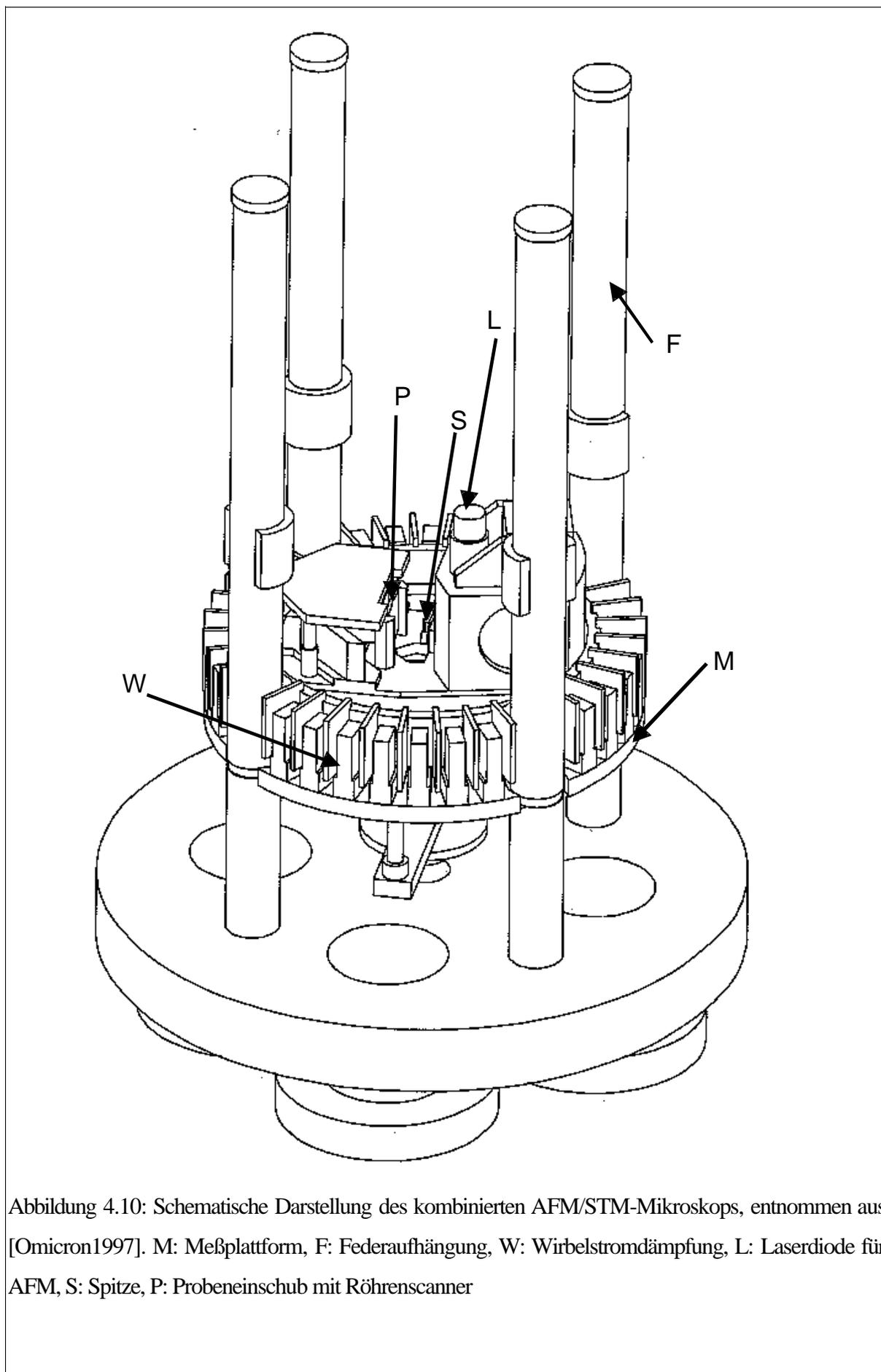


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des kombinierten AFM/STM-Mikroskops, entnommen aus [Omicron1997]. M: Meßplattform, F: Federaufhängung, W: Wirbelstromdämpfung, L: Laserdiode für AFM, S: Spitze, P: Probeneinschub mit Röhrenscanner

Metallspitzen aus einer Platin-Iridium-Legierung verwendet. Die Spitzen wurden aus einem Pt-Ir-Draht durch einschneiden und abreißen kommerziell hergestellt. Sie wurden in einen Spitzentransferhalter eingebaut, welcher im Transfersystem der MBE-Anlage bewegt werden kann.

Die AFM-Spitzen wurden ebenfalls kommerziell hergestellt und bereits vormontiert geliefert. Jeweils zwei AFM-Spitzen aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) sind auf einem Halter montiert. Die Spitzen bestehen aus Pyramiden mit einer quadratischen Grundfläche, der Winkel zwischen einer Seitenfläche und der Höhenlinie beträgt 35° .

Der Röhrenscanner R ist hinter dem Probeneinschub eingebaut. In dem in dieser Arbeit verwendeten Modell wird nicht die Spitze über die Probe bewegt, sondern die Probe an der Spitze vorbei.

Die maximale Bildgröße, die im verwendeten STM/AFM-Mikroskop untersucht werden konnte, beträgt $6 \times 6 \mu\text{m}^2$. Die maximalen untersuchbaren Höhenunterschiede liegen im Standardbetrieb bei $1,5 \mu\text{m}$.

Spitze und Probe lassen sich mit Hilfe eines Transferegreifers auswechseln. Die Proben und Spitzen können in einem Karussell aufbewahrt werden, es sind acht Positionen dafür vorhanden.

Spitzen und Proben können über das Standard MBE-Transfersystem bis zum Mikroskop geschleust werden. Die maximale Probengröße beträgt $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$.

Eine ausführliche Beschreibung des Mikroskops findet sich bei [Omicron1997].

4.3 Oberflächencharakterisierung durch Elektronen

Elektronen, die in einen Festkörper eindringen oder aus ihm austreten, erfahren elastische und inelastische Stöße. Durch inelastischen Stöße wird das Elektron Energieverluste erfahren. Die freie Weglänge, also die Distanz, die ein Elektron zurücklegt, bevor es inelastisch wechselwirkt ist eine Funktion seiner Energie [Seah1988]. Die Informationstiefe beträgt für typische Energien von 20 - 2000 eV nur etwa 1 nm. Aufgrund dieser geringen freien Weglänge sind die in diesem Unterkapitel vorgestellten Analysemethoden stark oberflächensensitiv.

4.3.1 Elektronenspektroskopie

Es ist bekannt, daß aus einem Festkörper bei Bestrahlung durch Photonen, Elektro-

nen oder Ionen Elektronen austreten. Diese Elektronen können zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und der elektronischen Zustände der Probe verwendet werden. Eine vollständige Auflistung der möglichen Elektronenspektroskopien sind in der Literatur [Seah1988] gegeben. In dieser Arbeit wurde Augerelektronenspektroskopie (englisch: Auger Electron Spectroscopy, kurz AES) und Photoelektronenspektroskopie (englisch: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, kurz XPS) benutzt. Die Prozesse von AES und XPS sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

4.3.1.1 Augerelektronenspektroskopie

Bei der Augerelektronenspektroskopie wird die Einkristalloberfläche mit Elektronen, welche eine Energie von mehreren keV, normalerweise 1 bis 5 keV besitzen, bestrahlt. Elektronen aus Rumpfniveaus werden durch diese Primärelektronen aus dem Atom ausgelöst. Ein weiteres Elektron aus einem höheren Niveau kann dieses Loch auffüllen, durch die freiwerdende Energie kann ein drittes Elektron ins Vakuum freigesetzt werden (Abb. 4.11c). Der Nachweis des Elektrons erfolgt in einem Spektrometer. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist eine Funktion der Atomniveaus, damit lassen sich aus den Spektren Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe gewinnen. Ein Teil der eingestrahelten und der angeregten Elektronen werden in inelastischen Stoßprozessen abgebremst. Die Sekundär-

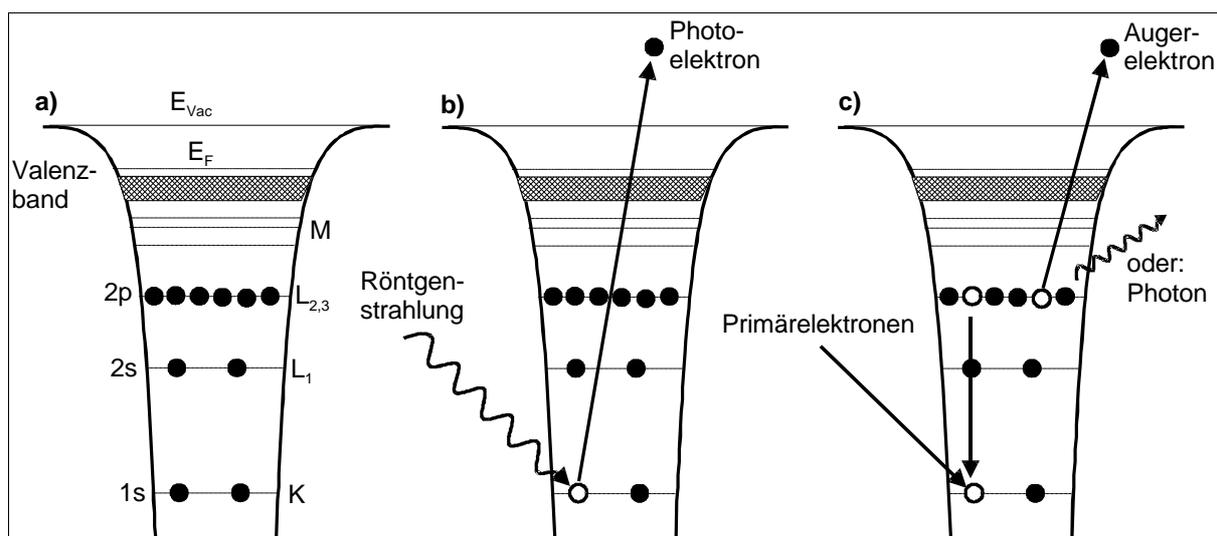


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Elektronenspektroskopien XPS und AES.

a) Grundzustand des zu untersuchenden Atoms. b) Angeregt durch Röntgenstrahlung kann ein Elektron aus dem Atom ausgelöst werden. c) Ein Primärelektron schlägt ein Elektron aus einem Rumpfniveau heraus. Aus einer höheren Schale kann ein Elektron dieses Loch auffüllen. Die Energie dieses Prozesses kann durch ein Photon oder durch ein Augerelektron abgegeben werden.

elektronen bilden den Untergrund auf dem die elementspezifischen Linien sitzen. Um schwache Linien sichtbar zu machen ist es sinnvoll, das Augerspektrum zu differenzieren.

Die Linien werden nach den Schalen benannt die am Augereffekt beteiligt sind. Den hier vorgestellten Prozeß nennt man auch Elektronen induzierter Augereffekt, da die primäre Anregung durch Elektronen statt findet. Es sind auch Augerelektronen durch Ionen bzw. Röntgenstrahlen auslösbar.

4.3.1.2 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie

Wird eine Oberfläche mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet, so treten Elektronen aus. Ist die Strahlung Röntgenlicht, so werden Elektronen aus Rumpfniveaus der Atome ausgelöst. Man spricht von röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie. Die kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen besitzt einen einfachen Zusammenhang mit der ursprüngliche Bindungsenergie:

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_{\text{Bin}} - \Phi_{\text{S}} \quad (4.11)$$

E_{Kin} ist die kinetische Energie des Elektrons, E_{Bin} die ursprüngliche Bindungsenergie, Φ_{S} die Austrittsarbeit der zu untersuchenden Oberfläche und $h\nu$ die Energie des anregenden Lichts.

Aufgrund dieses einfachen Zusammenhangs lassen sich die im gemessenen Spektrum sichtbaren Linien sofort den Atomniveaus der Probe zuweisen. Die Bezeichnung der Linien orientiert sich an der Nomenklatur für die Atomorbitale.

Die Energieniveaus in einem Atom können sich durch eine Änderung der chemischen Umgebung verschieben. Dieser „chemical shift“ läßt sich durch eine genauso große Verschiebung der kinetischen Energie messen. In Photoelektronenspektroskopie-Handbüchern sind diese Verschiebungen für verschiedene Materialien aufgelistet [Perkin1992].

Die Linienform läßt sich durch eine Faltung aus einer Lorentzkurve und einer Gausskurve, der Voigtkurve beschreiben. Der Lorentzanteil kommt von den Atomniveaus, der Gaussanteil läßt sich auf den Detektor zurückführen [Seah1988].

4.3.1.3 Quantitative Auswertung von Elektronenspektren

Neben Aussagen über die Bindungszustände aufgrund von Linienenergieverschie-

bungen können aus den Intensitäten der Linien relative Stöchiometrieverhältnisse bestimmt werden.

Für die Intensität einer speziellen Linie des Elements A gilt:

$$I_A = n_A \sigma_A I^0 \quad (4.12)$$

n_A ist die Zahl der Atome von A pro Flächeneinheit, σ_A der Sensitivitätsfaktor und I^0 die Intensität des einfallenden Strahles. In σ_A ist u.a. der Wirkungsquerschnitt für die entsprechende Anregung enthalten. Für die relativen Konzentrationen C_A von verschiedenen in der Probe enthaltenen Elementen ergibt sich folgende Gleichung [Slaughter1992]

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x / \sigma_x}{\sum I_i / \sigma_i} \quad (4.13)$$

Gleichung (4.13) ist nur für Volumenproben gültig. Für dünne Schichten auf einem Substrat muß die freie Weglänge der Elektronen noch in Betracht gezogen werden. Elektronen, die aus dem Substrat angeregt werden können durch sehr dünne Schichten gelangen und detektiert werden. Die Intensität der Substratelektronen nimmt dabei wie folgt ab:

$$I_s(d) = I_s(0) \exp\left(-\frac{Bd}{\lambda \cos \Theta}\right) \quad (4.14)$$

$\lambda(E)$ ist die freie Weglänge der Substratelektronen, Θ ist der Winkel, der zwischen der Probennormalen und dem austretenden Elektron liegt. d ist die Dicke der Schicht auf dem Substrat. Für eine weiterführende Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen [Slaughter1992].

Die Intensitäten erhält man im einfachsten Fall aus der Fläche unter der experimentell bestimmten Kurve. Probleme können beim Untergrundabzug auftreten. Für XPS wird normalerweise ein Shirley-Untergrund abgezogen [Seah1988]. Dabei wird der Tatsache Rechnung getragen, daß Elektronen mit einer niedrigeren Bindungsenergie durch inelastische Prozesse bereits zum Untergrund bei höheren Bindungsenergien beitragen. Die Intensität wird dann durch einen Fit der XPS-Linie durch eine Voigtkurve ermittelt.

Im Fall der AES wird der Untergrundabzug durch eine Differenzierung des Spektrums bewerkstelligt. Die Intensitäten der Linien sind für eine normalverteilte Linie proportional zu den relativen Peak-to-Peak-Abständen.

Die Sensitivitätsfaktoren erhält man aus Handbüchern der Photoelektronenspektroskopie, z.B. [Perkin1992], wenn nicht auf Eichproben zurückgegriffen werden kann.

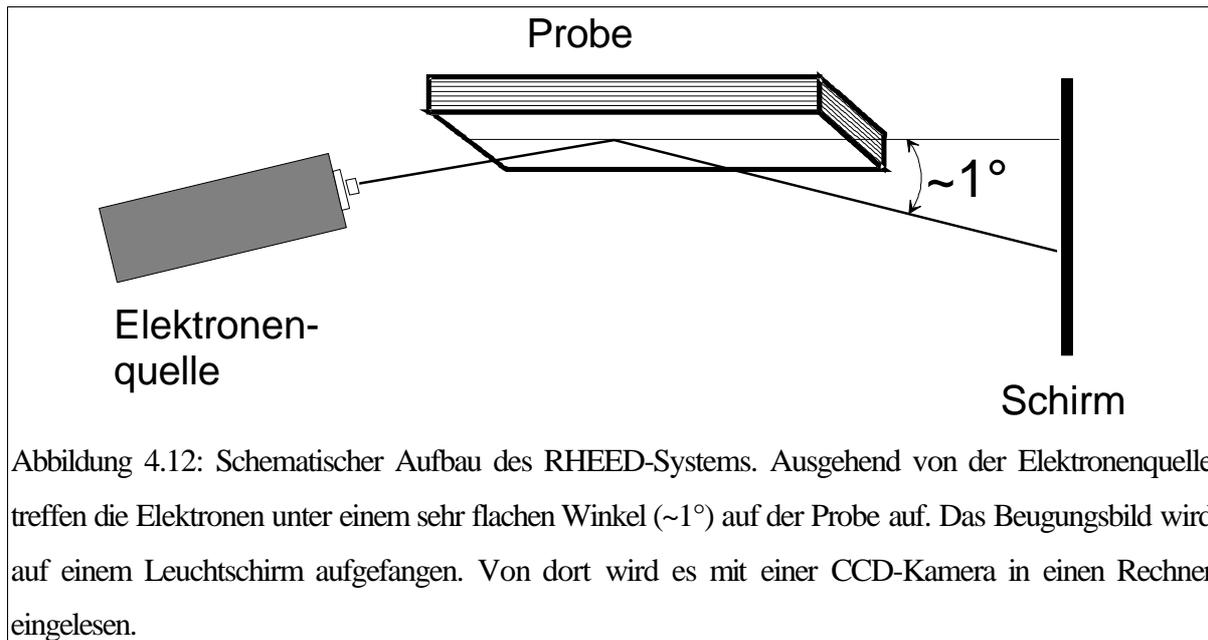


Abbildung 4.12: Schematischer Aufbau des RHEED-Systems. Ausgehend von der Elektronenquelle treffen die Elektronen unter einem sehr flachen Winkel ($\sim 1^\circ$) auf der Probe auf. Das Beugungsbild wird auf einem Leuchtschirm aufgefangen. Von dort wird es mit einer CCD-Kamera in einen Rechner eingelesen.

4.4 Beugungsmethoden

Strukturaufklärung von periodischen Anordnungen von Atomen wird oft mittels Beugung von geeigneten Wellen durchgeführt. Zu diesen Wellen gehören die Röntgenbeugung und als oberflächensensitive Methode die Beugung von Elektronen. Für beide Beugungsmethoden gelten dieselben Grundvoraussetzungen.

Die einfallenden Strahlen werden als ebene Welle betrachtet, diese Welle wird an zwei Atomen gestreut. Die Atome sind durch den Vektor \mathbf{r} getrennt. Für die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle gilt:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{g}. \quad (4.15)$$

Sie unterscheiden sich nur um einen Vektor \mathbf{g} im reziproken Raum, wenn man von den zwei Atomen auf einen Kristall verallgemeinert. Die Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen lautet:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r} \cdot \mathbf{g}. \quad (4.16)$$

Dabei ist \mathbf{r} der Ortsvektor der Atompositionen der am Streuvorgang beteiligten Atome und \mathbf{g} wieder ein Vektor im reziproken Raum. Wenn $\Phi = 2\pi n$ gilt, ergibt sich konstruktive Interferenz.

Diese Zusammenhänge lassen sich mit einer einfachen geometrischen Konstruktion, der Ewaldkonstruktion veranschaulichen. In eine Raumrichtung wird nur dann ein Beugungsreflex auftreten, wenn ein Gitterpunkt des reziproken Gitters auf einer vom ursprünglichen Wellenvektor aufgespannten Ewaldkugel liegt.

4.4.1 Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall

Bei der Beugung hochenergetischer Elektronen unter streifendem Einfall (englisch: Reflection High Energy Electron Diffraction, kurz RHEED) wird die Substratoberfläche von Elektronen mit einer typischen Energie von 30 keV bestrahlt. Die Wellenlänge der Elektronen läßt sich mit

$$\lambda = \sqrt{\frac{150,4\text{eV}}{E}} \quad (4.17)$$

angeben [Woodruff.1994], dabei wird die Energie E in eV angegeben und man erhält die Wellenlänge λ in Å.

Der Einfallswinkel zwischen Strahl und Oberfläche liegt etwa bei 1°. Für diese Geometrie werden die Elektronen nur in der Oberflächenregion gebeugt, der Kristall reduziert sich auf ein zweidimensionales Gitter. Dadurch entartet das reziproke Gitter zu periodisch angeordneten Stäben. Die Durchstoßpunkte dieser Stäbe geben die Raumrichtungen an, in die Elektronen gebeugt werden. Die Beugungspunkte liegen dann für ideale Oberflächen auf konzentrischen Kreisen [Wang1996].

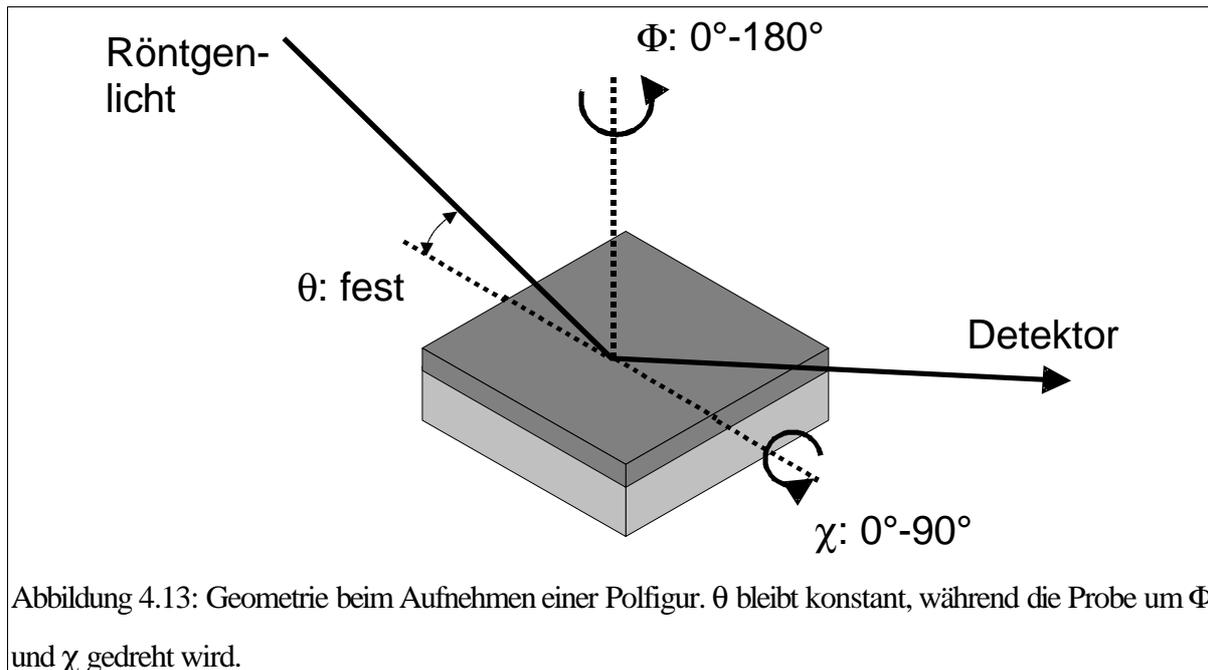
Da reale Oberflächen immer einen Fehlschnitt aufweisen, werden bei gestuften Oberflächen die Beugungspunkte in eine Richtung verzerrt sein (sog. Streaks) [Wang1996].

Aus dem Beugungsbild kann man während eines Wachstumsexperimentes sofort erste Aussagen über das Wachstumsverhalten treffen. Rauht sich die Oberfläche während des Wachstums auf, so werden die Elektronen die Rauhgkeiten durchstrahlen. Die auf Kreisen liegenden Beugungsreflexe verschwinden und statt dessen erscheinen Reflexe wie sie von einem Durchstrahlungsbeugungsbilds bekannt sind. Wenn ein Film nicht einkristallin, sondern polykristallin aufwächst, werden die einzelnen Reflexe entlang den Laueringen verschmiert.

Abbildung 4.12 zeigt schematisch die Anordnung in der MBE-Anlage. Das Beugungsbild kann am Leuchtschirm mit Hilfe einer CCD-Kamera in einen Meßrechner eingelesen werden.

4.4.2 Röntgenbeugung

Um Aussagen über die Orientierungsbeziehung von aufgedampftem Film und Substrat zu treffen, wurde Röntgenbeugung eingesetzt (englisch: X-Ray Diffraction, kurz XRD).



Aus θ - 2θ -Messungen können die Ebenen des Films parallel zur Oberfläche des Substrats bestimmt werden.

Dabei wird die Bragg-Brentano-Geometrie eingesetzt. Dabei werden Röntgenstrahlen unter einem Winkel θ auf einen Kristall eingestrahlt. Gebeugte Strahlen werden ebenfalls unter dem Winkel θ detektiert. Damit gilt für diese Anordnung die Bragg-Gleichung:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.18)$$

Wird der Winkel θ von 0° bis zu 90° variiert, erhält man für alle Kristallebenen parallel zu der Substratoberfläche Beugungslinien. Aussagen über die Orientierung der Körner eines Filmes lassen sich aus einer Texturanalyse gewinnen. Dazu werden von einer Probe Polfiguren gemessen. θ wird dabei auf einen für eine bestimmte Netzebenenschar gültigen Wert eingestellt. Die Probe wird dann unter dem Strahl in die zwei Raumrichtungen χ und Φ rotiert (Abbildung 4.13).

4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Zusätzlich wurde in dieser Arbeit, neben den bereits vorgestellten Methoden auch die Transmissionselektronenmikroskopie (englisch: Transmission Electron Microscope, kurz TEM) verwendet. Sie liefert komplementär zu den oberflächensensitiven Methoden Informationen von der Grenzfläche zwischen Film und Substrat. Mit einigem Aufwand lässt sich ein Auflösungsvermögen im atomaren Bereich erzielen. Aus-

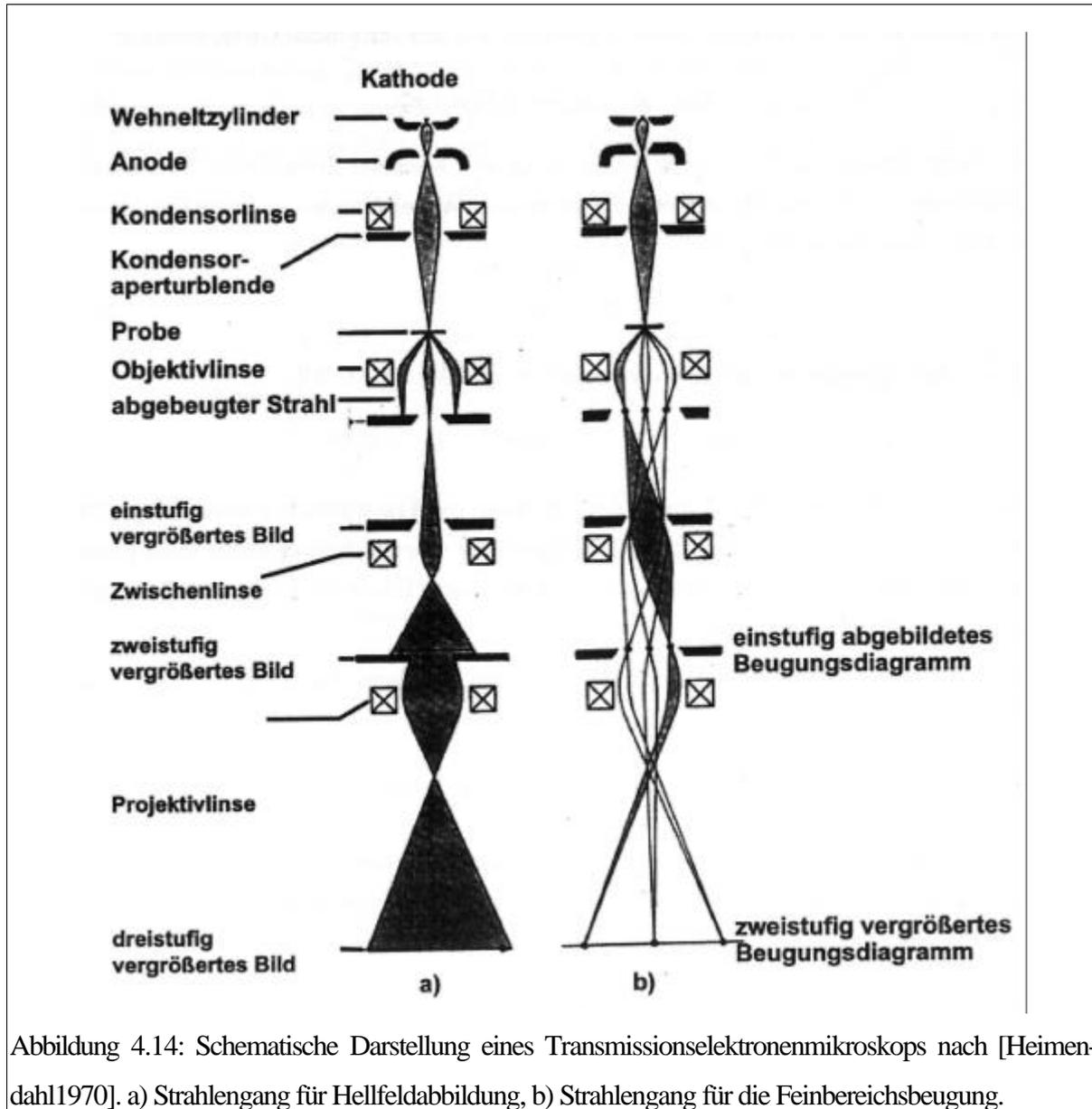


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung eines Transmissionselektronenmikroskops nach [Heimendahl1970]. a) Strahlengang für Hellfeldabbildung, b) Strahlengang für die Feinbereichsbeugung.

fürliche Darstellungen lassen sich Standard-Lehrbüchern entnehmen, z.B. [Williams1996].

TEM Abbildungen lassen sich durch zwei verschiedene Möglichkeiten erzeugen. Wird die Probe mit dem durchgehenden Strahl abgebildet, so spricht man von Hellfeldabbildung. Wird ein abgebeugter Strahl zur Bilderzeugung verwendet, wird dies als Dunkelfeldabbildung bezeichnet. Für perfekte Kristalle, die eine konstante Probendicke besitzen, wird man in der Dunkel- oder Hellfeldabbildung keinen Kontrast beobachten. Defekte, wie Korngrenzen, Versetzungen oder Stapelfehler führen jedoch zu charakteristischen Kontrasten. Die Kontrastunterschiede ergeben sich dadurch, daß unterschiedlich orientierte Kristallbereiche zu unterschiedlichen Beugungsreflexen einen Intensitätsbeitrag liefern. Mit Hilfe einer Feinbereichsbeugungsblende läßt sich in ausgewählten, lokalen Probenauschnitten die Orientie-

rungsbeziehung zwischen Substrat und Film untersuchen.

Werden mehrere Strahlen zur Bildgebung verwendet, können sie interferieren. Dadurch ergibt sich ein Phasenkontrast. Sind die einfallenden Elektronen kohärent und ist die Probe hinreichend dünn, so können Netzebenen abgebildet werden. Dazu muß die Einfallrichtung der Elektronen einer niedrig induzierten Zonenachse entsprechen.

In Abbildung 4.14 ist der Strahlengang für ein konventionelles Transmissionselektronenmikroskop zu sehen (entnommen aus [Heimendahl1970]). Zu sehen ist sowohl der Strahlengang bei der Hellfeldabbildung, als auch bei Beugungsbetrieb.

In dieser Arbeit wurden für konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie die Mikroskope der Firma JEOL (JEM 200FX und JEM 200CX) und für hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie die Mikroskope JEM 4000EX und JEM-ARM1250 verwendet.

Die Präparation der Querschnittsproben erfolgte nach der von Strecker und Mitautoren [Strecker1993] entwickelten Methode.

5. Oberflächenpräparation

Ziel der Oberflächenpräparation ist es, eine adsorbatfreie und möglichst atomar flache Oberfläche zu erhalten. Die verwendeten Substrate stammten von den Firmen Kelpin [Kelpin] und Crystal [Crystal]. Im Laufe dieser Arbeit wurden undotierte und dotierte SrTiO_3 -Kristalle verwendet. Für die meisten Aufdampfexperimente wurden undotierte Kristalle benutzt, für die STM-Untersuchungen fast ausschließlich dotierte SrTiO_3 -Kristalle, die mit 0,1 Gew.% Nb dotiert waren. Mit dieser Dotierung war die Ladungsträgerkonzentration groß genug für STM-Untersuchungen.

Vor der eigentlichen Präparation erfolgte eine Reinigung der Kristalle mit Azeton und Ethanol. Danach wurde eins der folgenden Präparationsverfahren angewandt.

Zum einen wurden Kristalle direkt nach der Reinigung mit den organischen Lösungsmitteln in das UHV-System eingebaut und unter UHV-Bedingungen für 1 h bei 950°C geheizt. Alternativ dazu wurden die SrTiO_3 -Kristalle in einer 10 molaren NH_4F -HF Lösung für 10 min abgeätzt, ins UHV-System eingeschleust und bei 850°C für 1h unter UHV-Bedingungen ausgelagert. Als dritte Präparationmethode wurden die abgeätzten Kristalle für mehrere Stunden ($t \in [0,5 \text{ h}; 48 \text{ h}]$) in einer O_2 -Atmosphäre bei einem Druck von $5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ausgelagert, ebenfalls ins UHV-System eingebracht und dort für 1h bei 850°C geheizt.

Für alle Heizschritte lag der Basisdruck des UHV-System unterhalb $5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$.

Chemische Zusammensetzung der Oberfläche:

Für alle drei Präparationsvarianten kann man eine fast adsorbatfreie Oberfläche erhalten.

Vor und nach dem Heizschritt im UHV wurden die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen mit Hilfe der Augerelektronen-Spektroskopie untersucht. Abbildung 5.1 zeigt zwei Spektren bei denen vor und nach dem Heizen Kohlenstoff und Ca nachweisbar war.

Die Augerspektren zeigen die Sr MNN Auger-Linien bei kinetischen Energien von 65 eV, 76 eV, 103 eV und 110 eV. Daneben sind die Ti LMM Linien bei 387 eV und 418 eV sowie die O KLL Linie bei 503 eV zu erkennen. Auf $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen, die direkt nach dem Einschleusen in das UHV mit AES untersucht wurden ist die C KLL Linie bei 270 eV deutlich sichtbar. Die Kohlenstofflinie kommt von den adsorbierten Resten der organischen Lösungsmittel und den adsorbierten Kohlenstoffverbindungen aus der Luft. Wie die zugehörigen AES-Messungen zeigt, lassen sich durch Heizen die Adsorbate fast vollständig entfernen (Abbildung 5.1b). Bei 285 eV

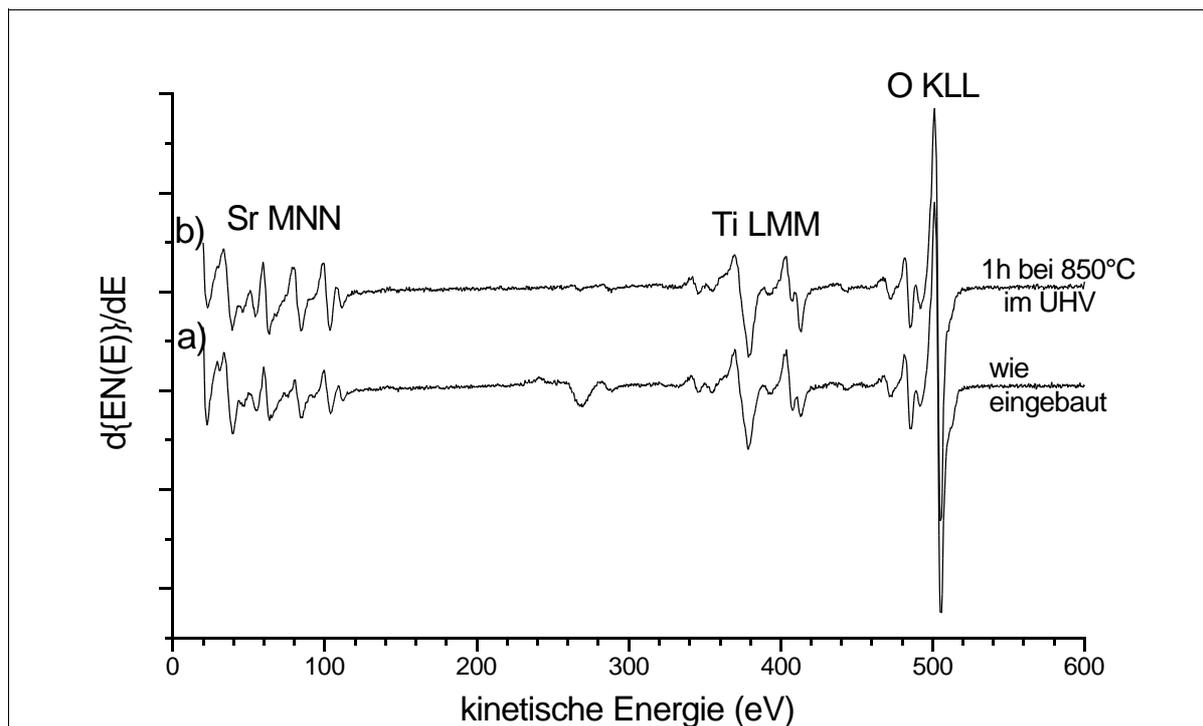


Abbildung 5.1: AES-Spektren einer $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche a) direkt nach dem Einbau in das UHV-System und b) nach dem Auslagern für 1 h bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 850^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Adsorbatkonzentration liegt nach der Oberflächenpräparation oberhalb der Nachweisgrenze von $c = 0,1\%$. Die Oberflächenkonzentration für Ca liegt bei $c = 0,9\%$ und für C bei $c = 0,5\%$.

liegt die Ca LMM Auger-Linie. Ca ist sowohl vor, als auch nach dem Heizen nachweisbar. Ca-Adsorption kann durch sorgfältige Probenvorreinigung ausgeschlossen werden [Polli1999]. Aus den peak to peak-Längen kann der Anteil der Kohlenstoff und Calcium-Adsorbate auf der Oberfläche abgeschätzt werden. Für Ca ergibt sich dann eine relative Konzentration auf der Oberfläche von 0,9% und für C 0,5%.

Ein AES-Spektrum einer sauberen $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche ist in Abbildung 2.2b aufgetragen. Bei diesem Spektrum liegt die C- und Ca-Konzentration unter der Nachweisgrenze von 0,1%.

Um den Einfluß des Heizvorgangs unter UHV-Bedingungen auf die chemische Zusammensetzung der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche zu untersuchen, wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt. Für einen frisch eingebauten Kristall sind in Abbildung 5.3 die Photoelektronenlinien für die Ti 2p-Niveaus dargestellt. Ihre Bindungsenergien liegen für das Ti $2p_{1/2}$ Niveau bei 465,8 eV und für die Ti $2p_{3/2}$ Linie bei 460,2 eV. Beide Linien lassen sich gut durch einen Voigtfit anpassen. Der Voigtfit ist eine Anpassung der Linienform mit einer Faltung aus einer Gauss- und einer Lorentz-Kurve. Der Gauss-Anteil resultiert aus der Detektorcharakteristik, der Lorentz-Anteil aus

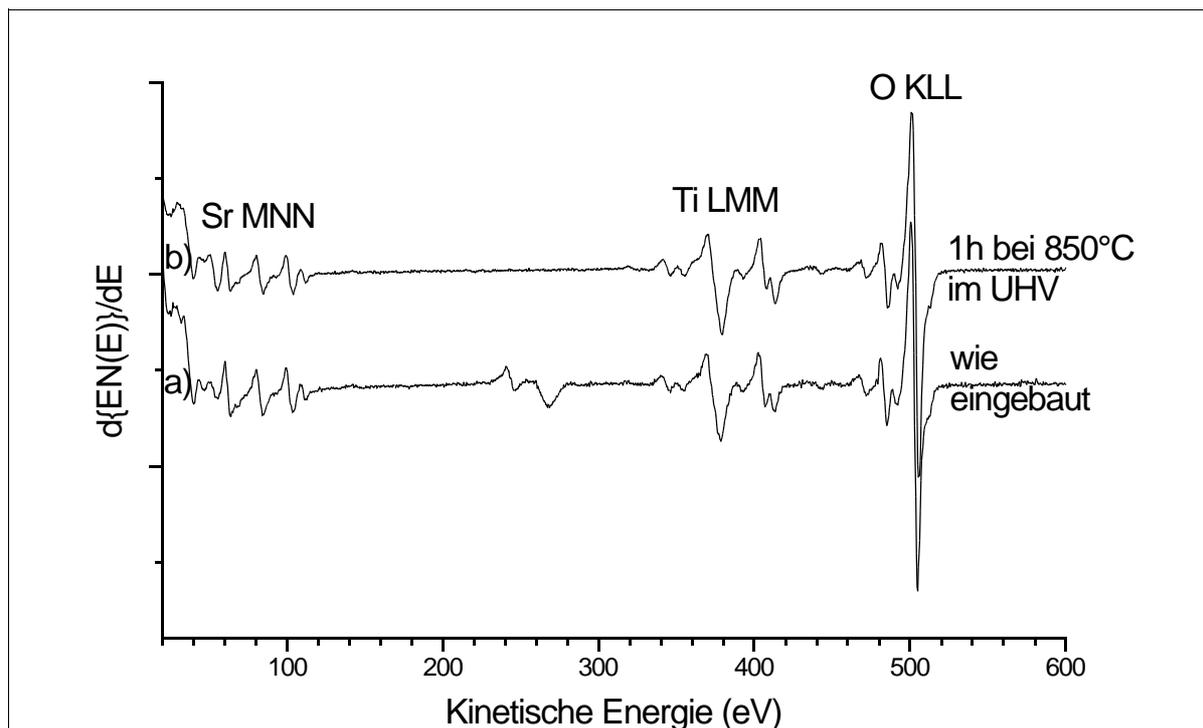


Abbildung 5.2: AES-Spektren einer $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche a) direkt nach dem Einbau in das UHV-System und b) nach dem Auslagern für 1 h bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 850^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Adsorbatkonzentration liegt nach der Oberflächenpräparation unterhalb der Nachweisgrenze von $c = 0,1\%$.

der atomaren Linienform. Die Ti 2p-Linien lassen sich durch jeweils eine Voigtkurve anpassen, Ti liegt also im SrTiO_3 an der (001)-Oberfläche nur in einer Koordination vor.

XPS-Messungen an der Ti 2p Linie zeigen für geheizte Kristalle das Auftauchen einer zusätzlich Schulter in der niederenergetischen Flanke der Ti $2p_{1/2}$ und Ti $2p_{3/2}$ Linie (Abb. 5.3b). Die Defektlinie lassen sich durch die Reduktion des Kristalls erklären und besitzt eine Bindungsenergie von 463,6 eV für die Ti $2p_{1/2}$ Linie 458,2 eV. Der Anteil an der Intensität der von der Defektlinie kann durch die Fläche unterhalb der Linie bestimmt werden und beträgt 15,6%.

Diese Bindungsenergien liegen bei Werten die für Ti^{2+} und Ti^{3+} koordiniertes Ti gemessen wurden [Perkin1992]. Man erhält für geheiztes SrTiO_3 einen reduzierten Kristall in dem Ti in Ti^{2+} , Ti^{3+} und T^{4+} vorliegt.

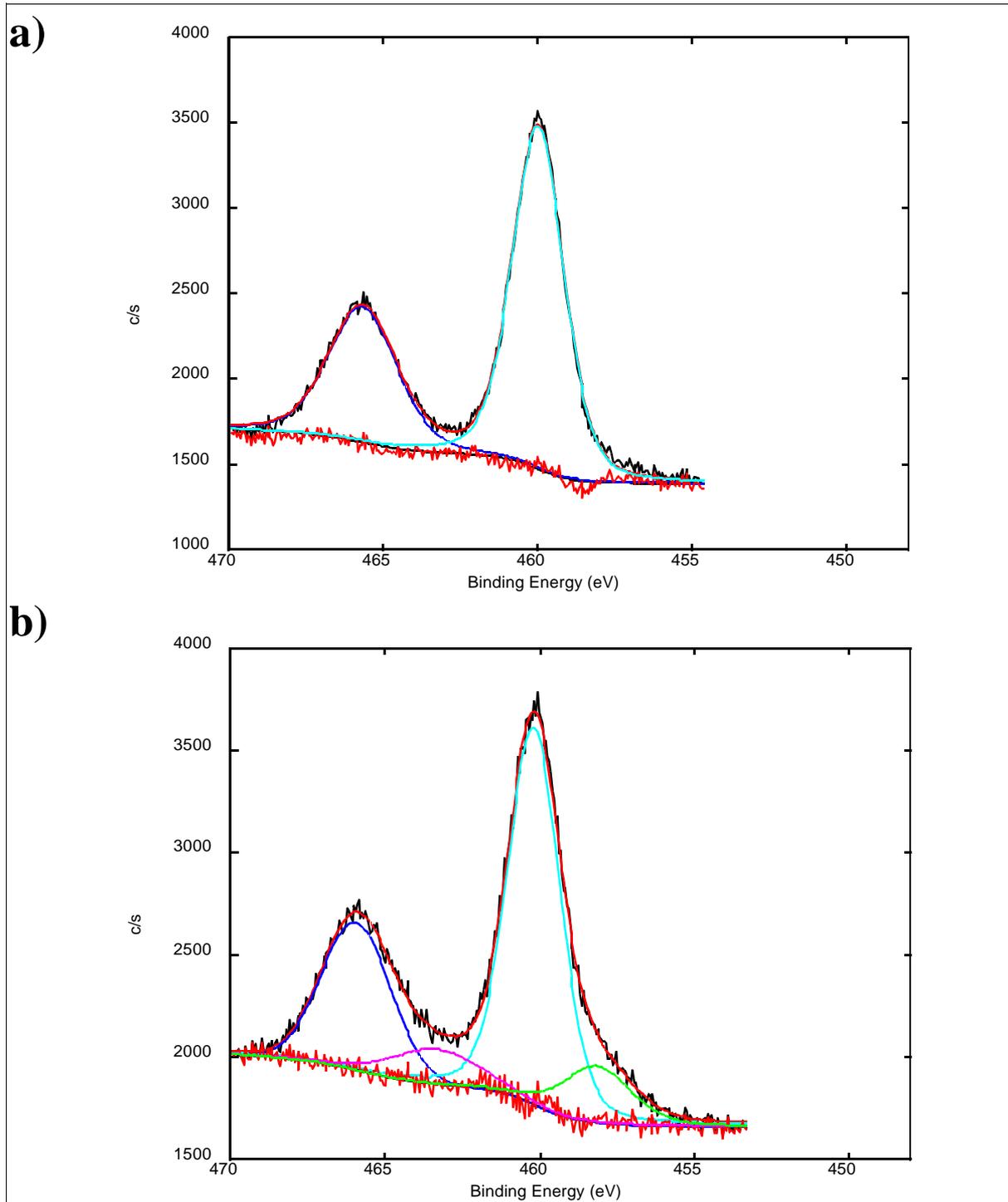
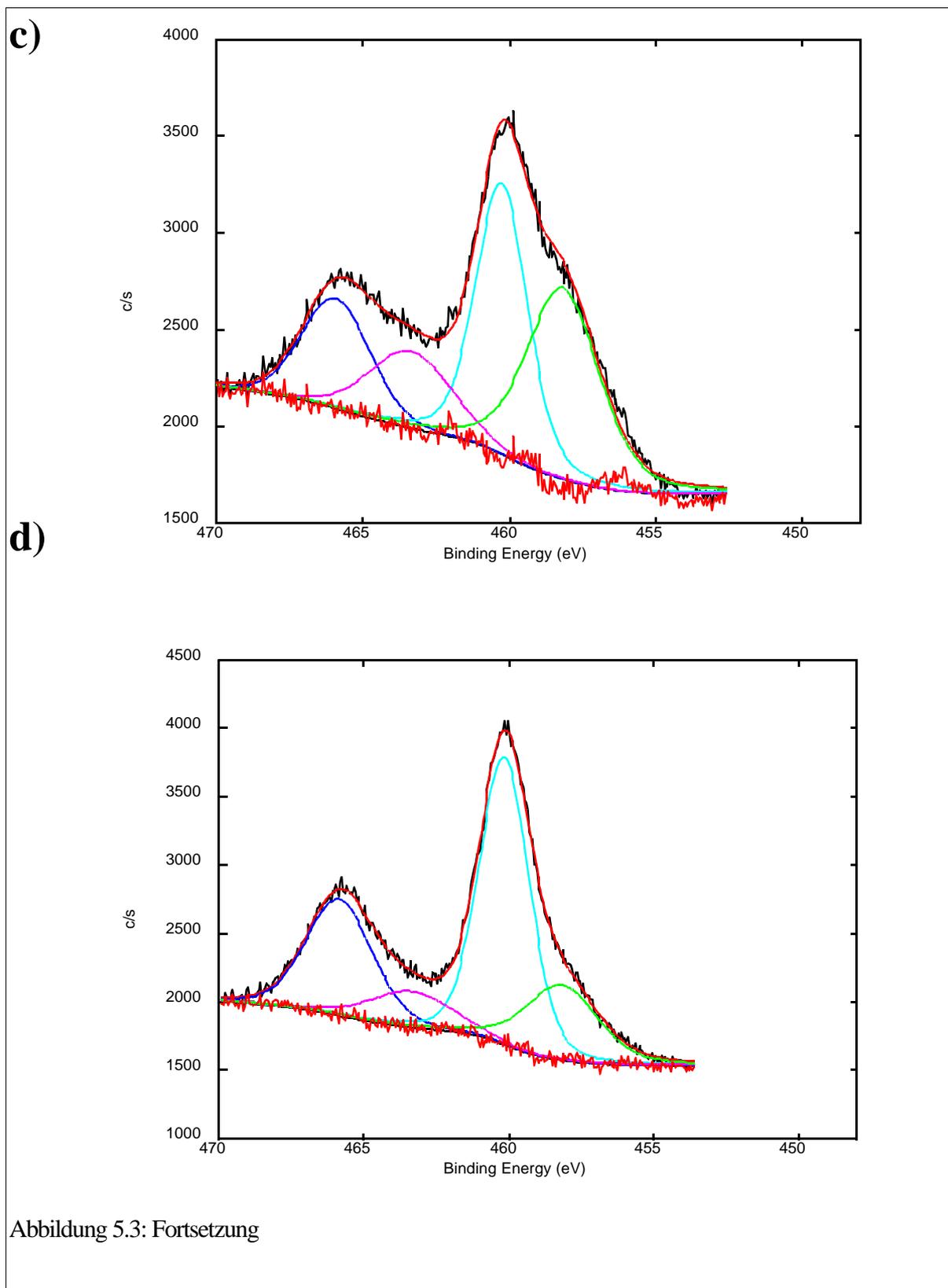


Abbildung 5.3: Ti 2p-XPS-Spektren von einer $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche. a) wie eingebaut, b) nachdem der Kristall für 1h bei 850°C im UHV ausgelagert wurde, c) nach 20 s Ar^+ -Sputtern mit einer Energie $E_{\text{Ar}} = 200$ eV, d) nach erneutem Auslagern für 1h bei 850°C . An alle vier Spektren wurden Voigt-Linien angepaßt. Nach dem Auslagern treten Defektlinien auf, diese vergrößern sich durch sputtern und gehen durch rekristallisieren wieder zurück.



Außer durch Heizen lassen sich die Adsorbate auch durch Beschuß der Oberfläche mit Ar^+ -Ionen entfernen. Der Einfluß der Ar-Ionen auf die Morphologie wurde wieder durch XPS untersucht. Eine bereits geheizte Oberfläche wurde für 20 s mit einer Energie von 200 eV unter einem Winkel von 45° mit Ar^+ -Ionen bestrahlt. Nach der Bestrahlung zeigen die Ti 2p Linien erneut deutliche Schultern (Abb. 5.3c). Die In-

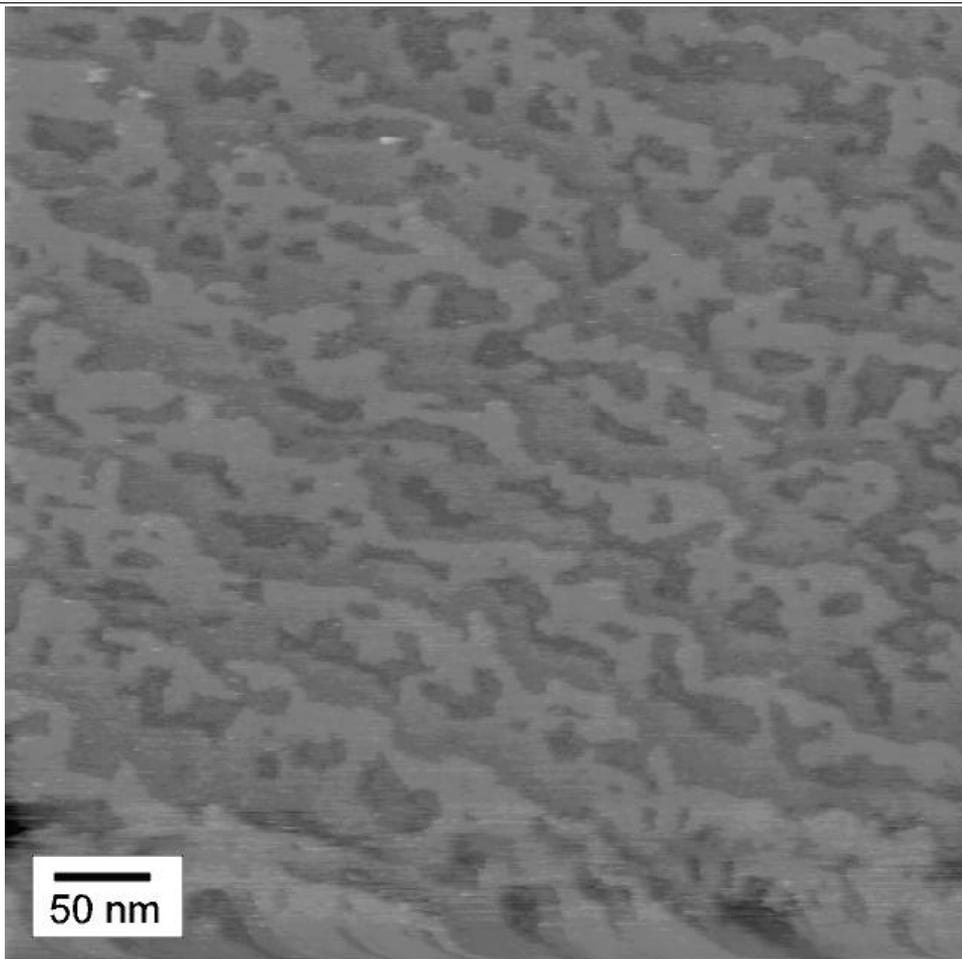


Abbildung 5.4: STM-Aufnahme einer SrTiO₃(001)-Oberfläche, welche nur mit NH₄F-HF behandelt und anschließend im UHV bei 850°C für 1 h geheizt wurde.

tensität der Defektlinien hat sich, in Bezug auf die Gesamtintensität verdreifacht und beträgt nun 47,4%. Dies zeigt, daß selbst durch sehr schwaches Sputtern eine hohe Defektdichte an der Oberfläche erzeugt wird.

Anschließend wurde versucht die Oberfläche zu rekristallisieren, dazu wurde der Kristall erneut für 1 h bei 900°C geheizt. Danach waren die Defektlinien kleiner geworden, ihr Anteil an der Gesamtintensität beträgt 27,4% (Abbildung 5.3d). Das ist fast doppelt soviel wie bei der nur geheizten Probe. Durch weiteres heizen konnte der Intensitätsanteil nicht erhöht werden, der Kristall wurde nicht weiter reduziert.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in dieser Arbeit kein Ar-Beschuß zur Oberflächenreinigung verwendet.

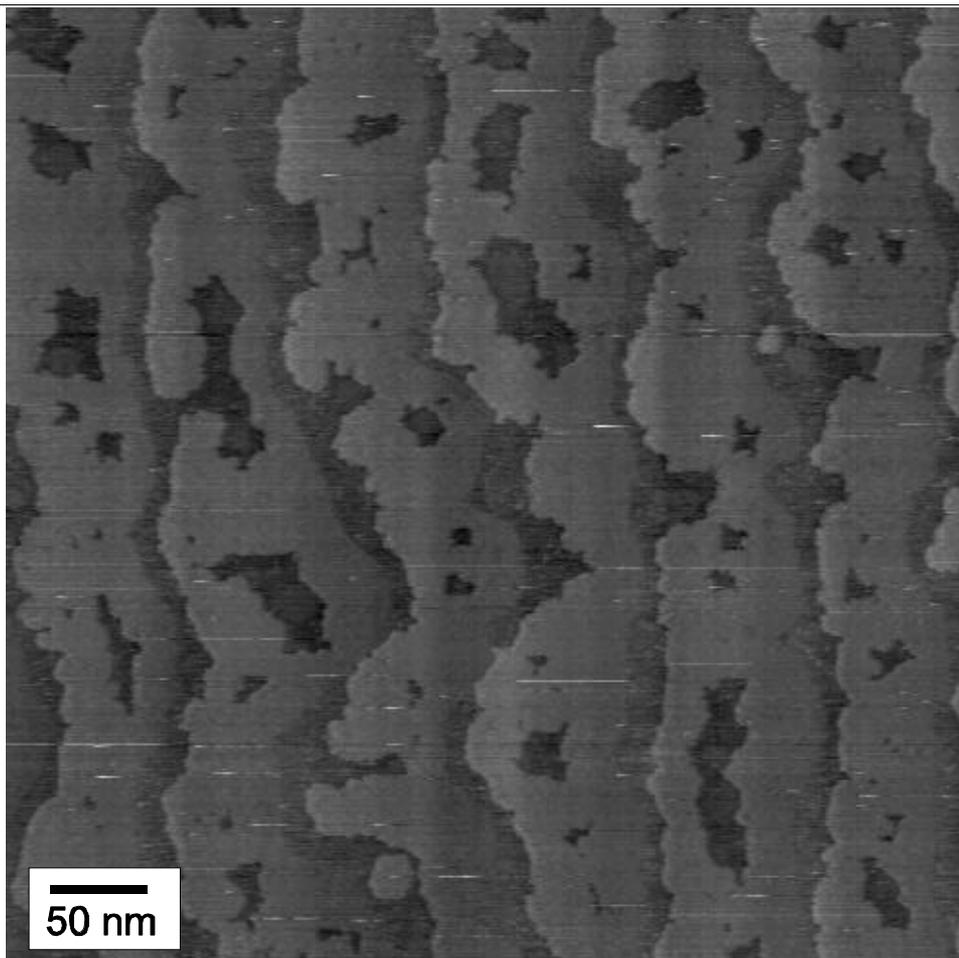
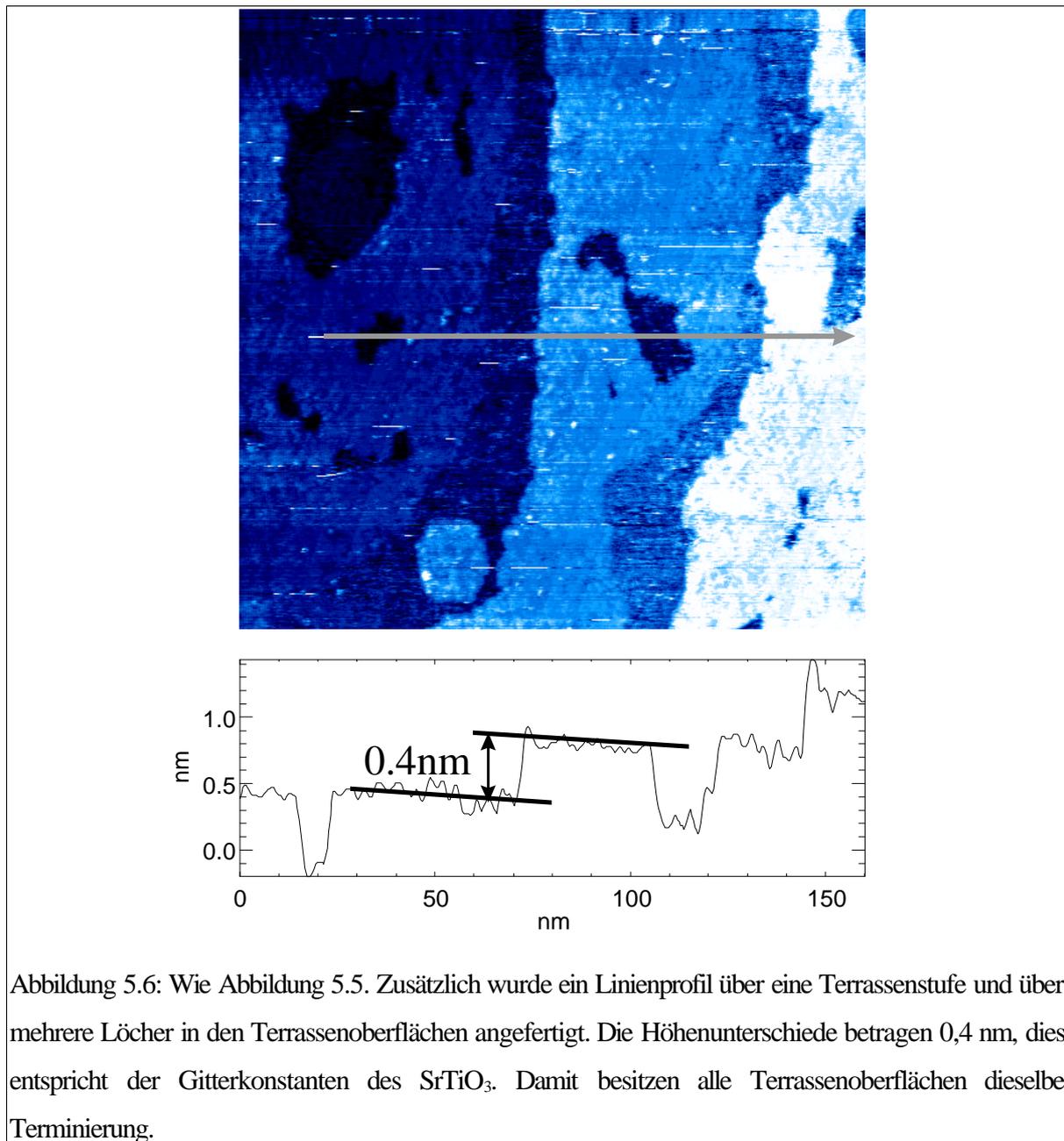


Abbildung 5.5: STM-Aufnahme einer Oberfläche, die 1 h bei 900°C ausgelagert wurde, nachdem sie mit $\text{NH}_4\text{F-HF}$ behandelt wurde.

Morphologie der Oberfläche:

Wohldefinierte Oberflächen lassen sich z.B. durch Spalten eines Einkristalls herstellen. Dazu muß das Material eine ausgezeichnete Kristallebene besitzen entlang derer sich der Einkristall definiert trennen läßt. Für SrTiO_3 existiert keine solche Ebene, die Oberflächen werden stattdessen durch Sägen aus Einkristallen gewonnen. Anschließend wird die Oberfläche durch Schleifen und Polieren geglättet. Der Winkel Φ zwischen der Normalen \mathbf{n} der realen Oberfläche und der (100)-Richtung des Kristalls bezeichnet man als Fehlschnitt. Durch den Fehlschnitt besteht die Oberfläche aus mehreren Stufen mit (001) Orientierung, einer Terrassenbreite w und einer Stufenhöhe h . Aus der durchschnittlichen Terrassenbreite und Stufenhöhe kann der Fehlschnitt Φ ermittelt werden. Die Stufenmorphologie wird nicht nur durch die Größe von Φ bestimmt, sondern auch durch die Richtung der Verkipfung relativ zur Oberflächennormalen. Die Verkipprichtung kann sich über den Kristall ändern, da durch das Polieren immer eine Restballigkeit zurückbleibt. Der Fehlschnitt und die Verkipprichtung konnten in dieser Arbeit nicht variiert werden, sie waren



durch die gekauften Kristalle vorgegeben. Da die Proben später für TEM-Untersuchungen verwendet wurden, sollten die Terrassenbreiten möglichst groß sein.

Die kommerziellen Kristalle wiesen einen durchschnittlichen Fehlschnitt von 0,1° bis 0,5° gegen die (001)-SrTiO₃-Ebene auf.

Abbildung 5.4 zeigt eine SrTiO₃(001)-Oberfläche, die nur mit NH₄F-HF behandelt und anschließend im UHV bei 850°C für 1 h geheizt wurde. Die Stufenkanten sind wellig und laufen entlang der <110>-Richtung. Die Terrassen weisen viele Löcher auf, die Stufenhöhe und die Lochtiefe beträgt 0,4 nm.

Das Auftreten von Löchern ist für die Oberflächen, die nur geätzt worden sind typisch. In Abbildung 5.5 ist eine Oberfläche zu sehen, die 1 h bei 900°C ausgelagert wurde. Auch sie weist Stufen mit Löchern auf, die, wie das Linienprofil zeigt (Abbil-

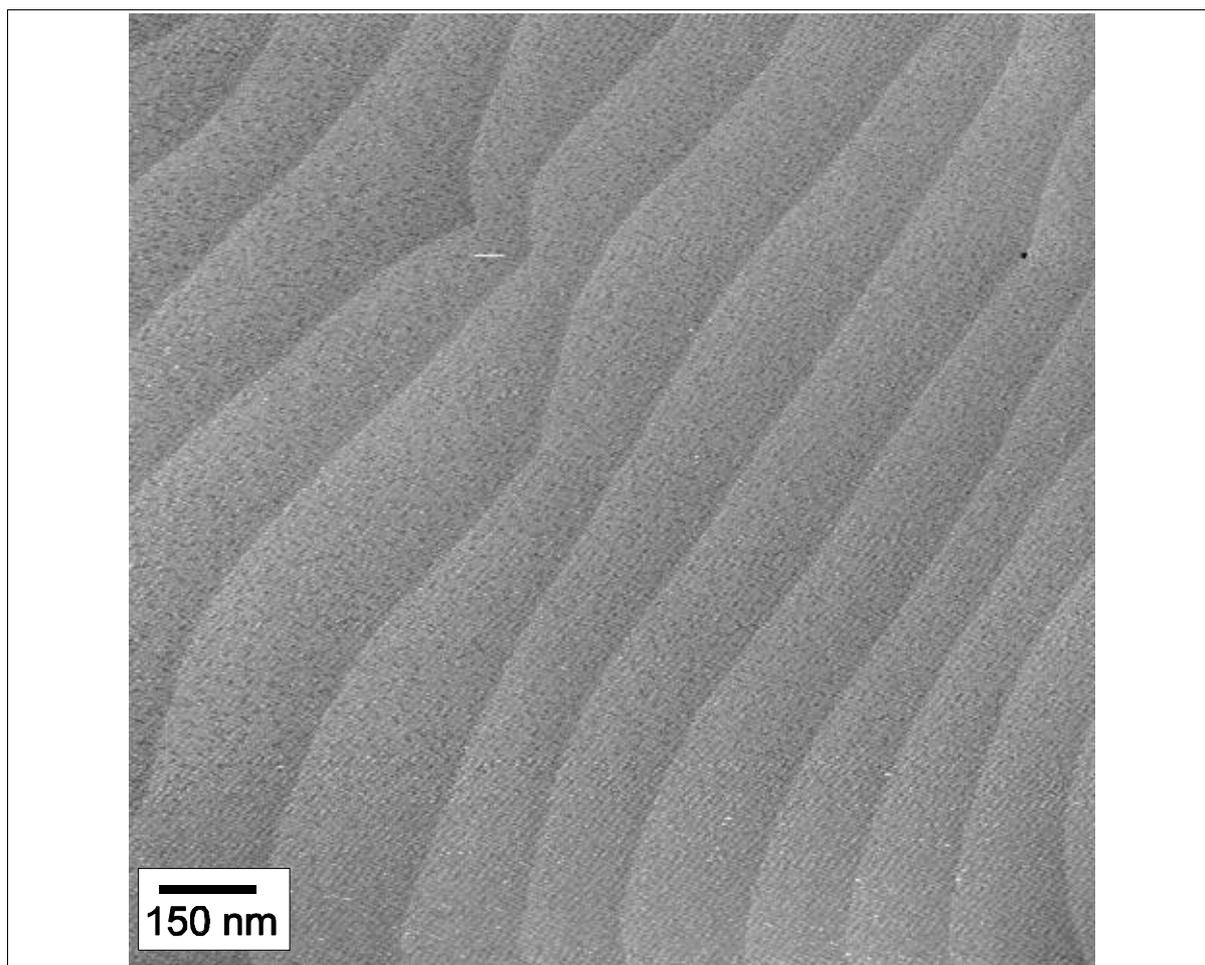


Abbildung 5.7: STM-Aufnahme einer SrTiO₃(001)-Oberfläche die 1 h bei 1100°C in einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^4$ Pa und 1 h bei 900°C ausgelagert wurde. Vor dem ersten Heizschritt wurde sie mit NH₄F-HF behandelt.

dung 5.6), Höhenunterschiede von einer primitiven Einheitszelle des SrTiO₃ besitzen.

Durch weiteres Heizen der Proben im UHV konnten die Löcher nicht geschlossen werden. Durch Auslagern der Proben in einer Sauerstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1100°C kann die Oberflächendiffusion von SrTiO₃ erhöht werden. Dies führt zum Verschwinden der Löcher an der Oberfläche und zu relativ geraden Stufenkanten.

Abbildung 5.7 zeigt eine SrTiO₃(001)-Oberfläche, die 1 h bei 1100°C in einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^4$ Pa ausgelagert wurde. Die Stufen sind geschlossen und die Stufenkanten glatt. Die Stufenhöhe beträgt 0,4 nm, die durchschnittliche Terrassenbreite 500 nm.

Wird der Kristall länger als 5 h in O₂-Atmosphäre ausgelagert, so treten an den Stufenkanten feine Mikrofacetten auf. In Abbildung 5.8 ist ein Beispiel dargestellt. Der Kristall wurde für 20 h ausgelagert. Bei größeren Fehlschnitten und längeren Ausla-

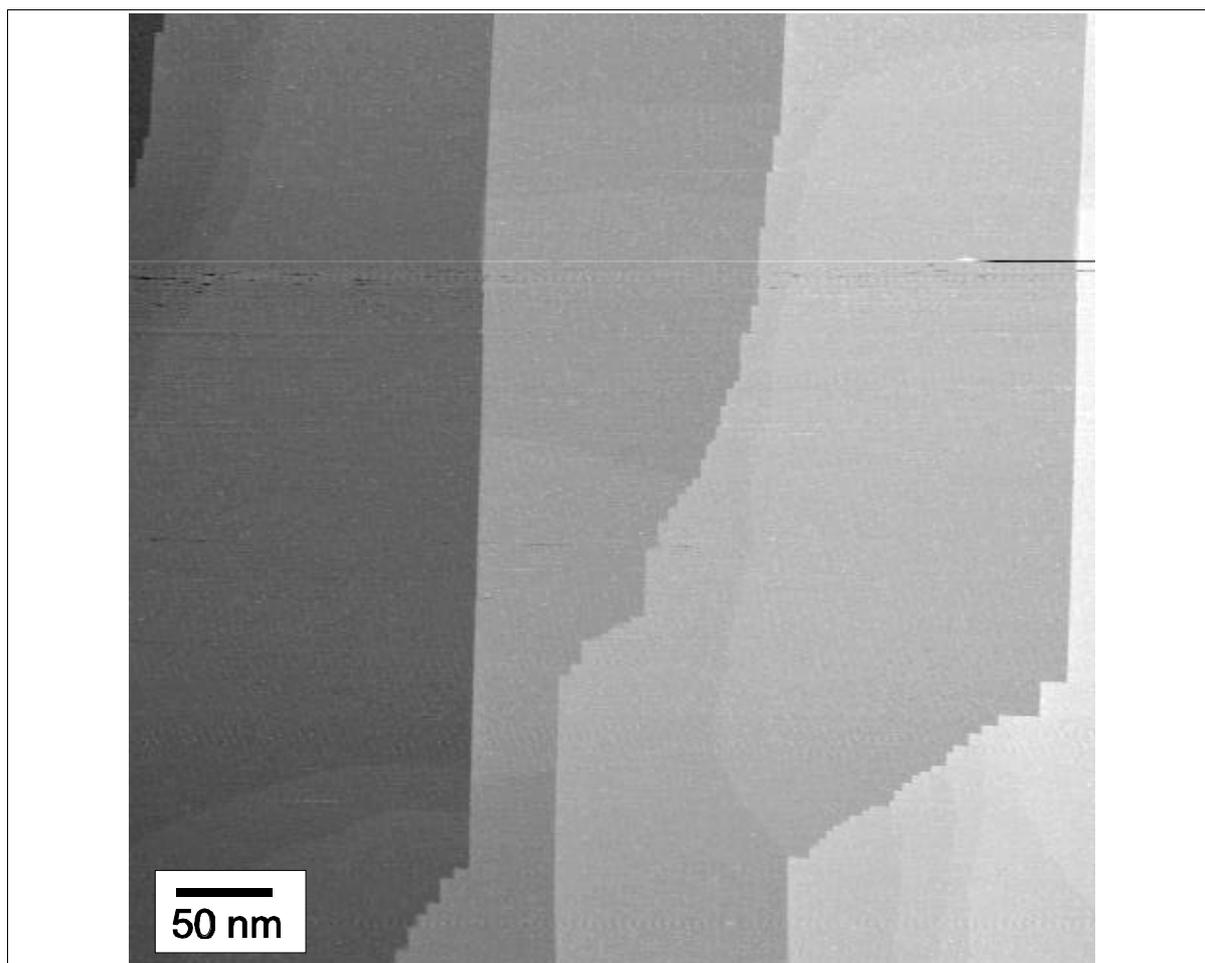


Abbildung 5.8: STM-Aufnahme einer SrTiO₃(001)-Oberfläche die 20 h bei 1100°C in einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^4$ Pa und 1 h bei 900°C ausgelagert wurde. Vor dem ersten Heizschritt wurde NH₄F-HF behandelt.

gerungszeiten findet ein Übergang zu Stufen mit einer Höhe von mehreren Einheitszellen statt. Dabei facettieren die Stufenkanten entlang der [010]-Richtungen. Die Terrassenbreite beträgt 150 nm und die Stufenhöhe 1,2 nm. Die Facetten der Stufen verlaufen entlang der kubischen Hauptachsen des SrTiO₃.

Weder im RHEED noch in STM-Untersuchungen konnte eine Rekonstruktion der frisch präparierten SrTiO₃(001)-Oberflächen beobachtet werden.

Diskussion:

Auf jeder SrTiO₃(001)-Oberfläche, die ins UHV-System eingeschleust wird, befinden sich Adsorbate. Diese lassen sich durch verschiedene Methoden entfernen (siehe auch Kapitel 3). Es wurde hier gezeigt, daß nicht nur Ar⁺-Bestrahlung [Adachi1999] sondern auch Heizen Defekte im SrTiO₃-Kristall erzeugt. Diese Defekte können durch Sauerstoffleerstellen im Kristall erklärt werden. Um die Zahl der Sauerstoffleerstellen zu minimieren wurde versucht die Auslagerungstemperatur so niedrig wie

möglich zu halten.

Frisch gespaltene oder polierte SrTiO_3 -Oberflächen besitzen eine gemischte Terminierung aus TiO_2 und SrO . Für die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche zeigte Henrich [Henrich1978], daß unter UHV-Bedingungen geheizte Proben zum überwiegenden Teil TiO_2 -terminiert sind. Die Oberflächen weisen jedoch einen kleinen Anteil an SrO -Terminierung auf.

Um eine einheitliche Terminierung zu erhalten, wurden die Proben mit einer 10 molaren NH_4F - HF Lösung mit pH-Wert 6,7 für 10 min geätzt. Dadurch lassen sich gleichmäßig gestufte Oberflächen präparieren [Kawasaki1994]. Die Stufenhöhe beträgt immer genau die Höhe einer Einheitszelle. Aus diesem Grund besitzen alle Terrassenoberflächen eine einheitliche Orientierung. Yoshimoto [Yoshimoto1994] und Kawasaki [Kawasaki1994] konnten durch Ionenrückstreuung die Terminierung als TiO_2 -Schicht bestimmen.

Geätzte Oberflächen weisen in den Terrassenoberflächen Löcher auf. Durch Heizen können die Löcher geschlossen werden. Durch langes Auslagern bei hohen Temperaturen werden aber O-Defekte im SrTiO_3 -Kristall erzeugt. Durch die Auslagerung der SrTiO_3 -Kristalle bei 1100°C in $5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ O-Atmosphäre wurden die Löcher in den Terrassenstufen geschlossen und Sauerstoffdefekte vermieden. Der nachfolgende Auslagerungsvorgang im UHV konnte damit bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden und folglich die Defektdichte minimieren. Durch das Heizen unter UHV-Bedingungen kann die Adsorbatkonzentration auf der Oberfläche unter die Nachweisgrenze der Elektronenspektroskopien gesenkt werden.

6. Morphologie und Struktur

Die Materialkombination Pd auf SrTiO₃(001) stellt ein Modellsystem dar, an dem sich die Besonderheiten des Wachstumsverhalten eines nicht-reaktiven Metalls auf einer Oxidkeramikoberfläche studieren lassen. Die Entstehung verschiedener Orientierungen und Schicht-Morphologien ist an diesem Modellsystem stellvertretend zu beobachten. In diesem Zusammenhang ist es von großem Vorteil, daß es an der Grenzfläche von Pd und SrTiO₃(001) zu keiner chemischen Reaktion kommt und sich eine atomar scharfe Grenzfläche ausbildet.

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Wachstumsparameter (Substrattemperatur und Aufdampftrate) auf die Schicht-Morphologie und die Epitaxie des Pd-Films demonstriert.

6.1 Epitaxie und Morphologie

Exemplarisch wird an drei Aufdampfexperimenten in Kapitel 6.1.1 die Epitaxiebeziehung von Pd/SrTiO₃(001) in Abhängigkeit der Wachstumsparameter (Substrattemperatur T_{Sub} und Aufdampftrate R) diskutiert, sowie die Morphologie der Pd-Filme untersucht.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsgestalt der Pd-Inseln ist in 6.1.3. beschrieben. Ausgehend von der Gleichgewichtsgestalt für epitaktische Inseln läßt sich die Energie der Pd/SrTiO₃(001)-Grenzfläche ermitteln. Mit Hilfe der Grenzflächenenergie γ_{GF} wird der Wachstumsmodus aus dem erweiterten Bauer-Kriterium bestimmt und mit Ergebnissen aus STM-Experimenten verglichen (Kapitel 6.1.3.3). Diese Versuche dienen auch als Vorversuche für die Keimbildungsuntersuchungen in Kapitel 7.

6.1.1 Experimente zur Epitaxie und zur Morphologie

Es ist zweckmäßig Untersuchungen zur Keimbildung an epitaktischen Pd-Inseln durchzuführen (siehe Kapitel 7). Dazu ist die Kenntnis nötig, in welchem Temperatur- und Ratenbereich Pd epitaktisch auf SrTiO₃(001) aufwächst. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, besitzen die Substrattemperatur und die Aufdampftrate einen wesentlichen Einfluß auf den Wachstumsmodus und die Epitaxiebeziehung. Bei hohen Ra-

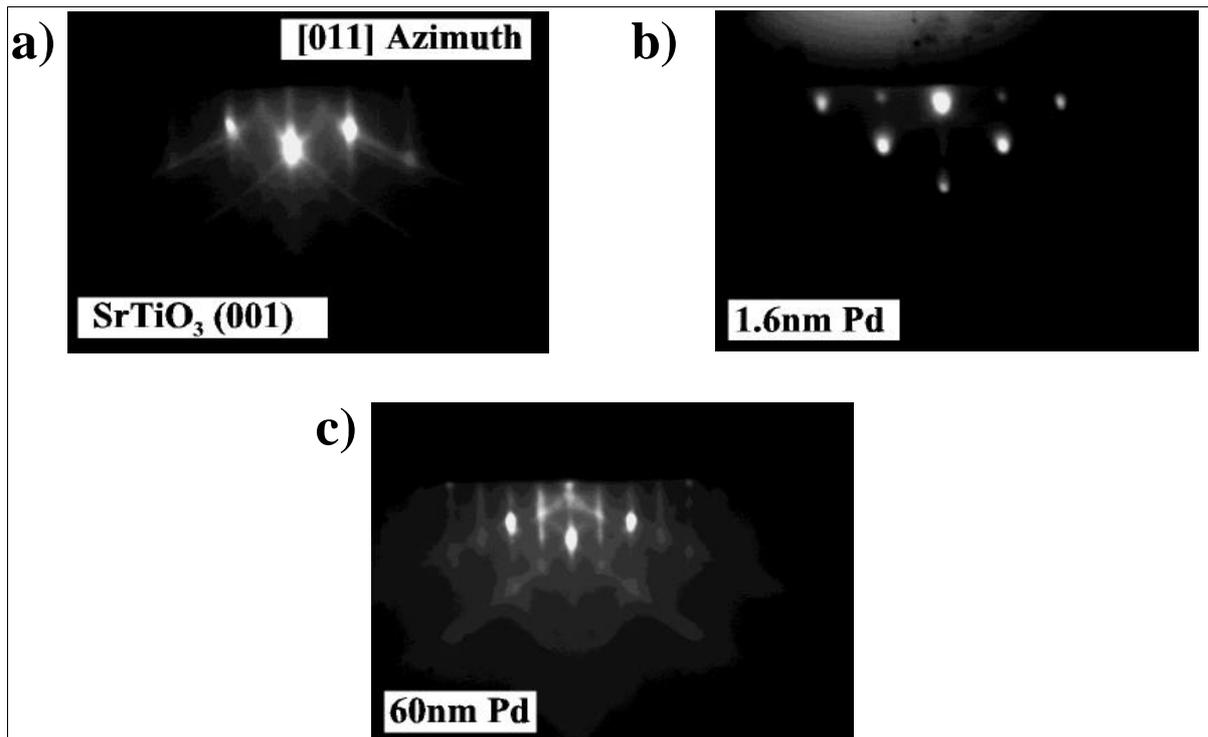


Abbildung 6.1: RHEED-Beugungsbilder aufgenommen während des Wachstums von Pd auf SrTiO₃(001) bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 30 kV.

ten und niedrigen Temperaturen erwartet man polykristallines, 2-dimensionales Wachstum, bei niedrigen Raten und hohen Temperaturen epitaktisches Inselwachstum.

Es wurden drei Experimente zur Bestimmung der Epitaxie durchgeführt. Die SrTiO₃(001)-Oberflächen sind nach den in Kapitel 5 vorgestellten Methoden präpariert und nach der Präparation mit AES auf Adsorbate untersucht worden. Dabei zeigte sich kein adsorbierter Kohlenstoff.

Zuerst wurde bei einer Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ und einer Aufdampfrate $R = 0,02 \text{ nm/s}$ eine Pd-Schicht mit der nominellen Schichtdicke $d = 60 \text{ nm}$ aufgebracht. Die Verdampfung des Metalls erfolgte aus einem Elektronenstrahlverdampfer. Des weiteren wurde bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ und der Aufdampftrate $R = 0,005 \text{ nm/s}$ eine Schicht mit der Dicke $d = 45 \text{ nm}$ abgeschieden. Die kleine Rate konnte durch Abscheiden aus einer Effusionszelle erzielt werden. Als dritte Probe wurde eine Pd-Schicht mit der Dicke $d = 45 \text{ nm}$ bei Raumtemperatur abgeschieden (siehe auch Kapitel 8). Die Aufdampftrate betrug $R = 0,0049 \text{ nm/s}$. Das Pd wurde ebenfalls aus einer Effusionszelle verdampft.

Alle drei Filme wurden mit RHEED untersucht, die zugehörigen Beugungsbilder sind in Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 zu sehen.

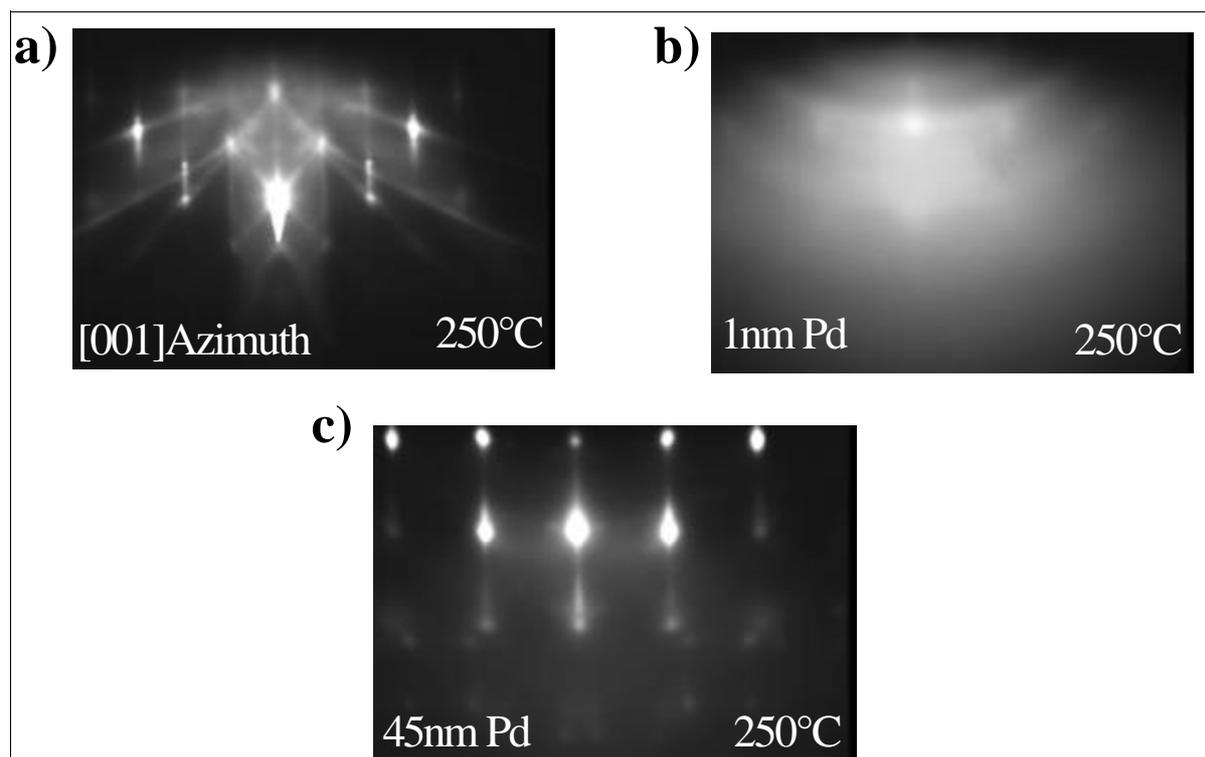


Abbildung 6.2: RHEED-Beugungsbilder aufgenommen während des Wachstums von Pd auf $\text{SrTiO}_3(001)$ bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 30 kV.

In Abbildung 6.1a-c ist das RHEED-Beugungsbild des bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Films dargestellt. Die präparierte Oberfläche (Abbildung 6.1a) zeigt ein typisches RHEED-Bild für eine saubere und glatte Oberfläche. Die Kikuchi-Linien sind klar erkennbar und die Beugungspunkte liegen auf einem Lauekreis. Die Einstrahlrichtung ist der $[110]$ - SrTiO_3 Richtung parallel. Ab einer Schichtdicke von $d = 0,1$ nm werden die Beugungsreflexe des SrTiO_3 gedämpft. Statt dessen entwickelt sich ein Beugungsbild, welches einem Transmissionsbeugungsbild entspricht (Abbildung 6.1b). Das Beugungsmuster lässt sich durch eine Pd $[110]$ -Zonenachse beschreiben und deutet in Übereinstimmung zu den vorher dargestellten STM-Untersuchungen auf ein inselförmiges Wachstum des Pd hin. Bei größeren Schichtdicken verlieren einige Reflexe an Intensität und andere verschmieren vertikal. Dies deutet auf eine zunehmende Glättung des Films hin (Abbildung 6.1c).

In Abbildung 6.2a ist ebenfalls das RHEED-Beugungsbild des präparierten Kristalls vor dem Aufwachsen von Pd zu sehen. Die fertig präparierte Oberfläche zeigt die Merkmale einer glatten, gestuften Oberfläche. Die Beugungsreflexe liegen auf Lauekreisen und sind nur leicht verschmiert. Die Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls entspricht der $[100]$ -Richtung. Ab einer nominellen Schichtdicke von 0,2 nm Pd ist eine deutliche Abschwächung der Substratreflexe zu beobachten. Bei Schichtdicken

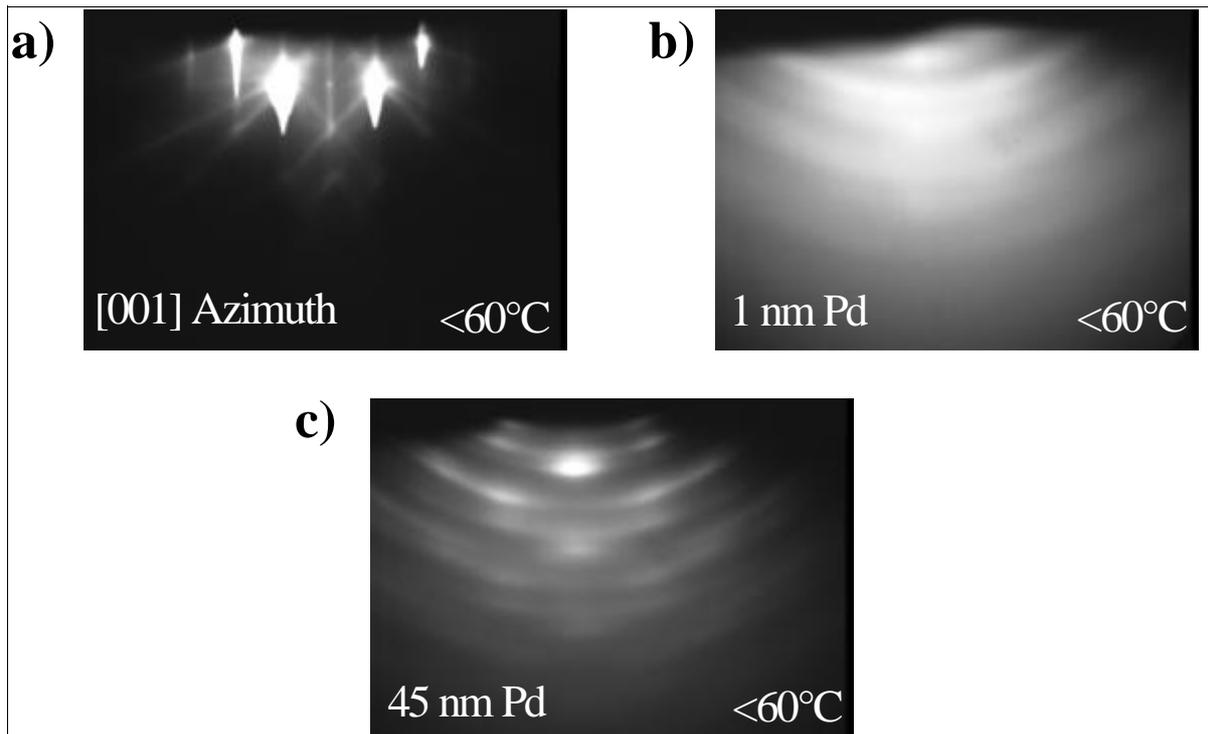


Abbildung 6.3: RHEED-Beugungsbilder aufgenommen während des Wachstums von Pd auf SrTiO₃(001) bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 30 kV.

größer als 2 nm treten klare Beugungspunkte auf. Aus ihnen läßt sich auf das Wachstum von epitaktischen Inseln schließen. Neben den Beugungspunkten treten schwache Ringe auf (Abbildung 6.2b). Sie deuten auf polykristalline Körner im Pd-Film hin. Bei weiterem Wachstum verstärken sich die Beugungsreflexe der Inseln, ab 45 nm sind die Ringe nicht mehr sichtbar (Abbildung 6.2c). Dies kann bedeuten, daß die epitaktischen Inseln schneller in die Höhe wachsen als die nicht epitaktischen Körner im Film. Die Intensitätszunahme der Beugungsreflexe der epitaktischen Körner könnte aber auch auf epitaktisches Kornwachstum während der Inselkoaleszenz hinweisen.

Abbildung 6.3 zeigt die RHEED-Beugungsbilder von Pd-Wachstum auf SrTiO₃(001) bei Raumtemperatur. Auf Abbildung 6.3a ist das Beugungsmuster des fertig präparierte SrTiO₃(001)-Substrat zu erkennen. Die Einfallrichtung der Elektronen entspricht einem [100]-Azimuth. Beim Abscheiden von Pd bei $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$ kann man in den Beugungsbildern keine epitaktischen Anteile ausmachen. Ab einer nominellen Schichtdicke von etwa $d = 1$ nm treten Beugungsringe auf (Abbildung 6.3b). Die Ringe deuten auf polykristallines Wachstum hin, sie lassen sich mit einer {111}-Textur des Palladiums erklären. Auf den Ringen bilden sich stark verschmierte Beugungsreflexe aus (Abbildung 6.3c). Die Anordnung der Beugungsreflexe entspricht

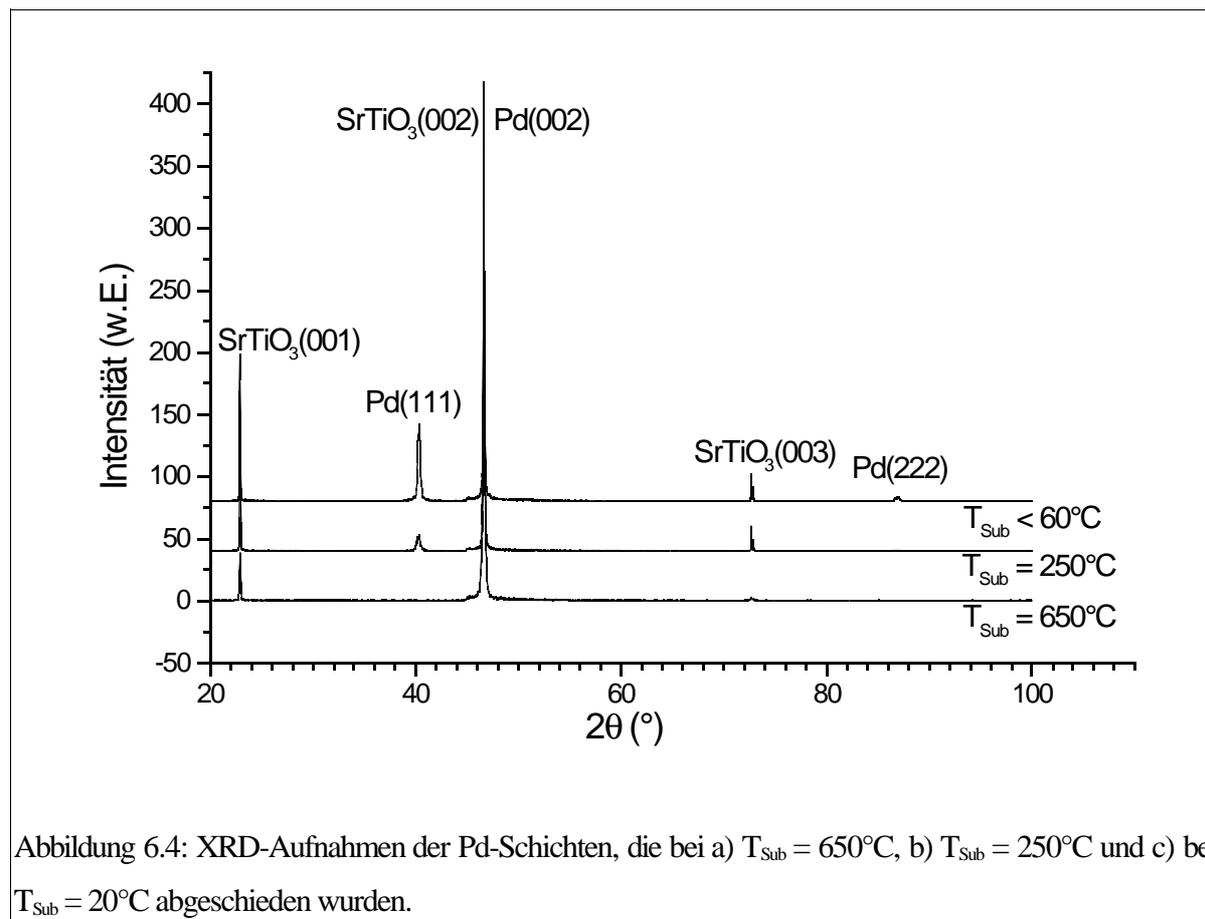


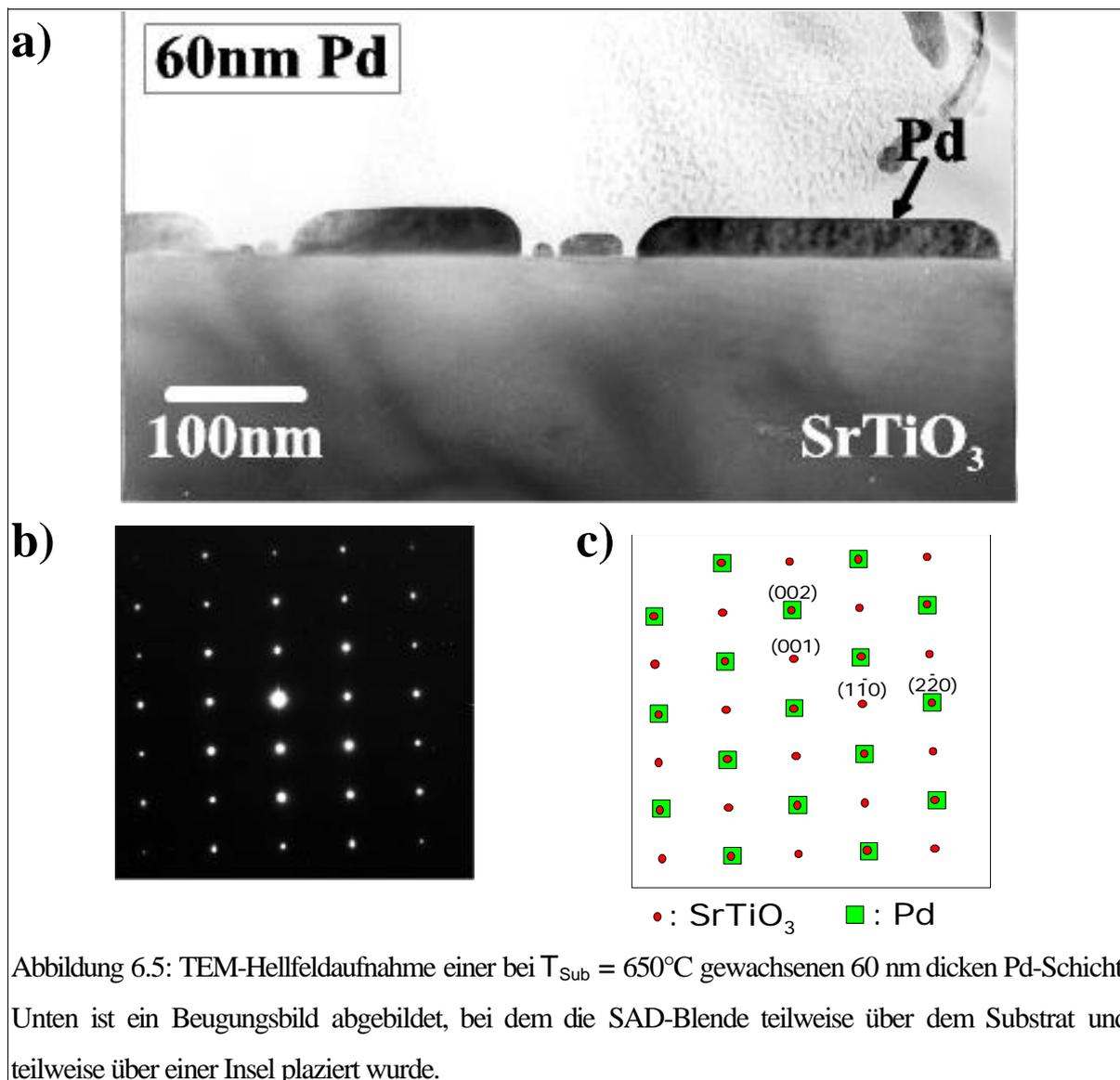
Abbildung 6.4: XRD-Aufnahmen der Pd-Schichten, die bei a) $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$, b) $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ und c) bei $T_{\text{Sub}} = 20^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden.

dem Beugungsbild eines Pd-Kristallits in $\{111\}$ -Einfachrichtung mit einer $[111]$ -Pd-Ebene parallel zur $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche.

Die Orientierungsbeziehung wurde mit Hilfe von XRD untersucht. Dabei bestätigen sich die Ergebnisse der RHEED-Untersuchungen. Die XRD-Spektren sind in Abbildung 6.4 aufgetragen. Das Spektrum, das bei der Wachstumstemperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Films läßt keine $\{110\}$ und $\{111\}$ -Linien erkennen. Der bei Raumtemperatur gewachsene Film weist deutliche eine $\{111\}$ -Linie auf. Bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ abgeschiedene Pd-Filme zeigen ebenfalls eine $\{111\}$ -Linie, die jedoch deutlich schwächer ist.

Die drei Filme wurden mit Hilfe von Querschnittsproben im TEM untersucht (Abbildungen 6.5, 6.6 und 6.7). Dabei bestätigen sich erneut die Ergebnisse aus den RHEED-Aufnahmen und den XRD-Messungen. Bei einer Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probe zeigen sich nur Inseln (Abbildung 6.5a) mit einer einheitlichen Orientierung, die der Würfel auf Würfel Orientierung entspricht. Dies konnte durch Feinbereichsbeugung an den Inseln bestätigt werden (Abbildung 6.5b).

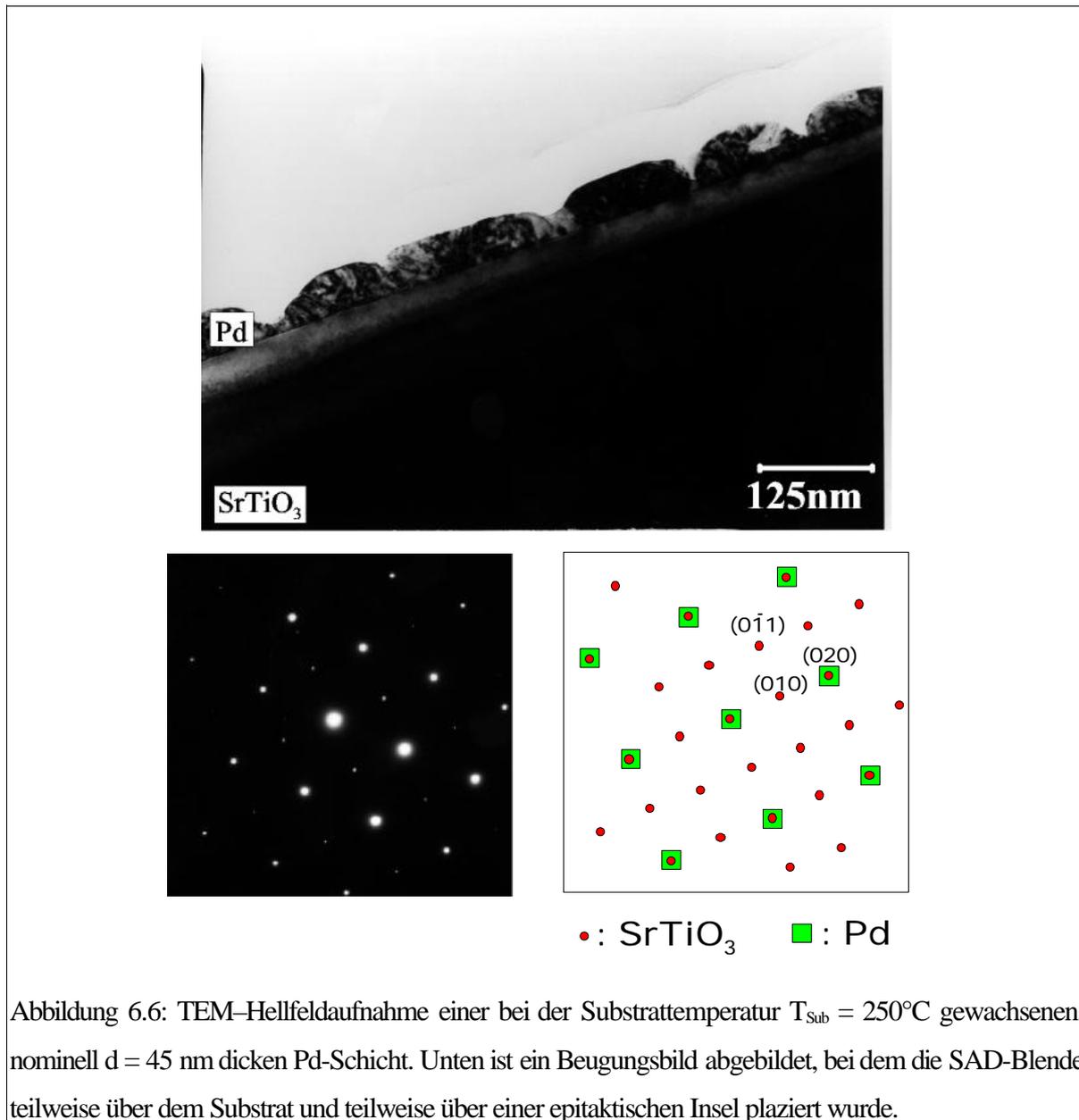
Der bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ aufgedampfte Film zeigt epitaktische Inseln. Der Film ist komplett geschlossen, die Inseln sind von beliebig orientierten Pd-Kör-



nern umgeben (Abbildung 6.6). Die Feinbereichsbeugung belegt, daß die Inseln die Würfel auf Würfel Orientierung besitzen.

Der bei Raumtemperatur abgeschiedene Film wird durch kolumnare Körner gebildet. Die Körner besitzen alle eine (111)-Orientierung zur SrTiO₃(001)-Oberfläche. Die Korngröße beträgt etwa 20 nm (Abbildung 6.7).

In Abbildung 6.8 sind die SEM-Bilder von den Proben, welche bei Substrattemperaturen $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, abgebildet. Die bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ gewachsene Probe besteht aus Inseln, die durch Kanäle von einander getrennt sind. Im Gegensatz dazu zeigt die bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probe Inseln, die langgestreckt sind. Die Inseln bilden eine Art vernetzte Struktur. Zwischen den Inseln ist Pd zu sehen. AES-Messungen zeigen, daß der bei $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ aufgedampfte Film im Gegensatz zu dem Film bei $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ nicht vollständig geschlossen ist.



6.1.2 Diskussion der Epitaxie und der Morphologie

Der bei Raumtemperatur abgeschiedene Film setzt sich aus kolumnaren Körnern zusammen, wie das Hellfeld-TEM-Bild in Abbildung 6.7 zeigt. Die Körner besitzen alle eine (111)-Orientierung zur $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche. Es wurden keine Körner gefunden, die die Würfel auf Würfel Orientierung aufweisen. Die Korngröße beträgt etwa 20 nm.

Bei einer Substrattemperatur $T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$ sind die epitaktischen Inseln aber von beliebig orientierten Körnern umgeben. Dies zeigt, daß sich in diesem Temperaturbereich auch nicht-epitaktische Keime bilden. Wird Pd jedoch bei der Substrattempe-

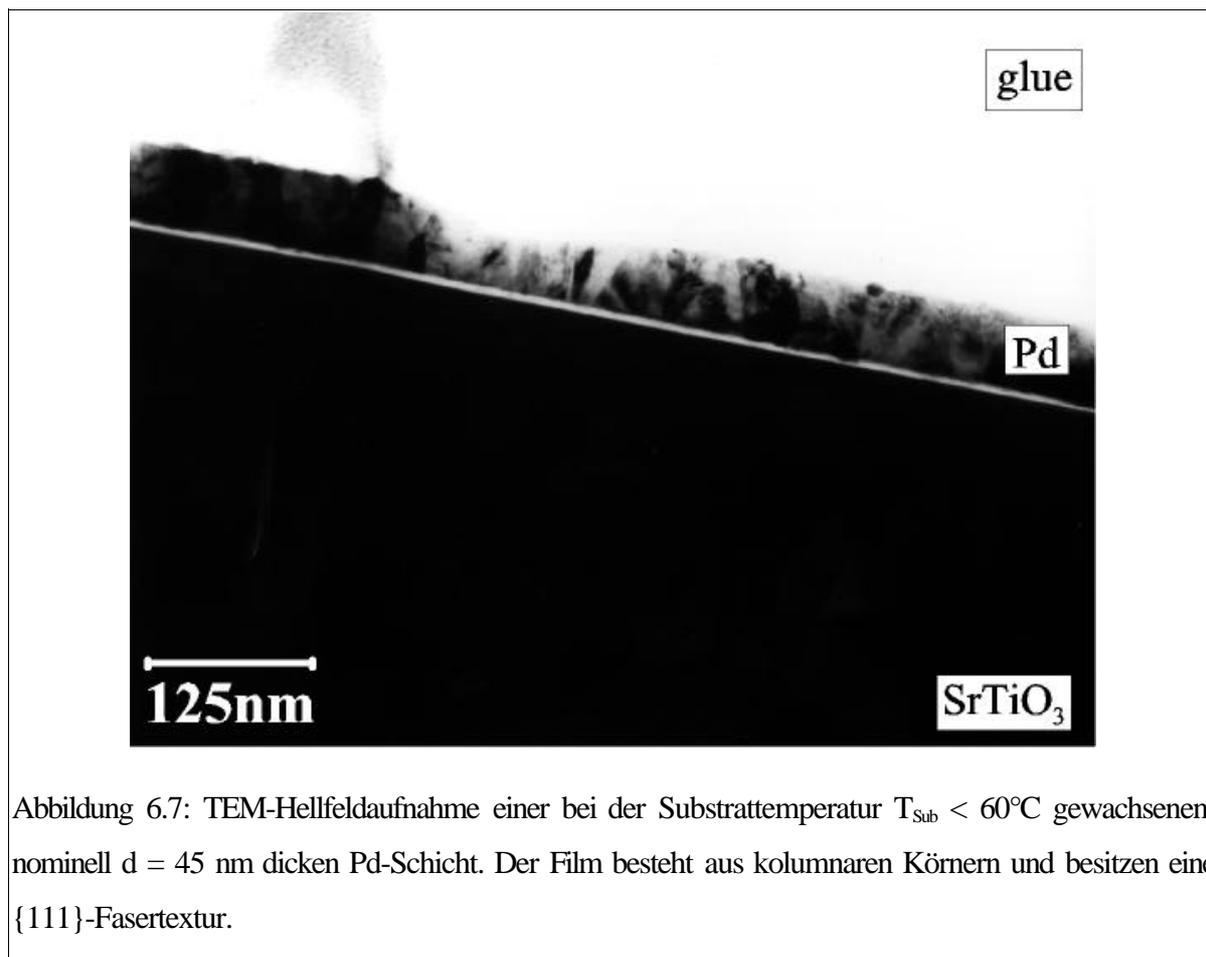


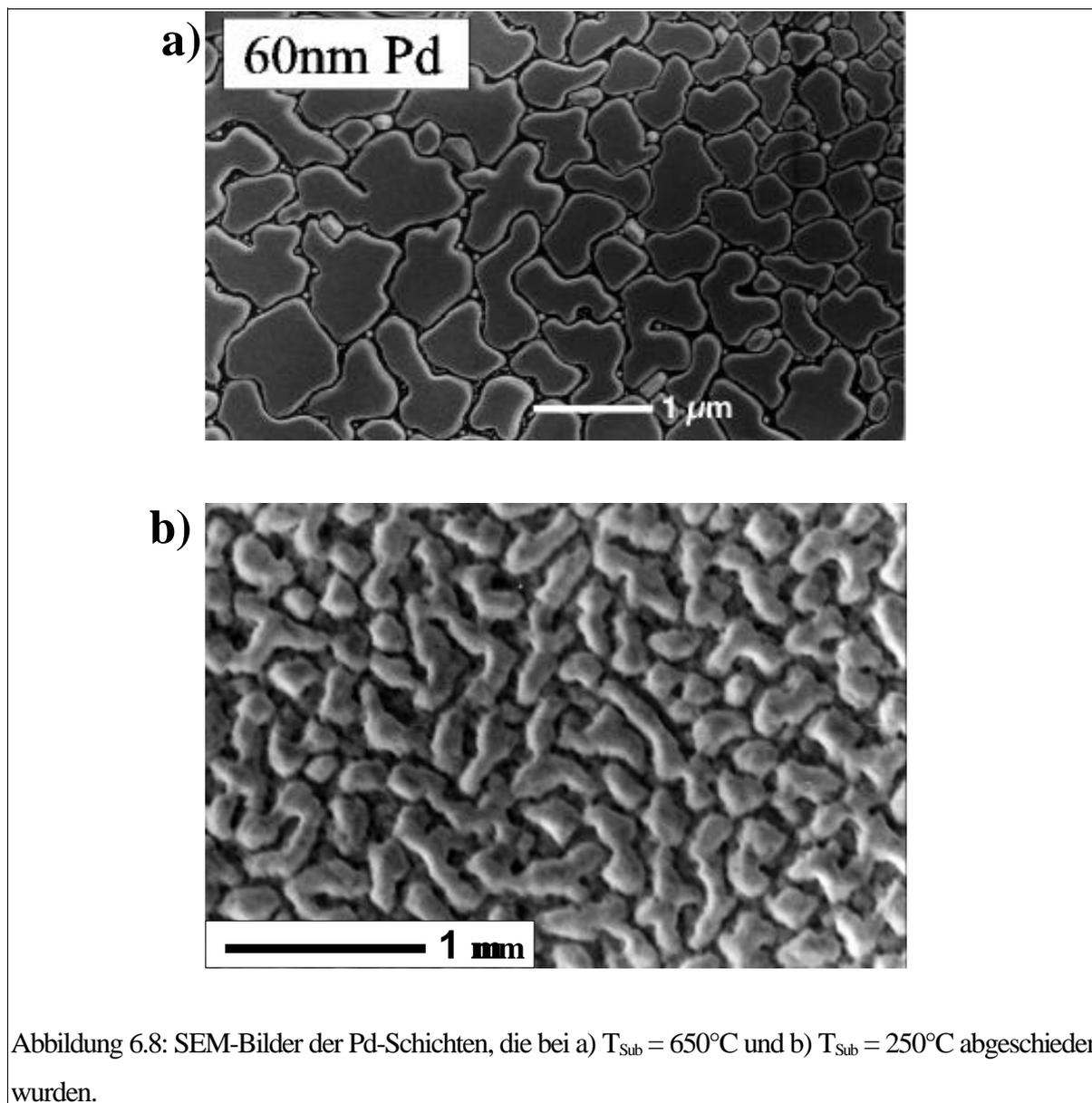
Abbildung 6.7: TEM-Hellfeldaufnahme einer bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$ gewachsenen, nominell $d = 45 \text{ nm}$ dicken Pd-Schicht. Der Film besteht aus kolumnaren Körnern und besitzen eine $\{111\}$ -Fasertextur.

Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ abgeschieden, so bilden sich auch bei vierfacher Aufdampftrate epitaktische Inseln.

Bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ bilden sich Pd-Inseln mit der Epitaxiebeziehung:

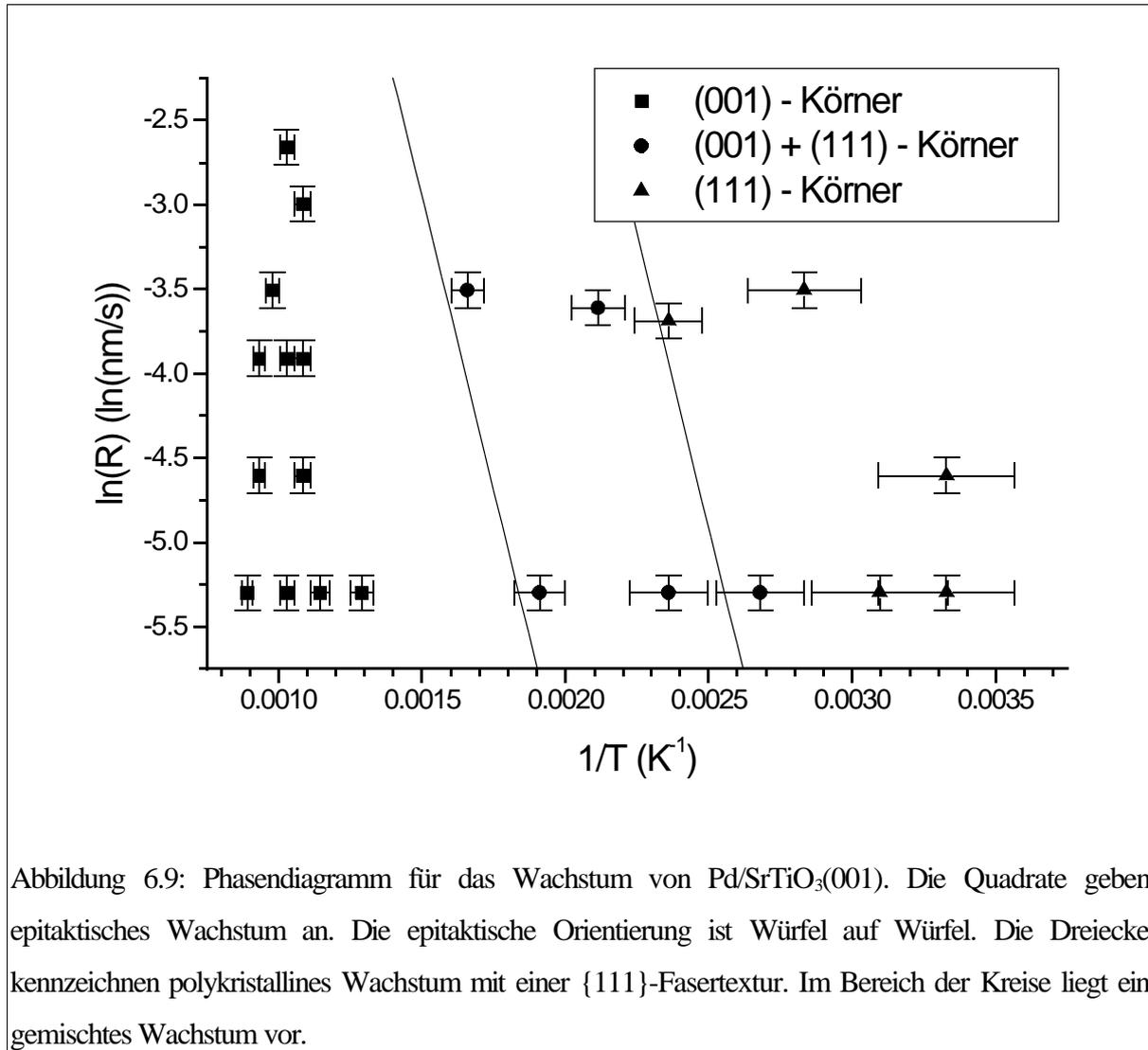


Es ist anzunehmen, daß die Beweglichkeit der Pd-Adatome auf der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche mit steigender Substrattemperatur zunimmt. Dadurch können die Adatome einen energetisch bevorzugten Platz auf der Oberfläche finden, bevor sie mit einem zweiten Adatom einen unbeweglichen Dimer bilden. Wird die Aufdampftrate erhöht, so steigt die Keimbildungsrate. Bei ausreichender Adatommobilität nehmen die Keime eine epitaktische Orientierung ein. Die epitaktische Orientierung der Pd-Inseln kann man auch durch eine Reorganisation von kleinen Keimen erhalten [Thompson1995]. Dies führt dazu, daß sich nicht-epitaktische Keime umlagern und die Epitaxiebeziehung $(001)[100]\text{Pd} \parallel (001)[001]\text{SrTiO}_3$ einnehmen. Wird die Aufdampftrate weiter erhöht oder die Substrattemperatur erniedrigt, so nimmt die Zahl der nicht-epitaktischen Keime zu. Oberhalb einer Grenzrate bzw. unterhalb einer Grenztemperatur sind alle Keime nicht-epitaktisch und es entsteht eine $\{111\}$ -Faser-



textur (siehe Kapitel 8).

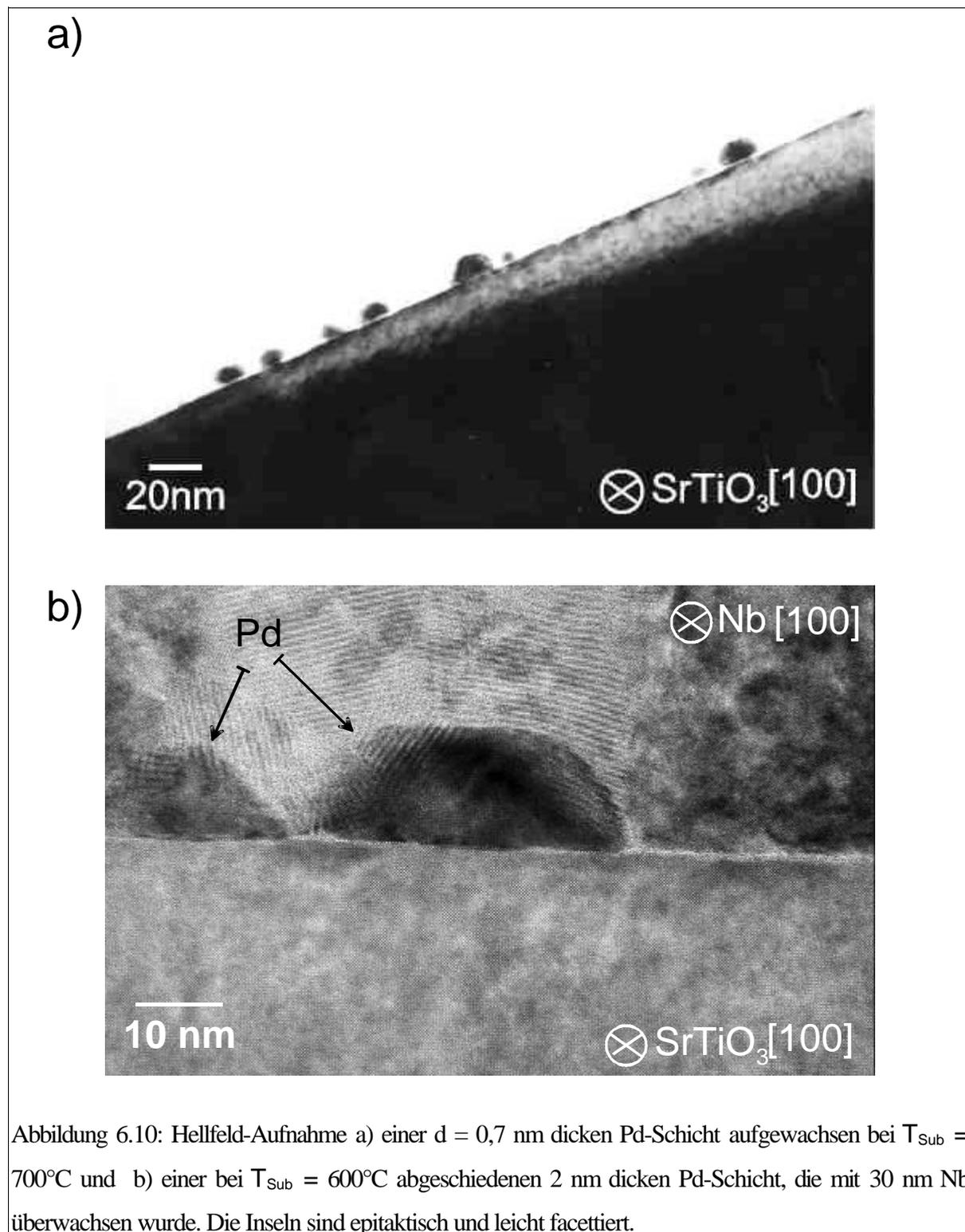
Abbildung 6.9 zeigt ein Phasendiagramm, in dem für alle durchgeführten Experimente die Orientierungen der Pd-Schichten als Funktion der Wachstumstemperatur T und der Aufdampfrate R aufgetragen ist. Es ist zweckmäßig, eine $\ln(\text{Rate})-1/T$ -Darstellung zu verwenden [Oya1986], [Merwe1993]. Aus dieser Auftragung lassen sich durch die Wachstumsparameter T und R drei Bereiche bestimmen, in denen epitaktisches bzw. polykristallines Wachstum abläuft. Zwischen den Bereichen des epitaktischen und des polykristallinen Wachstums befindet sich ein Übergangsbereich, in dem epitaktische und polykristalline Keime wachsen. Für Experimente, die ausschließlich epitaktische Filme geliefert haben, sind Quadrate eingezeichnet (Bereich 1), für rein polykristalline Filme Dreiecke (Bereich 3). Durch Kreise sind Experimente markiert, bei denen sich ein gemischtes Wachstum ergab (Bereich 2).



Oya [Oya1986] und Merwe [Merwe1993] geben für die Wachstumsparameter, die am Übergang von polykristallinem zu epitaktischem Wachstum liegen, folgenden Zusammenhang an:

$$R] \exp\left\{B \frac{E_d}{kT_{\text{Sub}}}\right\} f. \quad (6.1)$$

E_d ist die Diffusionsenergie von Pd auf SrTiO₃(001). In der Arrhenius-Auftragung kann diese Grenze als Gerade eingezeichnet werden. Die aus STM-Experimenten (siehe Kapitel 7) ermittelte Diffusionsenergie E_d beträgt $E_d = 0,57 \pm 0,10$ eV. In Abbildung 6.9 wurde zusätzlich zu den experimentell bestimmten $(\ln(R)-1/T)$ -Punkten, noch zwei Geraden eingezeichnet, die die Grenzen von rein epitaktischem und polykristallinem Filmwachstum angeben. Die Steigung der beiden Geraden entspricht $E_d \approx 0,6$ eV. Unterhalb der linken Geraden stellt sich epitaktisches Wachstum ein. Werden nun für die späteren STM-Experimente die Substrattemperaturen deutlich oberhalb von der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ gehalten und die Aufdampftrate R



unterhalb von $R = 0,02$ nm/s, so sollten sich ausschließlich epitaktische Pd-Keime auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche bilden.

In den SEM-Aufnahmen der Proben, die bei den Substrattemperaturen $T_{\text{Sub}} = 650^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, ist ein deutlicher Unterschied in den Filmmorphologien zu erkennen. Die Morphologie der Schichten ist wie erwartet stark abhängig von der Substrattemperatur. Diese Abhängigkeit kann zur Abschätzung der

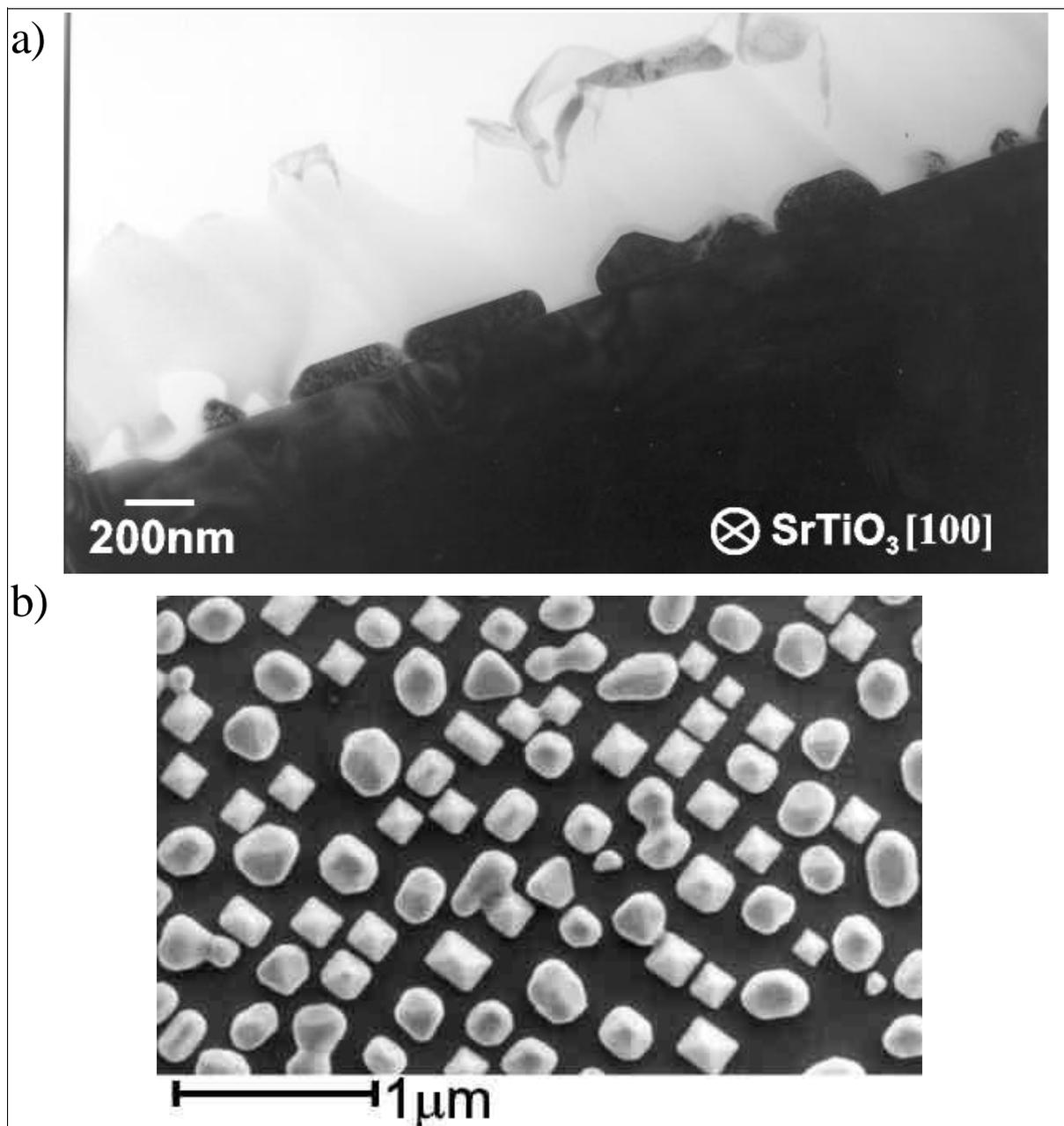


Abbildung 6.11: a) Hellfeld-TEM-Aufnahme einer bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 850^\circ\text{C}$ mit nominell $d = 50 \text{ nm}$ Pd beschichteten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche. b) SEM-Aufnahme der gleichen Probe. Die Inseln sind stark facettiert, die Facetten werden von $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ Pd-Ebenen gebildet. Alle Inseln zeigen die Würfel auf Würfel Orientierung. Die Gleichgewichts-Inselform lässt sich als Pyramidenstumpf beschreiben, die Pyramiden-flächen sind $\{111\}$ -Ebenen, die Spitze ist eine $\{100\}$ -Fläche.

Oberflächen-Selbstdiffusionskonstante von Pd/Pd benutzt werden (siehe Kapitel 6.2).

6.1.3 Experimente zur Gleichgewichtsgestalt und zum Wachstumsmodus

Neben dem Übergang zwischen epitaktischem und polykristallinem Wachstum kann durch die Variation der Wachstumsparameter auch ein Übergang von 2-dimensionalem zu 3-dimensionalem Wachstum erzeugt werden.

In den folgenden Teilkapiteln wird zuerst die Grenzflächenenergie γ_{GF} aus der Gleichgewichtsform der Pd-Inseln auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche ermittelt. Mit dem gewonnenen Wert für γ_{GF} kann man zuerst mit dem erweiterten Bauer-Kriterium (Gleichungen (2.14) und (2.15)) den Wachstumsmodus abschätzen. Die Abschätzung wird mit dem Ergebnis aus STM-Experimenten an dünnen Pd-Filmen, die bei Raumtemperatur und bei $T_{Sub} = 500^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, verglichen.

6.1.3.1 Gleichgewichtsgestalt und Grenzflächenenergie

Die Inselform läßt sich aus drei Experimenten erschließen:

1. Experiment: Eine mit nominell $d = 0,7$ nm Pd bei der Temperatur $T_{Sub} = 700^\circ\text{C}$ und der Aufdampftrate $R = 0,0049$ nm/s beschichtete SrTiO₃(001)-Oberfläche wurde als TEM-Querschnittsprobe untersucht (Abbildung 6.10a). Das Pd bildet facettierte Inseln, sie besitzen einen Durchmesser von unter 20 nm. Aus HRTEM-Bildern ist ersichtlich, daß die Pd(001)-Ebene parallel zur SrTiO₃(001)-Oberfläche liegt. Auch die [100]-Richtungen der beiden Materialien sind parallel, die Inseln sind also epitaktisch. Die Facetten werden von {001} und {111}-Ebenen gebildet, sie sind teilweise nicht perfekt ausgebildet, sondern abgerundet. Dies könnte auf die TEM-Probenpräparation zurückzuführen sein.

2. Experiment: Eine bei der Wachstumstemperatur $T_{Sub} = 600^\circ\text{C}$ mit $d = 2$ nm Pd bedampfte Probe wurde zusätzlich mit 30 nm Nb bei Raumtemperatur beschichtet, um den Einfluß der TEM-Probenpräparation zu minimieren. Der Einfluß der TEM-Probenpräparation ist nun auszuschließen. Der Film ist Abbildung 6.10b dargestellt. Die eingeschlossenen Pd-Inseln wurden mit HRTEM untersucht. Auch diese Inseln sind epitaktisch auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche aufgewachsen. Das Nb wächst bei Raumtemperatur ebenfalls mit der Würfel auf Würfel Orientierung. Auch hier zeigen die Inseln abgerundete Facetten.

3. Experiment: Als dritte Probe wurde $d = 50$ nm Pd bei einer Temperatur von $T_{Sub} = 850^\circ\text{C}$ aufgedampft. Bei dieser Schichtdicke ist die Pd-Menge klein genug, daß einige der Inseln noch die Gleichgewichtsgestalt zeigen und groß genug, damit die In-

seln im SEM und TEM untersucht werden können. In Abbildung 6.11a ist ein typisches TEM-Querschnittsbild der Probe dargestellt, Abbildung 6.11b zeigt ein entsprechendes SEM-Bild. Die Inseln sind zum großen Teil facettiert und bilden teilweise Pyramiden. Die Pyramidengrundflächen sind Quadrate. In der dazugehörigen Querschnitts-CTEM-Aufnahme zeigen sich Inseln mit einer breiten Variation an Inselnformen. Die Inselnformen reichen von Pyramiden über Pyramidenstümpfe bis zu quaderförmigen Inseln (Abbildung 6.11a). Alle Inseln haben die Würfel auf Würfel Orientierung zum Substrat, wie die Feinbereichsbeugung und XRD-Messungen bestätigen. Die Variation der Inselnformen macht deutlich, daß auch für geringe Raten und hohe Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht nur ansatzweise erreicht wird.

6.1.3.2 Diskussion der Gleichgewichtsgestalt

Die Gleichgewichtsgestalt von Kristalliten wird durch die niedrigindizierten Kristallebenen gebildet. Aus theoretisch ermittelten Oberflächenenergien [Rodríguez1993] für Pd und dem bei Roosen et al. [Roosen1998] veröffentlichten Phasendiagramm läßt sich auf die Gleichgewichtsgestalt der Pd-Inseln schließen. Trägt man die theoretisch errechneten Pd-Oberflächenenergiwerte in das Phasendiagramm ein, welches in der Arbeit von Roosen [Roosen1998] angegeben ist, so erkennt man, daß die Gleichgewichtsgestalt für Pd-Kristallite von $\{100\}$ und $\{111\}$ -Ebenen gebildet werden.

Aus den bekannten Oberflächenenergien γ_{111} und γ_{100} für die $\{111\}$ und die $\{100\}$ -Flächen des Pd [Rodríguez1993] läßt sich die Gestalt eines frei im Raum schwebenden Pd-Kristallits aus der Wulffkonstruktion [Winterbottom1967] ermitteln. Die Grundgestalt ist ein Oktaeder, an dessen Spitzen gleichseitige Pyramiden abgeschnitten wurden [Roosen1998]. Die Pyramidengrundflächen sind die $\{100\}$ -Ebenen, die Oktaederseitenflächen die $\{111\}$ -Ebenen. Wird nun der Kristall nun von einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung betrachtet, so ergibt sich die in Abbildung 6.12a dargestellte Inselnform. Es ist ersichtlich, daß sich ein charakteristisches Längenverhältnis a/b einstellt. Eine Energiebetrachtung mit $\gamma_{111} = 1,7 \text{ Jm}^{-2}$ und $\gamma_{100} = 2,2 \text{ Jm}^{-2}$ [Rodríguez1993] liefert das Verhältnis $a/b = 2,09$.

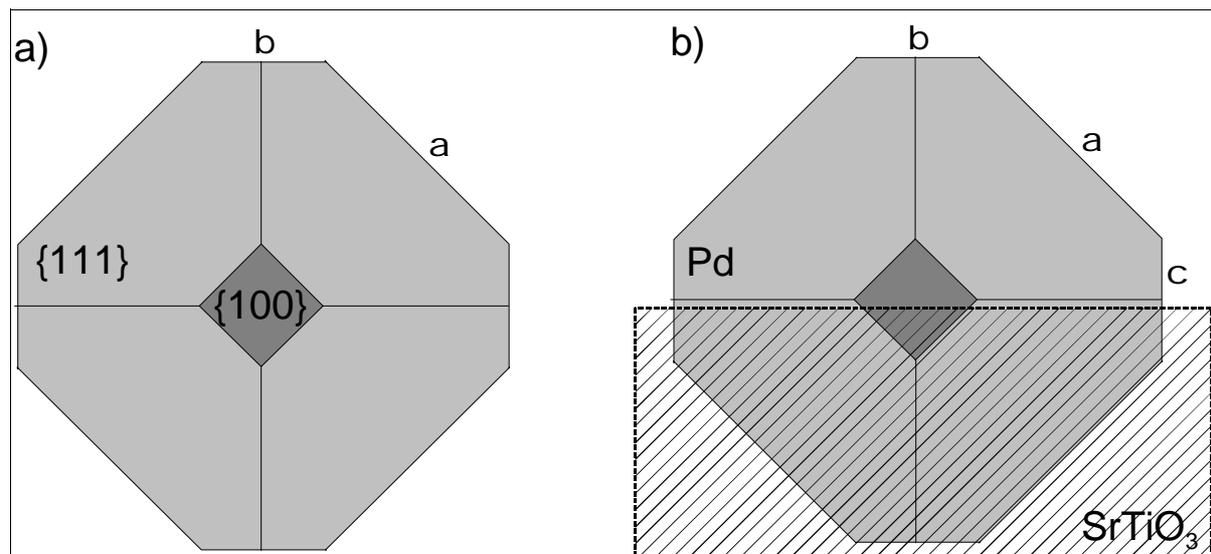


Abbildung 6.12: a) Schematische Darstellung eines frei im Raum schwebenden Pd-Kristalliten in der $\langle 100 \rangle$ -Aufsicht. Das Verhältnis $a/b = 2,09$ wird durch die unterschiedlichen Oberflächenenergien γ_{100} und γ_{111} verursacht. b) Derselbe Pd-Kristallit auf einer $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche. Die Grenzflächenenergie γ_{GF} ist proportional zu c und damit proportional zu der Eintauchtiefe des Kristalls. c ist die scheinbare Länge der $\{100\}$ -Facette, die senkrecht zur $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche steht.

Für die Auswertung der Grenzflächenenergie γ_{GF} zwischen Pd und TiO_2 -terminiertem $\text{SrTiO}_3(001)$ wurden Inseln herangezogen, die dieses Streckenverhältnis aufweisen. Aus diesen Inseln ließ sich die Länge c der teilweise „eingetauchten“ $\{100\}$ -Facette der Pd-Keime bestimmen (Abbildung 6.12b). Aus der Wulffkonstruktion erhält man $\gamma_{GF} = \gamma_S + (r_2/r_1)\gamma_F$ (Abbildung 2.5, Kapitel 2.4.1). Aus den TEM-Aufnahmen (Abbildung 6.11a) konnte für Pd-Inseln, die das Verhältnis $a/b \approx 2$ aufweisen c und damit $r_2/r_1 = 0,057 \pm 0,030$ bestimmt werden. Mit den Oberflächenenergien $\gamma_F = \gamma_{100} = 2,2 \text{ Jm}^{-2}$ und $\gamma_S = 0,89 \text{ Jm}^{-2}$ ergibt sich

$$\gamma_{GF} = 1,0 \pm 0,1 \text{ Jm}^{-2}.$$

Die Grenzflächenenergie γ_{GF} läßt sich auch theoretisch aus der Adhäsionsarbeit abschätzen [Finnis1996]. Für die Adhäsionsarbeit F_{Ad} gilt: $F_{Ad} = \gamma_F + \gamma_S - \gamma_{GF}^{Theo}$. Ochs [Ochs2000b] hat die Adhäsionsarbeit für mehrere Lagen Pd auf der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche durch lokale Dichtenäherung berechnet. Für die TiO_2 -terminierte Oberfläche erhält er etwa $F_{Ad} \approx 2,0 \text{ Jm}^{-2}$. Daraus ergibt sich für $\gamma_{GF}^{Theo} = 1,1 \text{ Jm}^{-2}$.

Beide Werte für die Grenzflächenenergie stimmen im Rahmen der Fehlergrenze sehr gut überein.

Viele der Inseln sind facettiert, weisen aber das Längenverhältnis $a/b = 2,09$ nicht auf. Diese Inseln haben bereits Koaleszenzprozesse durchlaufen und entsprechen

daher nicht mehr der Gleichgewichtsgestalt.

Bei kleinen Inseln, bei denen die Facetten noch nicht exakt ausgebildet sind, lässt sich die Inselform durch einen Zylinder annähern.

6.1.3.3 Wachstumsmodus

Der Wachstumsmodus lässt sich experimentell direkt aus STM-Untersuchungen bestimmen. Zum einen wurde bei Raumtemperatur $d = 0,016$ nm Pd auf eine nach Kapitel 5 präparierte Oberfläche aufgedampft. Zum anderen wurde bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ Pd mit einer nominellen Schichtdicke von $d = 0,04$ nm aufgebracht. Die Aufdampftrate betrug bei beiden Experimenten $R = 0,0049$ nm/s. Das Pd wurde aus einer Effusionszelle verdampft.

Abbildung 6.13 zeigt die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen nach der Pd-Beschichtung. Bei beiden Bildern betragen die Abbildungsparameter $U_T = +2$ V und $I_T = 0,3$ nA.

Bei der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Probe bildet das Pd Inseln, die homogen über die Oberfläche verteilt sind (Abbildung 6.13a). In Abbildung 6.13b ist die bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ aufgebrachte Schicht zu sehen. Auch hier wächst das Pd als Inseln auf, das SrTiO_3 -Substrat ist noch zwischen den Inseln zu sehen.

Beide Messungen zeigen, daß Volmer-Weber Wachstum für Pd auf $\text{SrTiO}_3(001)$ vorliegt.

6.1.3.4 Diskussion des Wachstumsmodus

Indirekte oberflächensensitive Untersuchungsmethoden lassen oftmals keine Unterscheidung zwischen Volmer-Weber-Wachstum und Stranski-Krastanov-Wachstum zu. Beide Wachstumsmodi zeigen bei höheren Schichtdicken Inseln. Bei SK-Wachstum werden aber erst eine bis drei Lagen im Lagenwachstum abgeschieden, auf denen dann Inseln aufwachsen. Auch aus TEM-Querschnittsproben, lassen sich oftmals keine klaren Aussagen bezüglich des Modus treffen. Für die Auswertung der Keimbildung (Kapitel 7) ist eine Unterscheidung jedoch wichtig, da SK-Wachstum im Anfangsstadium 2-dimensionale Keime ausbildet, VW-Wachstum 3-dimensionale.

Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse der STM-Messungen zeigt sich, daß Pd bei verschiedenen Temperaturen im Inselwachstum aufwächst. Bei Pd-Schichten, die bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ aufgewachsen ist kein vollständig bedecktes Substrat nachweisbar. Bei nominellen Schichtdicken von $d = 0,04$ nm ist zwischen den Inseln

das SrTiO_3 sichtbar (Abbildung 6.13b). Auch bei weiterem Aufdampfen zeigt sich nur eine Änderung in der Inseldichte, aber der Pd-Film schließt sich nicht (siehe Kapitel 7).

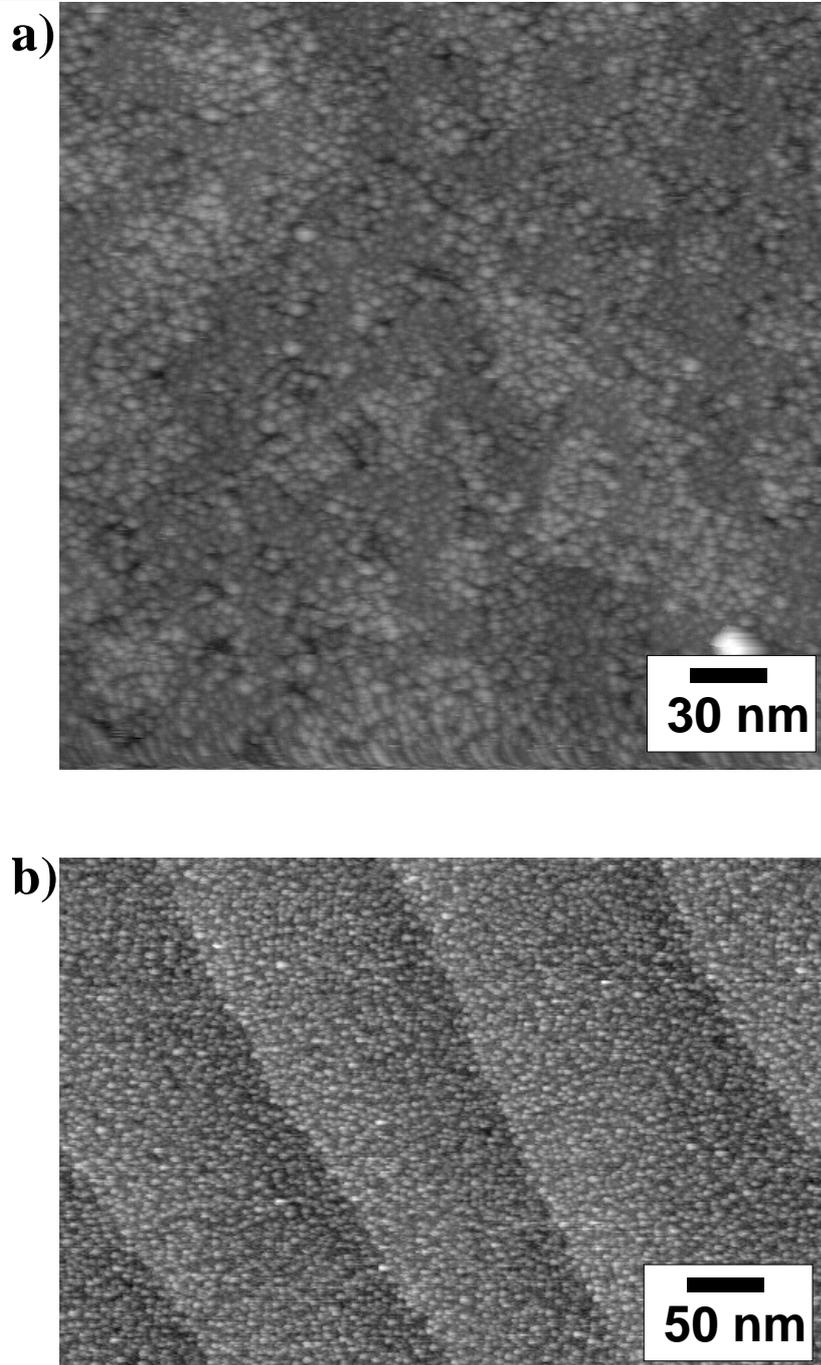


Abbildung 6.13: STM-Aufnahmen von $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen mit a) 0,016 nm Pd abgeschieden bei Raumtemperatur und b) 0,04 nm Pd abgeschieden bei 500°C. Beide Pd-Filme werden von Inseln gebildet. Bei Raumtemperatur sind die Inseln nicht homogen über die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche verteilt. Dies kann durch Löcher in den Terrassenoberflächen begründet sein.

Mit steigender Aufdampfrate, oder sinkender Substrattemperatur läßt sich theoretisch ein pseudo-2-dimensionales Wachstum erzwingen (siehe Kapitel 2.4.1). Dieser Einfluß der Aufdampfkinetik auf den Wachstumsmodus kann durch das erweiterte Bauer-Kriterium, in dem die Übersättigung mit einbezogen wird abgeschätzt werden.

Das einfache Bauer-Kriterium für VW-Wachstum $\gamma_S P \gamma_{GF} A \gamma_F$ (Gleichung (2.5)) ist auf jeden Fall erfüllt, da Pd(001) eine Oberflächenenergie von $\gamma_F = 2,2 \text{ Jm}^{-2}$ [Po-dríguez1993] und die TiO₂-terminierte SrTiO₃(001)-Oberfläche die Oberflächenenergie $\gamma_S = 0,89 \text{ Jm}^{-2}$ [Mackrodt1988] besitzt. D.h. die Differenz $\gamma_S - \gamma_F$ ist negativ, damit ist die Grenzflächenenergie γ_{GF} , die positiv sein muß, auf jeden Fall größer und Gleichung (2.5) folglich immer erfüllt.

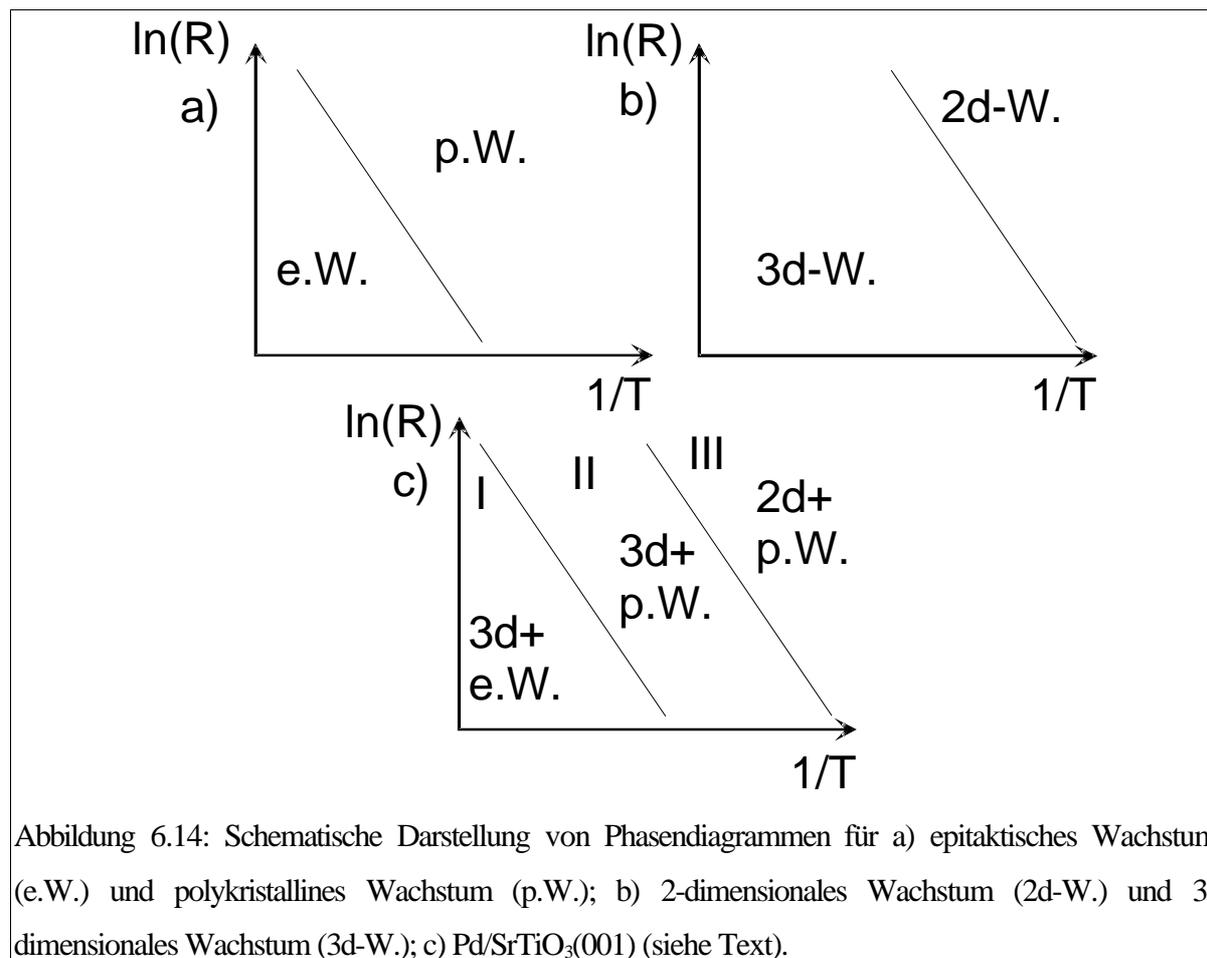
Die Übersättigung läßt sich aus dem gemessenen Wert für die Aufdampfrate $R = 0,0049 \text{ nm/s} \approx 2,9 \cdot 10^{17} \text{ Atome} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ und einem abgeschätzten Wert für die Gleichgewichtsrates $R_{GG} \approx 5,38 \cdot 10^{13} \text{ Atome} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (aus Gleichung (2.12) mit den Angaben $T_{\text{Sub}} = 773 \text{ K}$, $\nu \approx 10^{10} \text{ Hz}$ und $m = 106,4 \text{ u}$) ermitteln. Für die R_{GG} -Berechnung wurde die Adsorptionsenergie $E_a = 1,84 \text{ eV}$ (siehe Kapitel 7) verwendet. Für die Übersättigung ergibt sich dann: $\xi = 5,4 \cdot 10^3$. Die Änderung des chemischen Potentials der Gasphase pro Adatom beträgt damit $\Delta\mu/2kb^2 = 0,6 \text{ Jm}^{-2}$. Das erweiterte Bauer-Kriterium für VW-Wachstum lautet (Siehe Kapitel 2.4.1 und Gleichung (2.15)):

$$\gamma_S P \gamma_{GF} A \gamma_F B \frac{\Delta\mu}{2kb^2} \cdot \quad (6.2)$$

Werden die Werte von γ_S , γ_F und $\Delta\mu/2kb^2$ eingesetzt gilt für VW-Wachstum die Bedingung: $\gamma_{GF} > -0,7 \text{ Jm}^{-2}$.

Da die Grenze für VW-Wachstum deutlich unter dem experimentell und dem theoretisch ermittelten Wert für die Grenzflächenenergie ($\gamma_{GF}^{\text{Ex}} = 1,0 \pm 0,1 \text{ Jm}^{-2}$ und $\gamma_{GF}^{\text{Theo}} = 1,1 \text{ Jm}^{-2}$) liegt, ist die Bedingung erfüllt.

Bei niedrigen Temperaturen besteht die Möglichkeit, daß 2-dimensionales Wachstum auftritt. Die bei Raumtemperatur gewachsene Probe zeigt in der STM-Aufnahme Inseln. Das erweiterte Bauer-Kriterium ergibt (für $T_{\text{Sub}} = 300 \text{ K}$, $\nu \approx 10^{10} \text{ Hz}$ und $m = 106,4 \text{ u}$, $\gamma_{\text{Pd}}^{111} = 1,8 \text{ Jm}^{-2}$ und $R \approx 2,9 \cdot 10^{17} \text{ Atome} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) eine Übersättigung von $\xi = 1,6 \cdot 10^{21}$. Damit ergibt sich $\Delta\mu/2kb^2 = 1,3 \text{ Jm}^{-2}$. Oder $\gamma_{GF} > 0,4 \text{ Jm}^{-2}$. Auch hier ist die Bedingung für VW-Wachstum erfüllt.



Pd wächst also bei allen, in dieser Arbeit verwendeten Wachstumsparametern im Inselwachstum. Damit ist die Verwendung der Ratentheorie für den 3-dimensionalen Fall in Kapitel 7 durch das Experiment und durch eine Untersuchung der Einflüsse der Oberflächen- und Grenzflächenenergie sowie der Übersättigung gerechtfertigt. Für Pd existieren bereits u.a. Arbeiten auf TiO₂, ZnO, Al₂O₃, MgO und SiO₂, sie sind in Kapitel 3 in Tabelle 3.2 aufgelistet. Dabei ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse. In den meisten Untersuchungen wurden indirekte Methoden, z.B. AES und He-Streuung verwendet. Direkt abbildende Untersuchungen finden sich nur bei Xu [Xu1997] und Chapon [Chapon1985], bzw. im Übersichtsartikel von Henry [Henry1998]. Ausführliche STM-Messungen von Xu [Xu1997] auf der TiO₂(110)-Oberfläche zeigen ebenso ein VW-Wachstum wie die TEM-Untersuchungen von Chapon [Chapon1985].

6.1.4 Abschließende Diskussion der Epitaxie und des Wachstumsmodus

Die Epitaxiebeziehung und der Wachstumsmodus sind eine Funktion von der Wachstumstemperatur und der Abscheiderate. Die Abhängigkeit Epitaxiebeziehung

läßt sich schematisch, wie in Abbildung 6.14a dargestellt abbilden. Die Bereiche des polykristallinen und des epitaktischen Wachstums sind in der $\ln(R)-1/T$ Darstellung durch eine Gerade getrennt. Die Steigung der Geraden ist vergleichbar mit der Diffusionsenergie E_d . Für Pd/SrTiO₃(001) läßt sich der Übergang von rein epitaktischem Wachstum zu gemischtem Wachstum gut durch die, in Kapitel 7 ermittelte Diffusionsenergie $E_d = 0,57$ eV beschreiben. Bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich ein Übergang von dem gemischten (001) und {111}-Wachstum zu reinem {111}-Wachstum. Auch dieser Übergang kann man näherungsweise durch eine Gerade mit der Steigung E_d beschreiben. Die Keime die sich in dem Bereich des {111}-Wachstums bilden besitzen auf grund der relativ niedrigen Temperatur nicht die Möglichkeit sich umzuorientieren.

Für die Wachstumsparameterabhängigkeit des Wachstumsmodus gilt ein ähnliches Bild (Abbildung 6.14b). Bei niedrigen Temperaturen und hohen Abscheideraten bildet sich aufgrund der hohen Keimbildungsrate und der niedrigen Diffusivität ein pseudo-2-dimensionales Wachstum aus. Dagegen wird ein nicht-reaktives Metall bei hohen Wachstumstemperaturen und niedrigeren Aufdampfraten ein 3-dimensionales Wachstum bevorzugen. Die beiden Bereiche sind auch hier, in der Arrhenius-Auftragung, durch eine Gerade getrennt. Die Steigung muß nicht E_d entsprechen. Für Pd zeigt sich für alle experimentell erreichbaren Wachstumsparameter ein Inselwachstum.

Werden für Pd aus SrTiO₃(001) Abbildungen 6.14a und 6.14b kombiniert, so ergibt sich ein schematisches Phasendiagramm (Abbildung 6.14c). Es sind drei Bereiche abgebildet, in Bereich I zeigt Pd epitaktisches Inselwachstum. Daneben existiert ein Bereich II in dem Inseln wachsen, die {111} und (001) orientiert sind. Bereich III ist mit den in dieser Arbeit erreichbaren Aufdampfraten und Wachstumstemperaturen nicht erreichbar, dort würde Pd ein 2-dimensionales Wachstum zeigen, die Keime wären willkürlich orientiert. Der Übergang von Bereich II zu Bereich I ist, wie hier gezeigt nicht abrupt, sondern es existiert eine Übergangszone in der neben den {111}-Keimen auch epitaktische Keime gebildet werden. Erst bei höheren Temperaturen werden ausschließlich epitaktische Keime gebildet.

6.2 Filmentstehung bei höheren Temperaturen

Es wurde gezeigt, daß die Morphologie der Pd-Filme von der Substrattemperatur während des Abscheidenvorgangs abhängt. Die Variation der Substrattemperatur erlaubt es Diffusionsprozesse auf den Pd-Inseln zu aktivieren. Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird die Diffusion ablaufen. Durch die Diffusionsvorgänge auf den Inseloberflächen können kleine Inseln vollständig koaleszieren. Vollständige Koaleszenz führt zu einer Abnahme der Inselgrundflächen und verringert damit die bedeckte Fläche des Substrats [Jeffers1994]. Experimentell ist beobachtet worden, daß eine kritische Inselgröße existiert, ab der die Inseln nicht mehr vollständig koaleszieren. Die Inseln sind dann nicht mehr selbstähnlich, sondern bilden eine verschmierte, fingerartige Struktur aus [Jeffers1994]. Weiteres Beschichten führt zu einer vernetzten Inselstruktur. Den Übergang von den selbstähnlichen Inseln zu der fingerartigen Struktur konnte Jeffers [Jeffers1994] durch ein einfaches kinetisches Modell erklären.

Dieses Modell wird in dieser Arbeit dazu verwendet, aus den Morphologieänderungen während des Schichtwachstums die Größenordnung des Vorfaktors der Pd

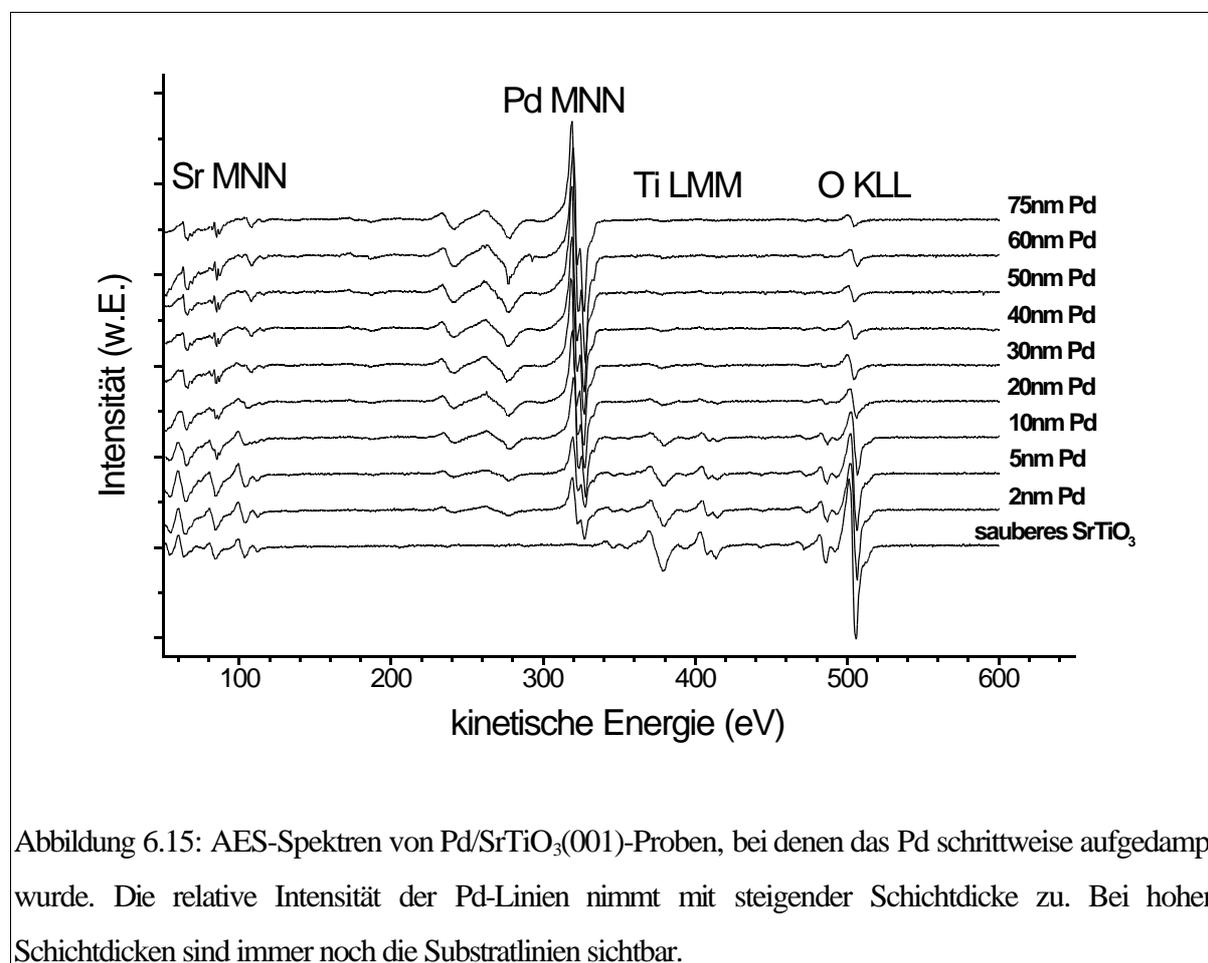


Abbildung 6.15: AES-Spektren von Pd/SrTiO₃(001)-Proben, bei denen das Pd schrittweise aufgedampft wurde. Die relative Intensität der Pd-Linien nimmt mit steigender Schichtdicke zu. Bei hohen Schichtdicken sind immer noch die Substratlinien sichtbar.

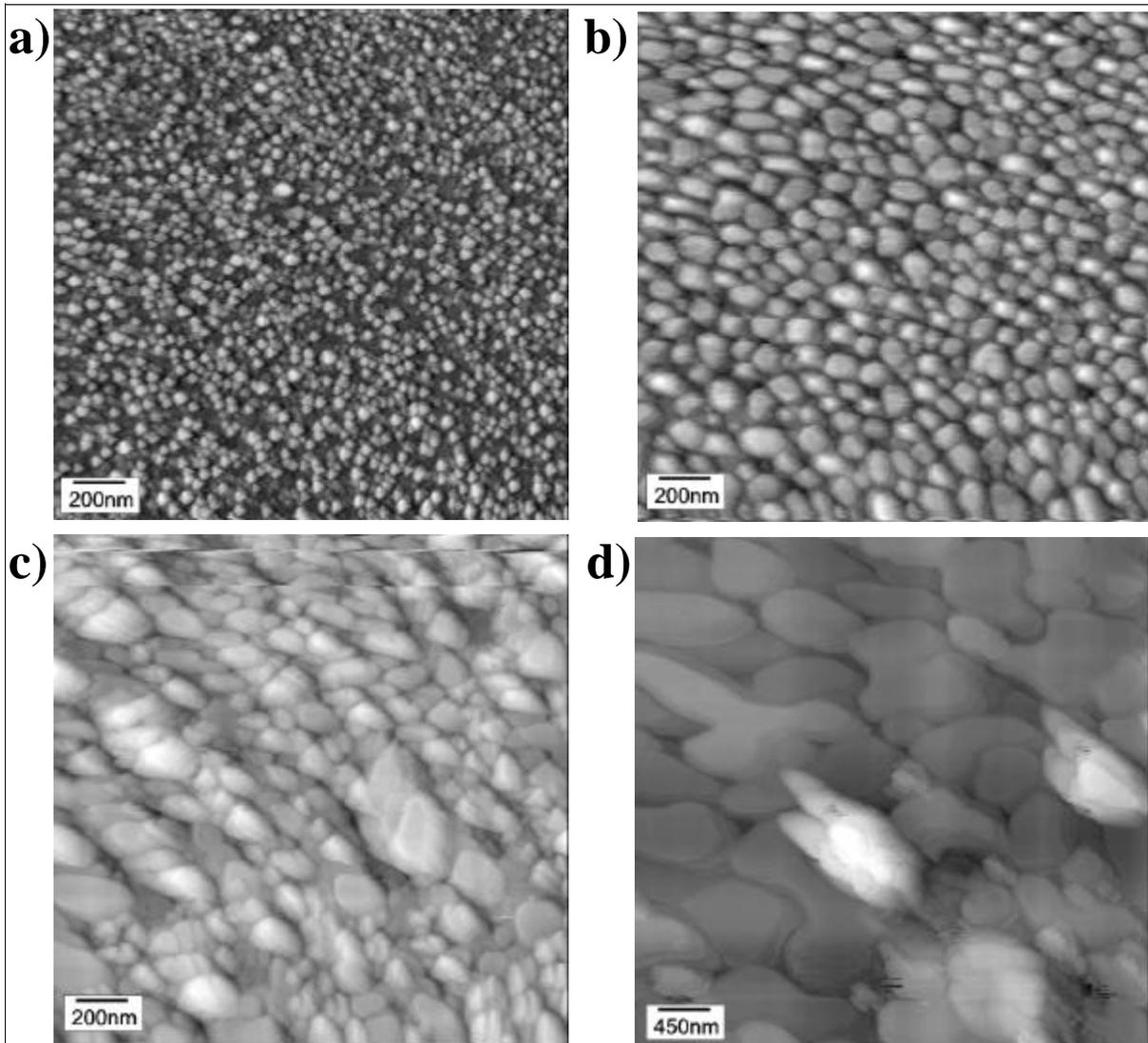


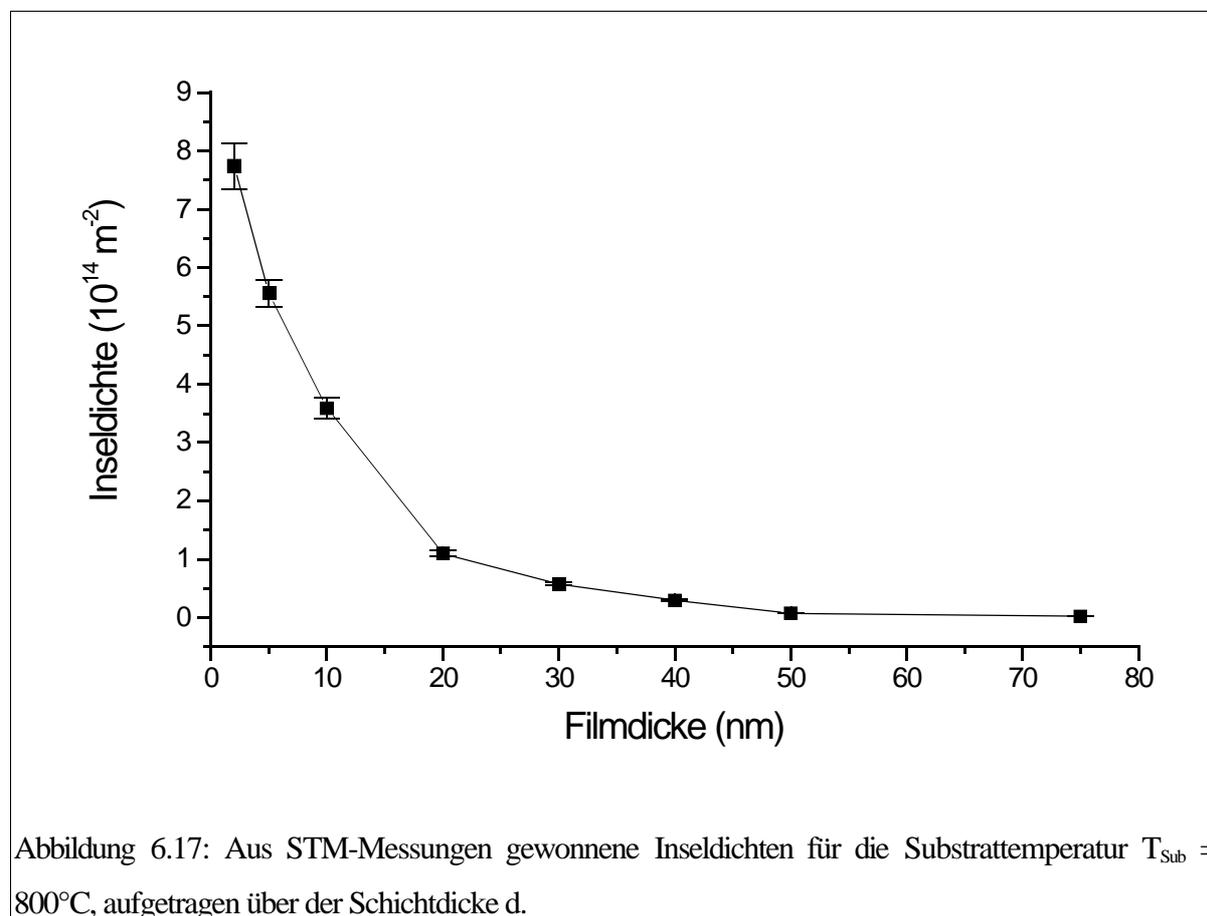
Abbildung 6.16: STM-Bilder von SrTiO₃(001)-Oberflächen, auf die Pd mit verschiedenen nominellen Schichtdicken abgeschieden wurde. a) $d = 2$ nm, b) $d = 20$ nm, c) $d = 30$ nm und d) $d = 75$ nm Pd. Bei 2 nm und 20 nm besitzen die Inseln eine annähernd runde Grundfläche. Bei 30 nm bilden sich durch unvollständige Koaleszenz unregelmäßige Inseln aus. Bei 75 nm wird der Film von Inseln mit deutlichen Formunterschieden gebildet.

Selbstdiffusion auf der Oberfläche zu bestimmen. Zusätzlich ist es möglich, die Film-entstehung durch die Pd-Selbstdiffusion zu beschreiben. Eine Beschreibung des Modells findet sich in Kapitel 2.4.3.

Eine schrittweise Beschichtung einer SrTiO₃(001)-Oberfläche mit anschließenden STM und AES-Untersuchungen macht es möglich, die durchschnittliche kritische Inselgröße zu bestimmen. Aus den STM-Aufnahmen läßt sich die Inseldichte n_x ermitteln, aus den AES-Messungen die relative Bedeckung der Substratoberfläche c_{STO} . Die Werte sind in Tabelle 6.1 angegeben. Aus n_x und c_{STO} kann die durchschnittliche Inselgröße $A_{\text{Pd}} = (1 - c_{\text{STO}})/n_x$ bestimmt werden.

6.2.1 Experimente

Eine $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche, die wie in Kapitel 5 beschrieben präpariert wurde, wurde bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 800^\circ\text{C}$ bedampft. Vor dem Aufwachsen der Pd-Schicht ließ sich kein adsorbierter Kohlenstoff auf der Oberfläche mittels AES nachweisen (Abbildung 6.15). Das Pd wurde aus einem Elektronenstrahlverdampfer abgeschieden, die Aufdampftrate betrug $R = 0,01 \text{ nm/s}$. Das Pd wurde schrittweise aufgebracht. Nach jedem Beschichtungsschritt wurde die Homogenität und der Verunreinigungsgrad der Schicht mit AES untersucht, wobei sich weder Kohlenstoff noch sonstige Adsorbate nachweisen ließen. Nach den AES-Messungen war die Probe soweit abgekühlt, daß STM-Messungen an ihr durchgeführt werden konnten. Der Abkühlvorgang mußte möglichst schnell vonstatten gehen, damit sich die Strukturen der Pd-Inseln nicht durch thermisch angeregte Diffusion verändern konnten. Nach den STM-Messungen wurde sie wieder auf die Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 800^\circ\text{C}$ aufgeheizt und erneut beschichtet. Um eine Morphologieveränderung beim Aufheizen möglichst gering zu halten, wurde die Substrattemperatur von unten angenähert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich beim Aufheizen



die Inseldichte durch Ostwald-Reifung verringert. Dadurch kann sich bei der Verwendung des Modells von Jeffers [Jeffers1994] ein zu großer Wert für die Selbstdiffusion von Pd auf Pd ergeben.

Bei einer Schichtdicke von 2 nm sind deutlich Inseln zu sehen, welche alle eine runde Grundfläche besitzen (Abbildung 6.16a). Mit steigender Schichtdicke nimmt die Inselzahl ab, die Inseln behalten aber ihre runde Grundform. Ab einer Schichtdicke von 30 nm zeigen sich fingerartige Strukturen (Abbildung 6.16c), die darauf hinweisen, daß die Inseln nach dem Berühren nicht mehr vollständig verschmelzen. Diese Strukturen bleiben auch bei größeren Schichtdicken erhalten (Abbildung 6.16d).

Aus den STM-Bildern läßt sich die Zahl der Inseln pro Fläche n_x für eine bestimmte Schichtdicke d ermitteln.

d (nm)	$n_x (10^{14} \text{ m}^{-2})$	$c_{\text{STO}} (\%)$	$c_{\text{Pd}} (\%)$	$A_{\text{Pd}} (\text{nm}^2)$
2	7,74	90,5	9,5	$1,23 \cdot 10^2$
5	5,56	86,8	13,2	$2,37 \cdot 10^2$
10	3,59	70,2	29,8	$8,31 \cdot 10^2$
20	1,10	54,1	45,9	$4,17 \cdot 10^3$
30	0,575	40,5	59,5	$1,03 \cdot 10^4$
40	0,298	31,1	68,9	$2,62 \cdot 10^4$
50	0,075	27,0	73,0	$9,73 \cdot 10^4$
60	0,039	26,8	73,2	$1,86 \cdot 10^5$
75	0,026	21,1	78,9	$3,08 \cdot 10^5$

Tabelle 6.1: Inseldichte n_x , prozentuale Bedeckung c_{STO} für SrTiO₃ und c_{Pd} für Pd sowie die daraus resultierende mittlere Inselgröße A_{Pd} der Pd-Inseln für verschiedene Schichtdicken d des Pd-Films bei 800°C.

Die Inseldichte ist in Abbildung 6.17 über der Bedeckung aufgetragen, die Kurve ist monoton fallend. Aus ihr ist abzulesen, daß die Inseln bei 2 nm Filmdicke bereits miteinander verschmelzen.

In den Augerspektren nimmt die Intensitäten der Pd-Linien mit fortschreitender Schichtdicke zu (Abbildung 6.15). Aus den Intensitätsverhältnissen der Substratlinien und der Pd-Linien läßt sich die relative Oberflächenbedeckung c_{Pd} und c_{STO} errechnen. Der Formalismus für diese Auswertung ist in Kapitel 4.3.1.3 angegeben. Der Querschnitt der Inselform wurde als Rechteck angenommen. Die freie Weglänge λ der Augerelektronen wurde Seah [Seah1988] entnommen, sie betrug für den

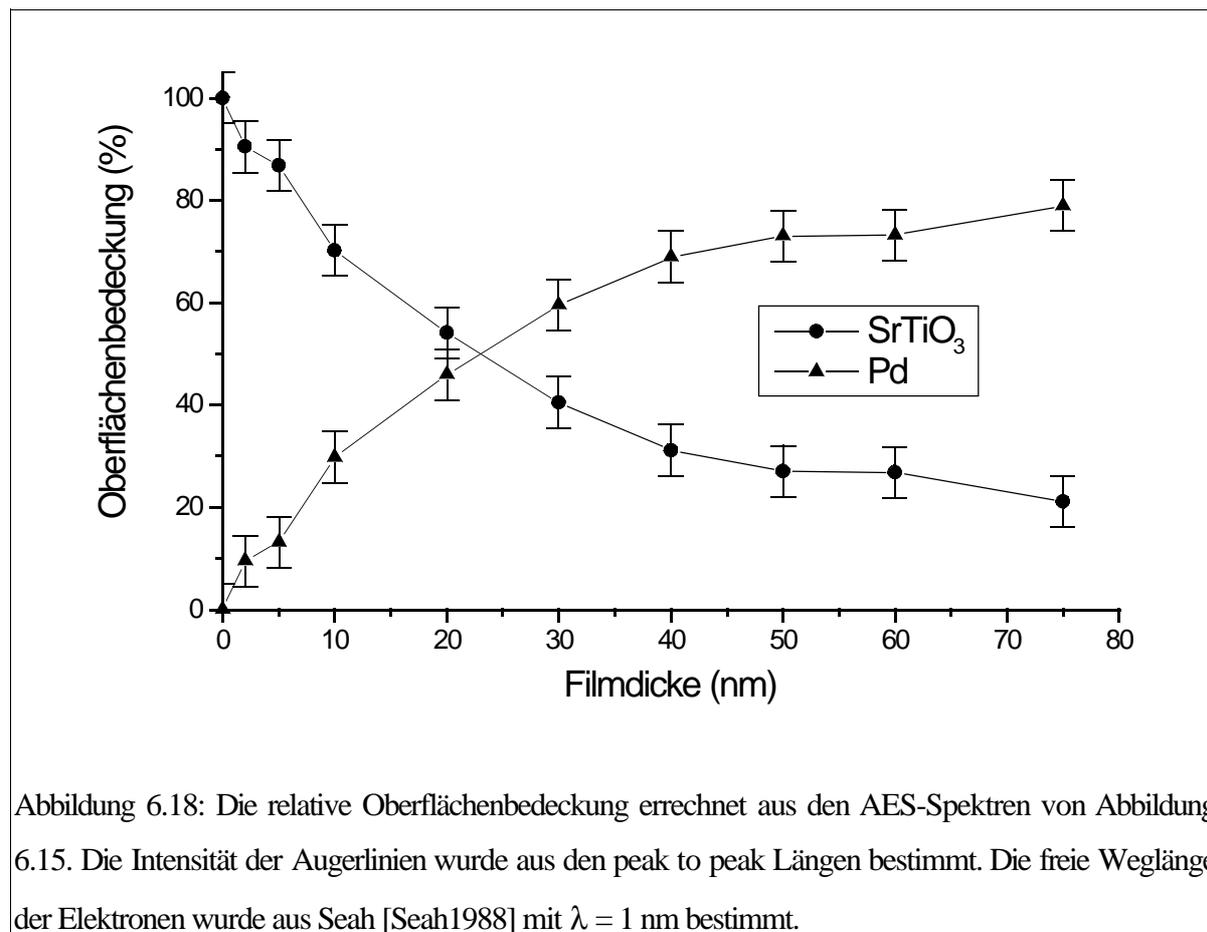


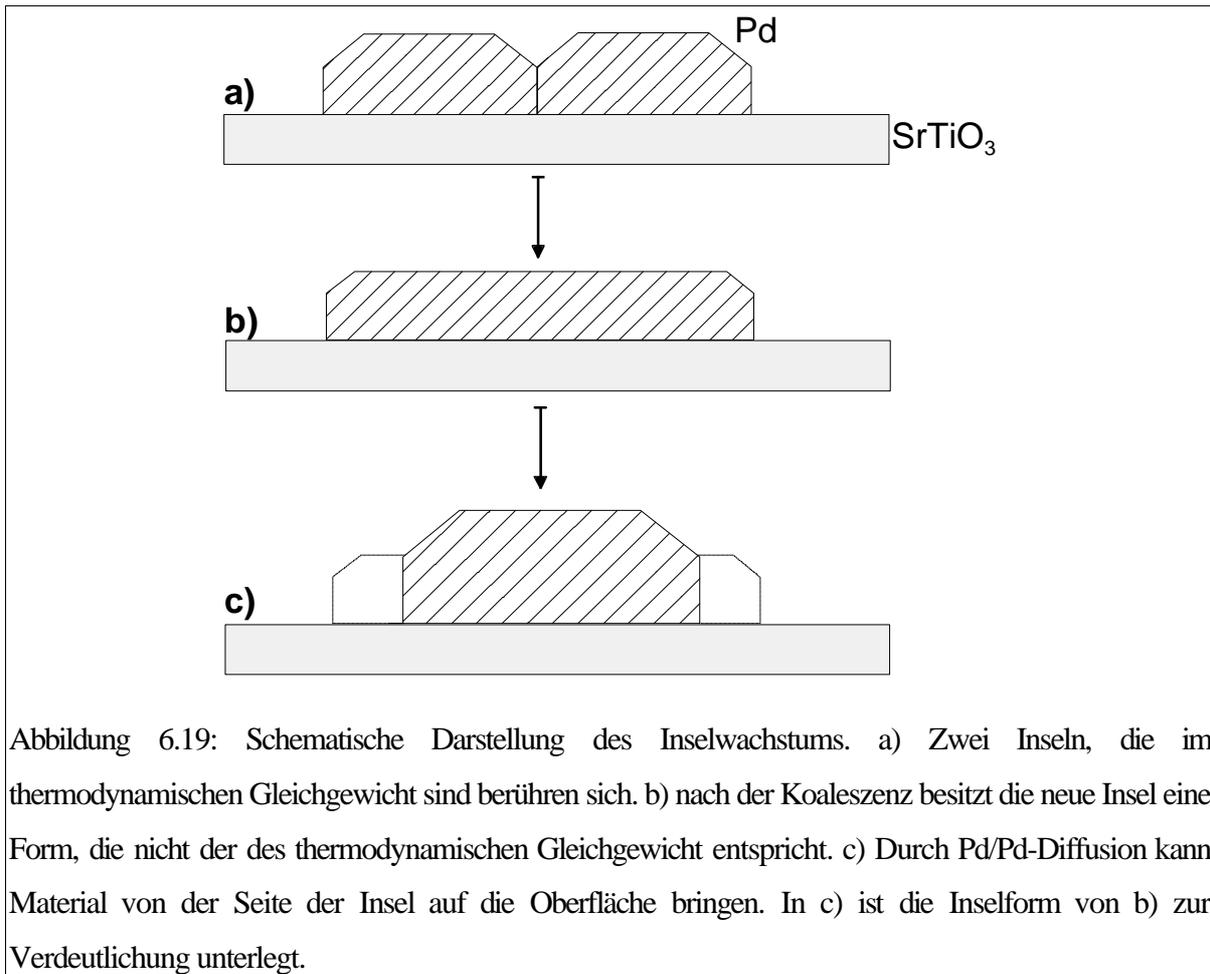
Abbildung 6.18: Die relative Oberflächenbedeckung errechnet aus den AES-Spektren von Abbildung 6.15. Die Intensität der Augerlinien wurde aus den peak to peak Längen bestimmt. Die freie Weglänge der Elektronen wurde aus Seah [Seah1988] mit $\lambda = 1$ nm bestimmt.

hier verwendeten Energiebereich der AES-Elektronen $\lambda \approx 1$ nm. Die Bedeckung nimmt mit steigender Schichtdicke immer weiter zu, bis sie bei der Schichtdicke von $d = 75$ nm den Wert 79% erreicht. Die Bedeckung ist in Abbildung 6.18 aufgetragen. Aus der Bedeckung und der Inseldichte kann man eine mittlere Fläche pro Insel errechnen. Die Fläche ist in Abbildung 6.20 über der Schichtdicke aufgetragen. Bei etwa $d = 40$ nm Filmdicke ist eine Steigungsänderung sichtbar. An die Experimentellen Werte oberhalb und unterhalb von $d = 40$ nm wurde jeweils eine Gerade angepaßt. Der Schnittpunkt liegt bei $d = 39$ nm, die dazugehörige durchschnittliche Inselfläche beträgt $A_C = 1,2 \cdot 10^4$ nm².

6.2.2. Diskussion

In dem verwendeten Modell läßt sich die Zeit, die zwei sphärische Inseln benötigen um vollständig zu koaleszieren, durch ([Jeffers1994] und Kapitel 2.4.3):

$$\tau_{\text{coal}} = 0,4E \frac{kTr^4}{D_s \gamma \Omega^{4/3}} \cdot$$



berechnen. τ_{coal} ist indirekt proportional zu der Oberflächendiffusion D_s , der Oberflächenenergie γ und dem Atomvolumen $\Omega^{4/3}$ und direkt proportional zur Temperatur T und dem Radius r^4 . Vollständige Koaleszenz ist dadurch charakterisiert, daß die verschmolzene Insel dieselbe Gleichgewichtsgestalt angenommen hat wie die beiden Ausgangsinseln. Die vollständige und unvollständige Koaleszenz sind in Abbildung 6.18 schematisch dargestellt. Die Koaleszenz wird durch die Diffusion der Pd-Atome auf den Inseln bestimmt (siehe z.B. [Ohring1992]).

Eine Insel vergrößert sich durch Anlagerung von Pd-Atomen aus der Gasphase und durch Einfang von Pd-Adatomen von der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche. Die eingefangenen Pd-Atome werden auf der Insel diffundieren und versuchen energetisch günstige Plätze zu finden. Kann dieser Prozeß ungestört ablaufen, nehmen die Inseln eine der thermodynamischen Gleichgewichtsgestalt entsprechende Form an. Durch weitere Anlagerung von Pd-Adatomen wächst die Insel lateral.

Berühren sich zwei Inseln, so tritt Koaleszenz auf (Abbildung 6.19a). Nach der Koaleszenz ist die Inseln nicht mehr im Gleichgewicht (Abbildung 6.19b), sie ist nur unvollständig koalesziert. Durch Diffusion kann ein Teil des Pd auf der Insel umgelagert werden und die Insel schrumpft lateral (Abbildung 6.19c). Damit vergrößert sich

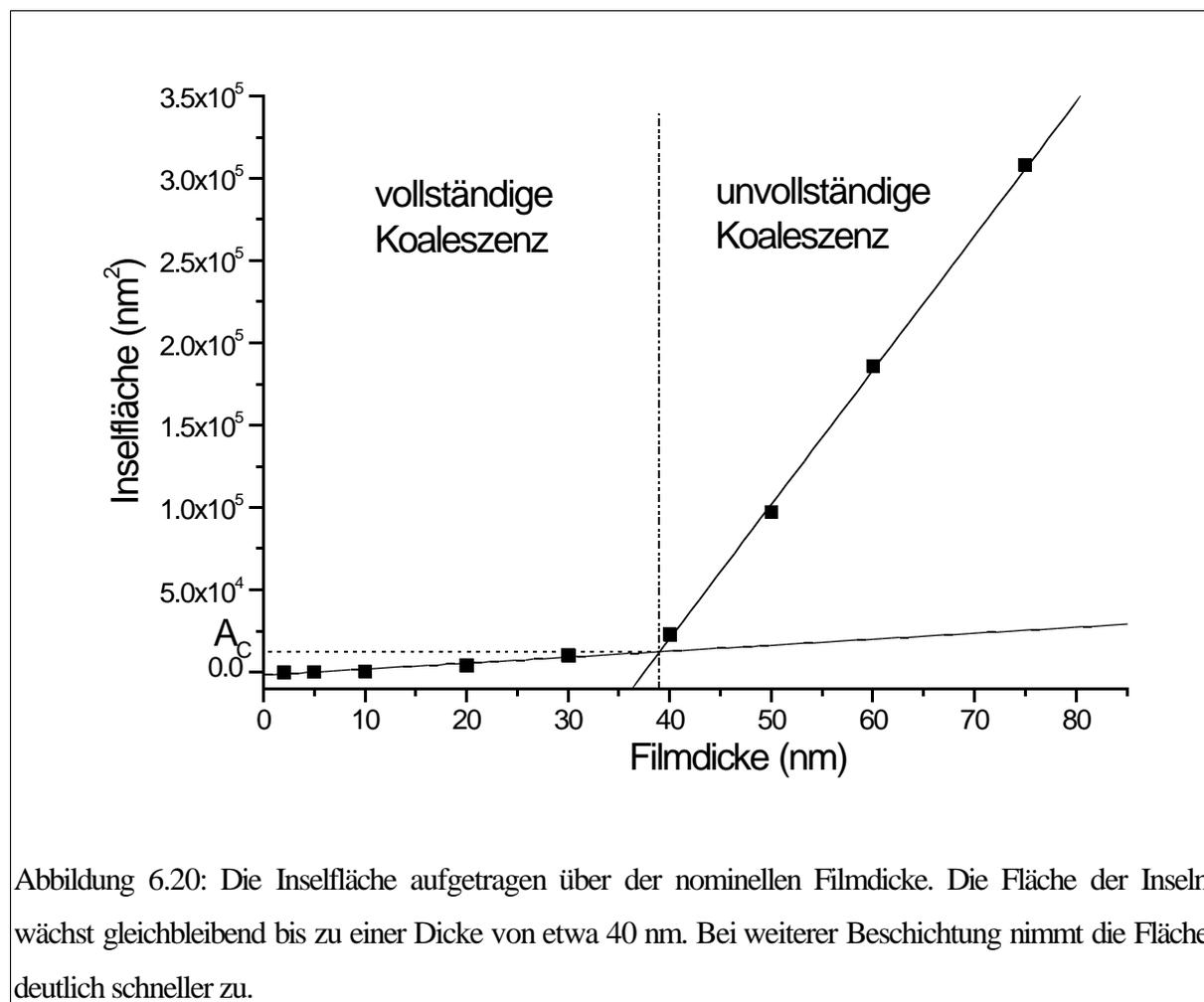


Abbildung 6.20: Die Inselfläche aufgetragen über der nominellen Filmdicke. Die Fläche der Inseln wächst gleichbleibend bis zu einer Dicke von etwa 40 nm. Bei weiterer Beschichtung nimmt die Fläche deutlich schneller zu.

der Anteil des unbedecktes Substrats. Auf dem unbedeckten Substrat können sich neue Keime bilden, dieser Prozeß wird im weiteren vernachlässigt.

Wird während des Umlagerungsprozesses der nächste Koaleszenzprozeß eingeleitet, bleibt die Umlagerung unvollständig. Die Insel wird in einem thermodynamisch ungünstigen Zustand eingefroren, das Verhältnis von Höhe zu Radius wird kleiner. Durch weitere (unvollständige) Koaleszenzprozesse wächst die Inselfläche dann schneller. Mit steigender nomineller Schichtdicke verschmelzen die Inseln zu einem geschlossenen Film. Nur an Stellen, an denen die treibende Kraft aufgrund großer Krümmungen der Inseln sehr groß ist, bleibt die Diffusion ungestört. Bleibt die Koaleszenz unvollständig, wächst die Insel deutlich schneller lateral, als in die Höhe. Wird nun die Inselfläche über der Aufdampfzeit oder über der nominellen Schichtdicke aufgetragen, kann man aus dem beobachteten Übergang von vollständiger zu unvollständiger Koaleszenz die Selbstdiffusionskonstante für Pd bestimmen.

Aus einer Inselflächen-über-Schichtdicken-Auftragung soll im weiteren die Selbstdiffusion von Pd bestimmt werden. Gleichung (2.39) soll im folgenden dazu verwendet werden, um aus der kritischen Inselgröße, bei der keine vollständige Koaleszenz

mehr auftritt die Pd Selbstdiffusion zu bestimmen. Die Gleichungen wurden streng genommen für Sphären aufgestellt, lassen sich aber, durch die Wahl der Vorfaktoren auf nicht-sphärische Inseln anwenden. Die Zeit, die eine Insel benötigt um die nächste Insel durch Wachstum zu berühren, ist [Jeffers1994]:

$$\tau_{\text{spr}} \approx 0,7 \frac{\alpha r}{R \Omega}$$

α ist das Verhältnis aus Höhe zu Radius der Inseln, r der Inselradius und R die Aufdampfrate. Nur für $\tau_{\text{spr}} < \tau_{\text{coal}}$ können die Inseln vollständig koaleszieren, d.h. die koaleszierte Insel wird wieder die Gleichgewichtsgestalt annehmen. Ist $\tau_{\text{spr}} = \tau_{\text{coal}}$ oder $\tau_{\text{spr}} > \tau_{\text{coal}}$ wird die Koaleszenz dadurch behindert, daß eine Insel bereits ihren nächsten Nachbarn berührt und ein erneuter Koaleszenzprozeß anfängt. Der kritische Inselradius ist durch $\tau_{\text{spr}} = \tau_{\text{coal}}$ festgelegt:

$$r_c \approx \left(\frac{\alpha D_s \gamma \Omega}{k T_{\text{sub}} R} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Der kritische Radius r_c kann näherungsweise aus der oben bestimmten kritischen Fläche $A_c = \pi \cdot r_c^2$ ermittelt werden, er beträgt $r_c = 60$ nm.

Mit der Aufdampfrate $R = 0,01$ nm/s = $1,16 \cdot 10^{18}$ Atome/sm², $\Omega = 1,47 \cdot 10^{-29}$ m³, $\alpha \approx 1$, $\gamma \approx 2$ Jm⁻² und $kT_{\text{sub}} \approx 1,38 \cdot 10^{-20}$ J erhält man:

$$D_s \approx \frac{r_c^3 R k T_{\text{sub}}}{\gamma \Omega^{1/3}} = 7 \cdot 10^{15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Für die Oberflächendiffusion D_s gilt außerdem $D_s = D_0 \cdot \exp(-E_d^{\text{Pd}}/kT_{\text{sub}})$. Mehl und Mitautoren [Mehl1999] haben mit der „embedded atom method“ (EAM) die Selbstdiffusionsenergien E_d von kubisch flächenzentrierten Metallen auf der (001)-Oberfläche berechnet. Für die Pd-Selbstdiffusion auf der (001)-Oberfläche errechneten sie $E_d^{\text{Pd}} = 0,71$ eV [Mehl1999]. Evans und Mitarbeiter ermittelten aus Beugung niederenergetischer Elektronen eine Selbstdiffusionsenergie von $E_d^{\text{Pd}} = 0,61$ eV [Evans1993].

Wird das arithmetische Mittel aus theoretischem und experimentellem Wert in $D_s = D_0 \cdot \exp(-E_d^{\text{Pd}}/kT)$ eingesetzt, läßt sich der Diffusionsvorfaktor zu $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-11}$ m²s⁻¹ berechnen. Hier ist zu berücksichtigen, daß $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-11}$ m²s⁻¹ als eine obere Grenze angenommen werden kann, da sich die Inselflächen mit jedem Aufdampfschritt aufgrund des Abkühl- und Heizvorgangs leicht verändern können.

7. Keimbildung

Im vorigen Kapitel wurden der Wachstumsmodus und die optimalen Abscheidebedingungen für epitaktisches Wachstum bestimmt. Im folgenden Kapitel wird ausgehend von diesen Ergebnissen und STM-Untersuchungen und auf der Basis der Rautentheorie von Venables [Venables1973] die Keimbildung von Pd/SrTiO₃(001) untersucht. Aus der Kenntnis des Kondensationsbereichs und der kritischen Keimgröße kann damit bei bekannter Keimbildungsenergie E_i die Diffusionsenergie E_d und die Adsorptionsenergie E_a errechnet werden.

Das System Pd/SrTiO₃(001) ist aufgrund des epitaktischen Wachstums bei Substrattemperaturen oberhalb von $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ besonders für die Keimbildungsuntersuchungen geeignet. Zusätzlich dazu bilden Pd und SrTiO₃(001) bei diesen Temperaturen eine stabile Grenzfläche. Die Grenzfläche ist atomar scharf.

7.1 Experimente

Die verwendeten SrTiO₃(001)-Oberflächen sind nach Kapitel 5 präpariert worden. Für jedes Aufdampfexperiment wurde ein neuer Kristall verwendet.

Durch die Präparation ergab sich eine fast adsorbatfreie Oberfläche. Sie ist durch STM und AES-Messungen vor und nach jedem Aufdampfschritt nachgewiesen worden. Auf den SrTiO₃(001)-Oberflächen war nach der Präparation kein Kohlenstoff mit AES nachweisbar. Damit lag die C-Oberflächenkonzentration unterhalb von 0,1%. Das Verdampfen von Pd erfolgte aus einer Effusionszelle.

Aus Kapitel 6 sind die Wachstumsparameter R und T_{Sub} bekannt, bei denen Pd epitaktische Inseln auf SrTiO₃(001) bildet.

In einer ersten Reihe von Experimenten wurde die Aufdampfrate R konstant gehalten. Sie betrug $R = 0,0049 \pm 0,0003$ nm/s. Die Substrattemperatur wurde von $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ auf $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ und auf $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ variiert. Die Temperaturen wurden mit der in Anhang A3 angegebenen Kurve kalibriert. Wie sich in Kapitel 6.1 zeigte, wachsen bei diesen Temperaturen epitaktische Inseln. Für jede Substrattemperatur konnten die Inseldichten in Abhängigkeit der Bedeckung ausgewertet werden. Die Inseldichte ist definiert als die Zahl der stabilen Inseln pro Fläche (siehe auch Kapitel 2.4.2).

In einer zweiten Reihe von Experimenten konnten die Inseldichten zusätzlich bei

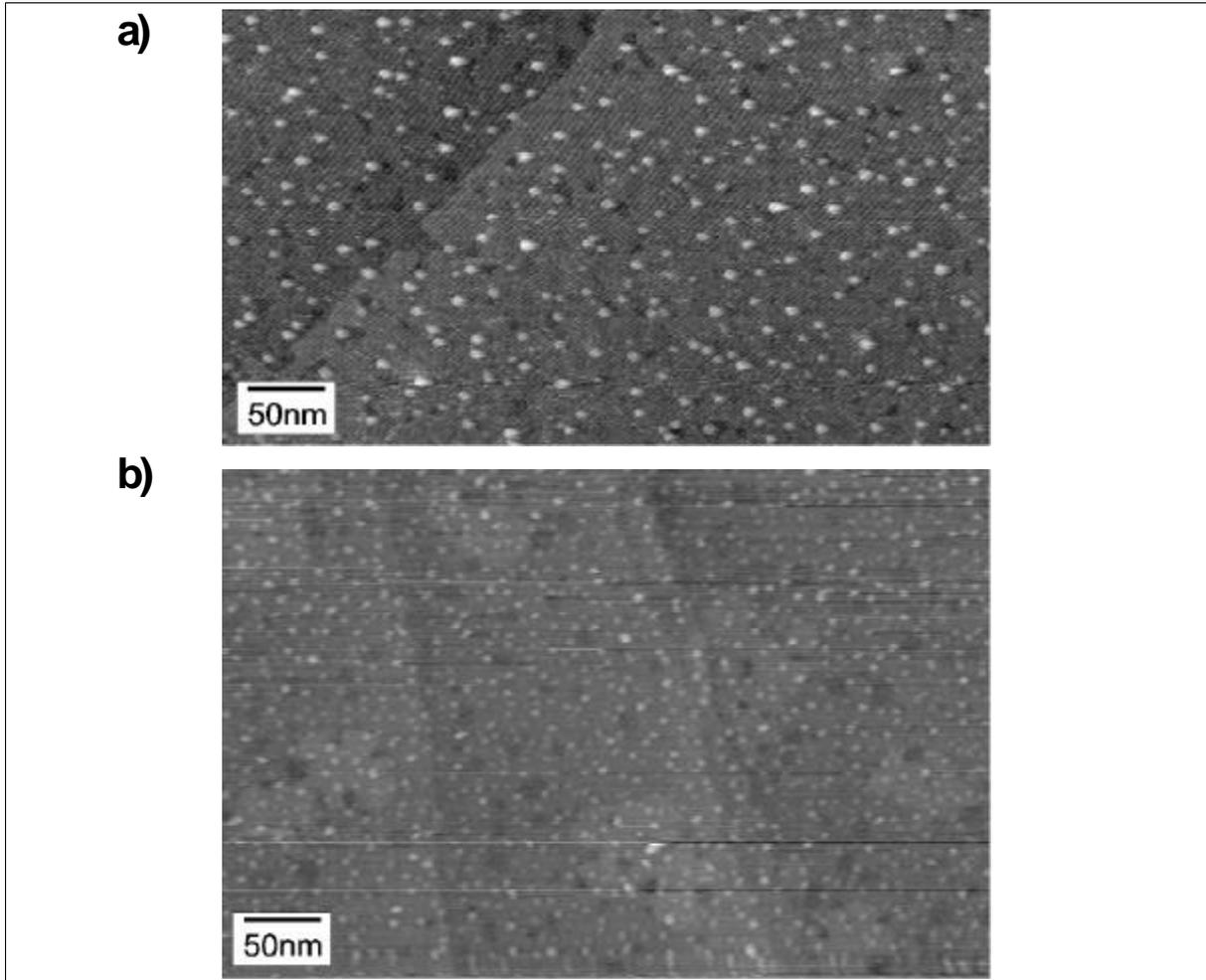


Abbildung 7.1: STM-Aufnahmen von SrTiO₃(001)-Oberflächen, welche mit nominell $d = 0,04$ nm Pd bedampft wurden. a) $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$, $n_x = 2,0 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$; b) $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$, $n_x = 5,9 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$; c) $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$, $n_x = 25 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Bei allen drei Temperaturen wird der Pd-Film von einzelnen, isolierten Inseln gebildet, besonders bei den Aufnahmen bei $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ ist das unbedeckte Substrat noch gut sichtbar. Durch die Bilder a) und b) verlaufen Stufen, die Pd-Inseln reihen sich nicht an den Stufenkanten auf. Deutlich sichtbar ist die Zunahme der Inseldichten mit fallender Temperatur. Die Schichten wurde mit der Aufdampftrate $R = 0,0049$ nm/s abgeschieden. Alle STM-Aufnahmen wurden bei $U_T = +2$ V, $I_T = 0,2$ nA aufgenommen.

Aufdampftraten von $R = 0,0010 \pm 0,0003$ nm/s und $R = 0,0083 \pm 0,0003$ nm/s bei einer festen Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Die Aufdampftrate R wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes ermittelt. R ist vor jedem Aufdampfschritt kontrolliert und gegebenenfalls nachgeregelt worden.

Während der Abkühlzeit wurde mit AES die Gleichverteilung des aufgedampften Palladiums nachgewiesen. Es zeigen sich keine Intensitätsschwankungen, die auf Schichtinhomogenitäten hinweisen. Die STM-Bilder wurden 40 min nachdem der Aufdampfvorgang abgeschlossen und die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt

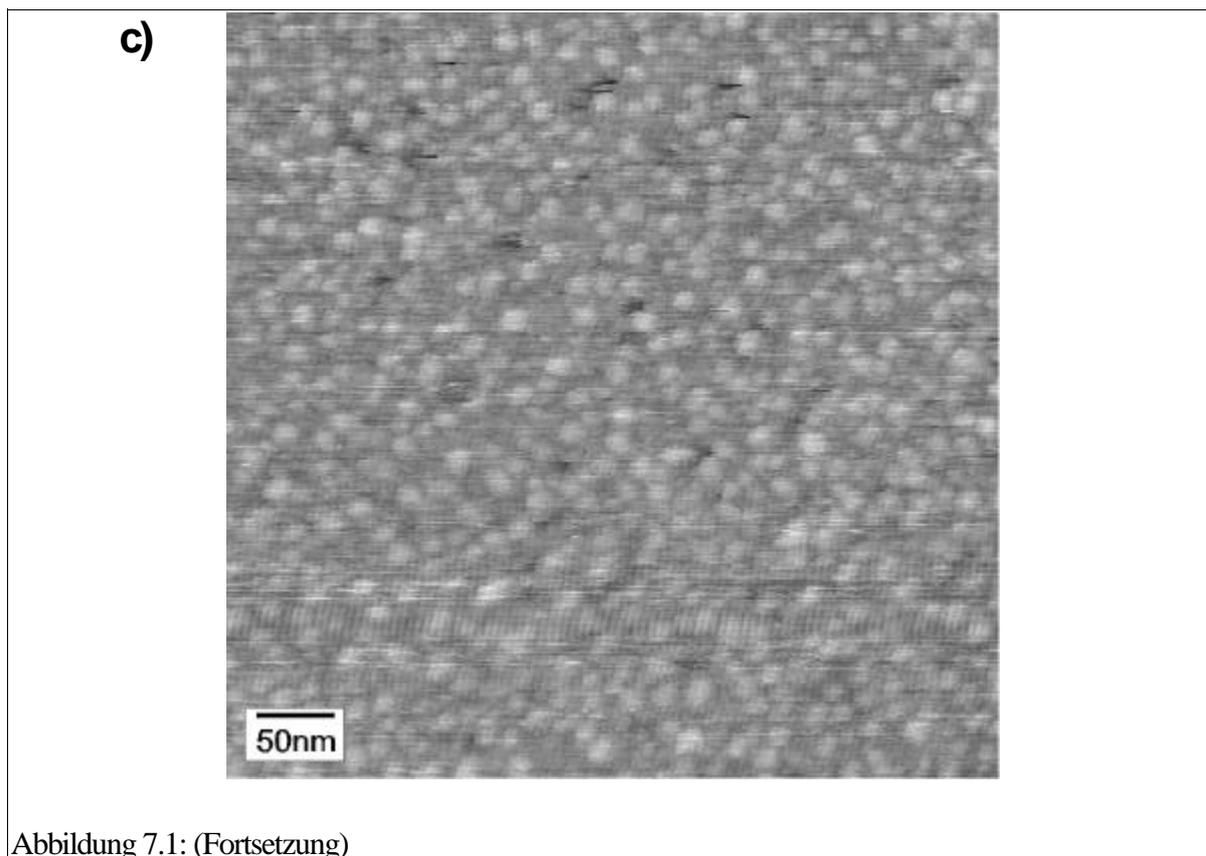


Abbildung 7.1: (Fortsetzung)

waren aufgenommen.

STM-Bilder wurden mindestens an zwei verschiedenen, mehrere mm entfernten Stellen an der Oberfläche aufgezeichnet. Aus den Inseldichten der verschiedenen Meßorte sind Mittelwerte errechnet worden.

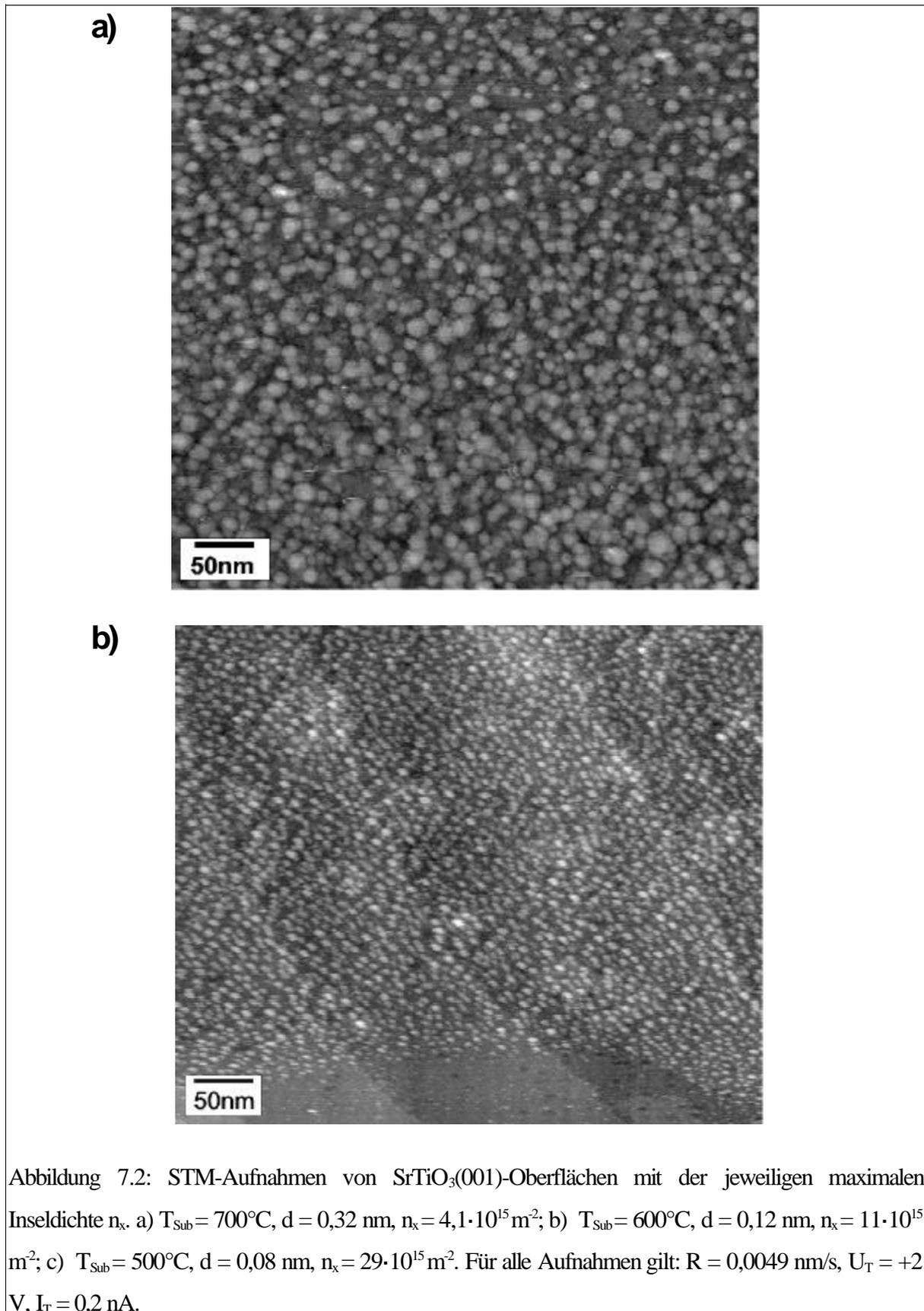
In Abbildungen 7.1 bis 7.3 sind STM-Aufnahmen von $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen mit verschieden starker Pd-Bedeckung dargestellt. Alle Aufnahmen wurden mit einer Tunnelspannung von $U_T = +2 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I_T = 0,2 \text{ nA}$ aufgenommen. Die Meßzeit für ein Bild betrug 30 min. Die Bilder wurden mit unterschiedlichen Pt/Ir-Spitzen im STM aufgenommen.

Die mittleren Inseldichten für die unterschiedlichen Raten R und Substrattemperaturen T_{Sub} sind in der Tabelle A1.1 im Anhang aufgelistet.

Die Inseldichten für $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$, $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ bei einer Rate von $R = 0,0049 \text{ nm/s}$ sind in Abbildung 7.4 über der Schichtdicke aufgetragen.

Die drei Teilbilder in Abbildung 7.1 zeigen drei mit jeweils nominell $d = 0,04 \text{ nm}$ Pd beschichtete $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen. Die Substrattemperaturen betragen $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ in Abbildung 7.1a), $T_{\text{Sub}} = 600^\circ$ in Abbildung 7.1b) und $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$ in Abbildung 7.1c).

Bei allen drei Temperaturen bildet das Pd einzelne, isolierten Inseln. Besonders bei den Aufnahmen der Schichten, die bei den Substrattemperaturen $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ und



$T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ aufgedampft wurden ist das unbedeckte Substrat noch gut sichtbar. Die Inseln sind gleichmäßig über die Oberfläche verteilt. Durch die Abbildungen 7.1a) und 7.1b) verlaufen Stufen, die Pd-Inseln reihen sich nicht an den Stufenkanten auf,

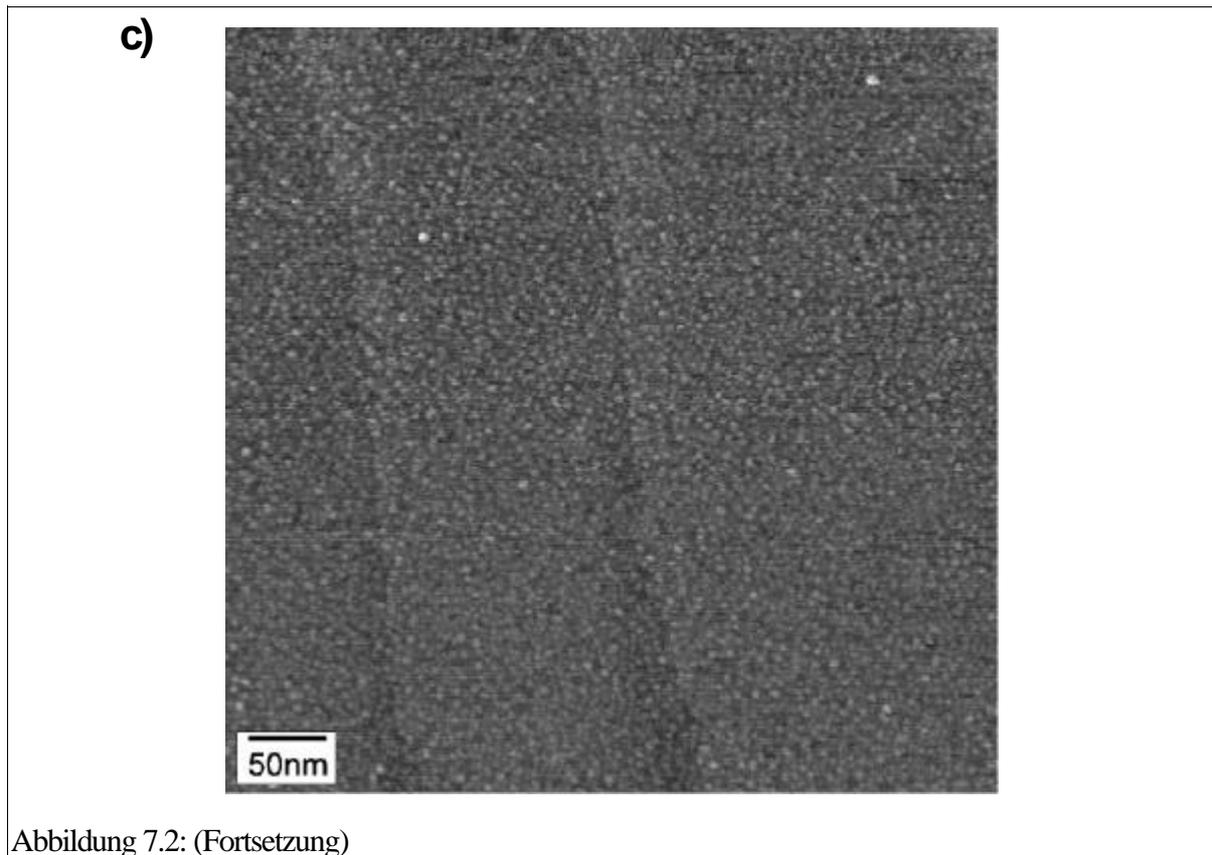
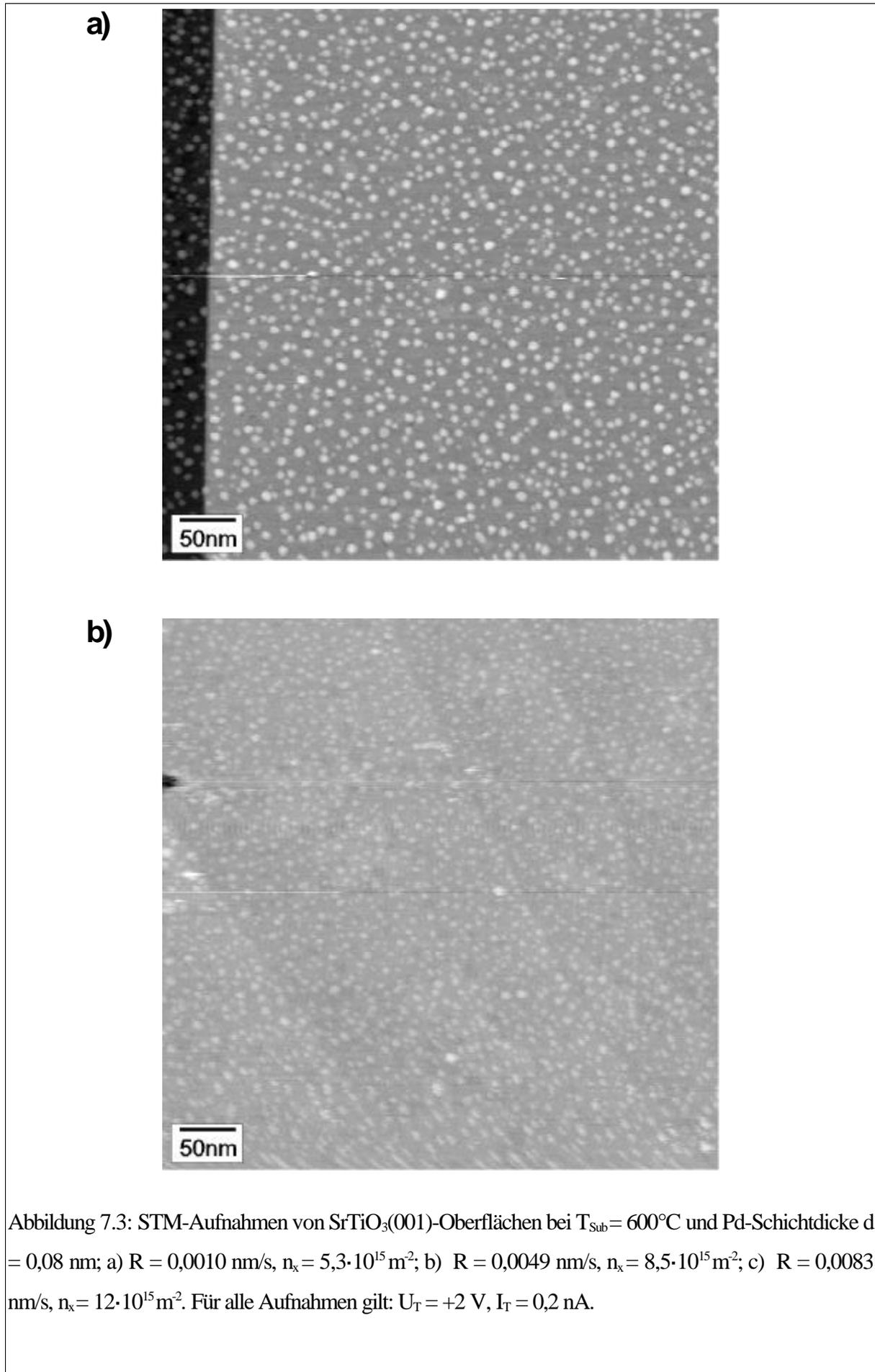


Abbildung 7.2: (Fortsetzung)

die Stufen des Substrates wirken nicht als Diffusionsbarrieren. Deutlich sichtbar ist die Zunahme der Inseldichte mit fallender Temperatur.

Die Inseln besitzen für alle Substrattemperaturen eine fast runde Grundfläche. Die leichte Verzerrung in einer Richtung kann durch die thermische Drift des Piezokristalls oder durch eine nicht atomar scharfe Spitze erklärt werden. Da die scheinbare Inselgröße eine Faltung der realen Inselnform und der Spitzengeometrie ist, kann die aufgezeichnete Inselnform für verschiedene Spitzen deutlich variieren. Nach weiteren Abscheidvorgängen steigt die Inselzahl durch weitere Keimbildung an. Trotz steigender nomineller Schichtdicke d und zunehmender Inseldichte bleiben Teile des Substrats unbedeckt. Die Inseldichte n_x erreicht mit steigender Schichtdicke ein Maximum (siehe Kapitel 2.4.2). Die maximalen Inseldichten (Abbildung 7.2) werden für die verschiedenen Substrattemperaturen T_{Sub} bei unterschiedlichen nominellen Schichtdicken d erreicht. Bei weiterer Beschichtung nimmt die Inseldichte für alle Substrattemperaturen aufgrund von Koaleszenzprozessen ab (Abbildung 7.5). Gleichzeitig nimmt die Inselgröße für alle Temperaturen T_{Sub} bei steigender Bedeckung zu.

Auch bei der zweiten Reihe von Experimenten ($T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$) zeigt sich eine deutliche Inseldichteveriation für gleiche nominelle Schichtdicken $d = 0,08 \text{ nm}$ (Abbildung 7.3). Die Inseldichten sind in Abbildung 7.4 für die konstante Wachstumstemperatur



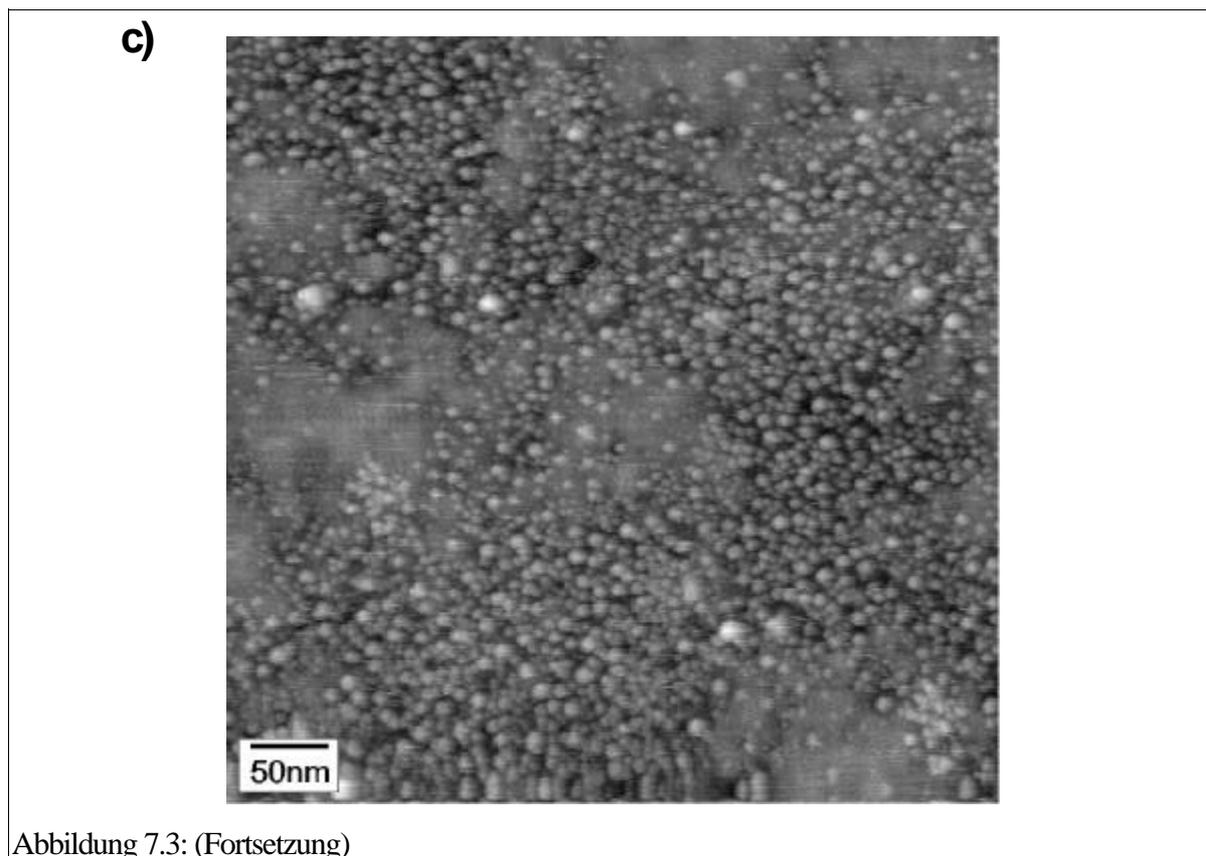
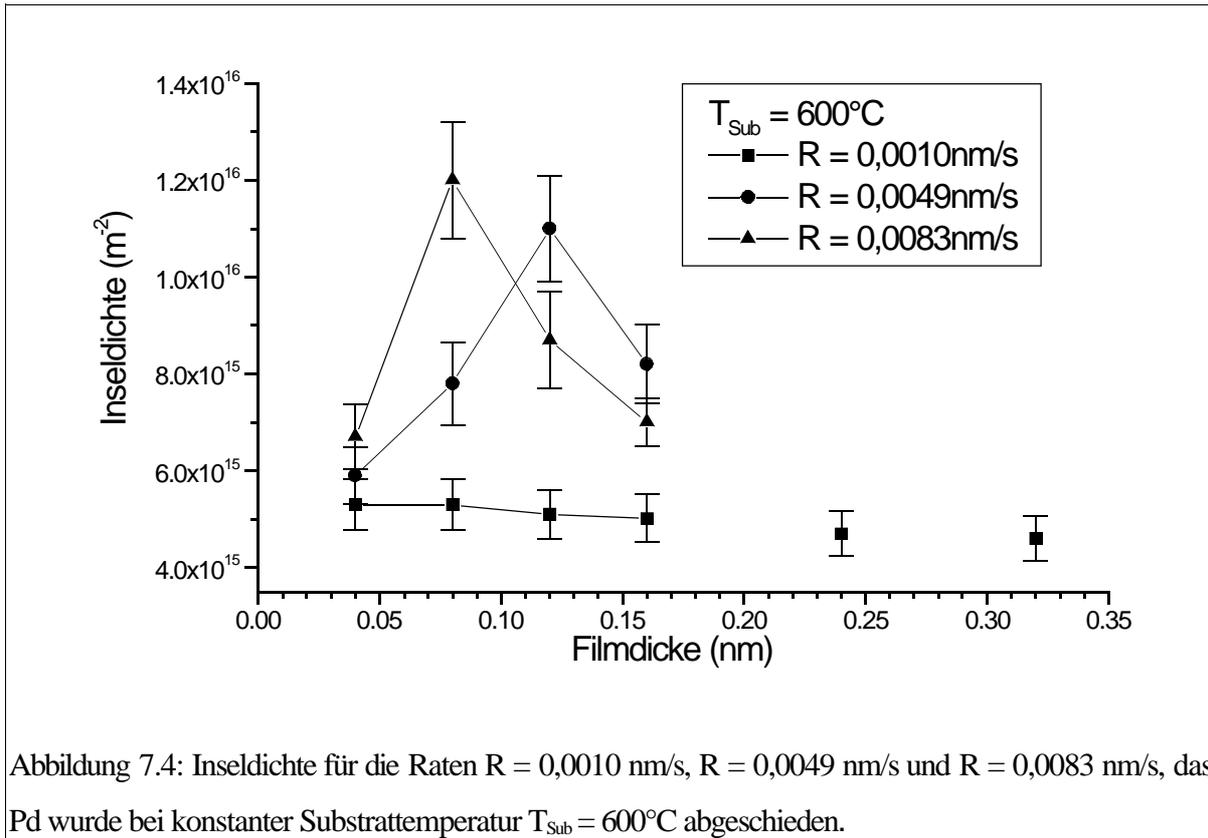


Abbildung 7.3: (Fortsetzung)

von $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$ und die drei unterschiedlichen Raten $R = 0,0010 \text{ nm/s}$, $R = 0,0049 \text{ nm/s}$ und $0,0083 \text{ nm/s}$ aufgetragen. Für alle fünf Messungen zeigen sich die erwarteten Verläufe, die Inseldichte steigt mit wachsender Filmdicke, erreicht ein Maximum und fällt dann auf Grund von Koaleszenzprozesse wieder ab. Nur bei der Substrattemperatur $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$ und der Rate $R = 0,0010 \text{ nm/s}$ nimmt die Inselzahl bereits von Beginn an ab. Aufgrund der verwendeten experimentellen Parameter war es bei dieser Substrattemperatur und der Rate $R = 0,0010 \text{ nm/s}$ nicht möglich, Schichtdicken unterhalb von $d = 0,04 \text{ nm}$ zu untersuchen. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die maximale Inseldichte für diese Wachstumsparameter unterhalb der nominellen Schichtdicke $d = 0,04 \text{ nm}$ liegt. Eine obere Grenze der maximalen Inseldichte kann durch die Annahme, daß die Inseldichte linear mit zunehmender Schichtdicke abfällt ermittelt werden. Die abfallende Flanke der Inseldichte wird durch eine lineare Interpolation angepaßt. Dann ergibt sich die scheinbare Inseldichte $n_x = 5,7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ bei einer nominellen Schichtdicke $d = 0$. Die mit der linearen Regression gewonnene Inseldichte liegt in den experimentellen Fehlergrenzen der Inseldichtebestimmung.

Werden die maximalen Inseldichten für die Wachstumstemperatur $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$ über der Aufdampftrate aufgetragen, so kann eine Potenzfunktion $n_x = A \cdot R^p$ nach Gleichung (2.24) durch die Meßpunkte gelegt werden. Für die aus dem Experiment ge-



wonnenen Daten erhält man aus der Auftragung der Inseldichte über der Rate (Abbildung 7.6), den Exponenten:

$$p = 0,34 \pm 0,07.$$

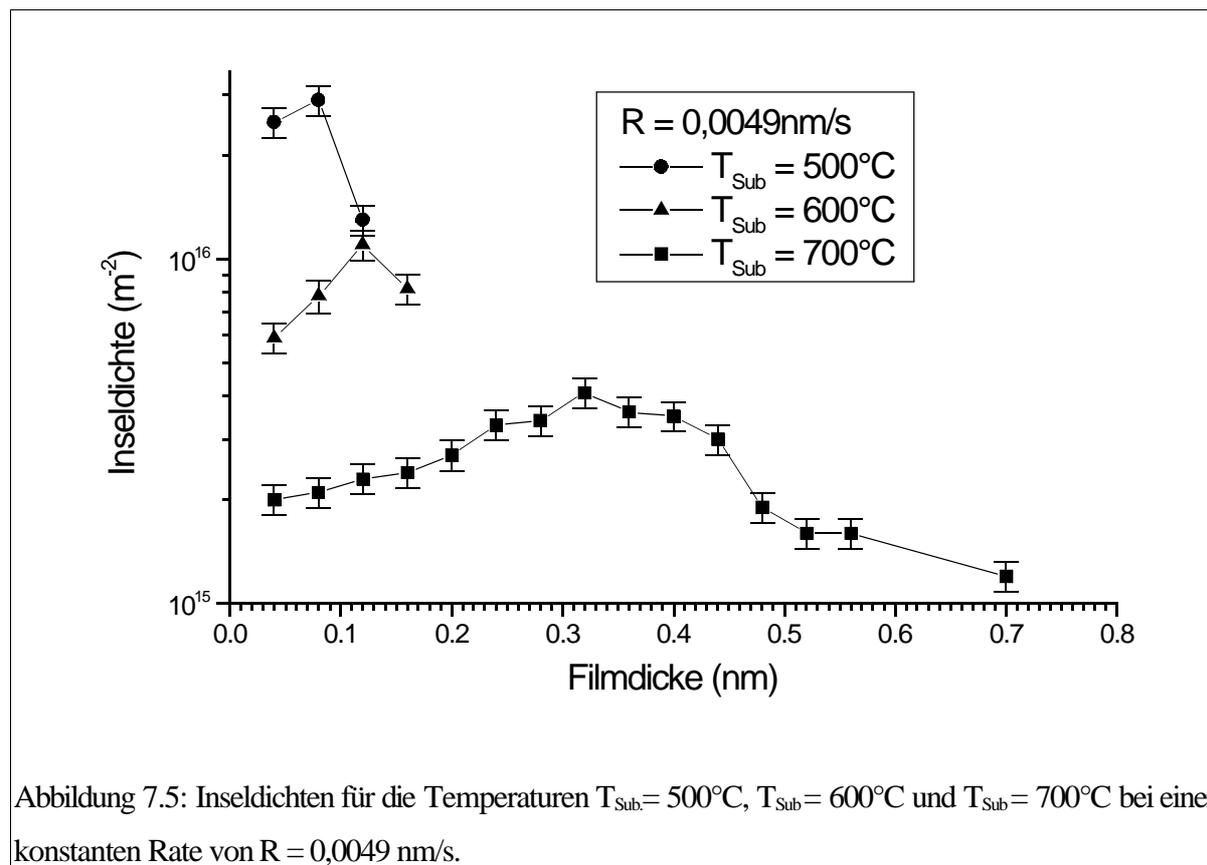
Aus dem Exponenten p lässt sich die Zahl der Atome pro kritischem Keim i nur dann bestimmen, wenn der Kondensationsbereich bekannt ist.

Die maximalen Inseldichten, welche bei konstanter Rate bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden, können in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt werden (Abbildung 7.7). Die Temperaturen an der Substratoberfläche wurden mittels der in Anhang A.3 abgebildeten Kurve, welche für den verwendeten Versuchsaufbau gilt, kalibriert. Aus der Steigung der $\ln(n_x) - 1/T$ -Auftragung erhält man einen Wert für die Aktivierungsenergie:

$$E_{\text{Akt}} = (0,63 \pm 0,04) \text{ eV}.$$

7.2 Auswertung

In diesem Unterkapitel werden die Aufdampfzeiten- und Wachstumstemperaturabhängigkeiten der Inseldichte mit Hilfe der Ratentheorie von Venables [Venables1973] ausgewertet. Die Diskussion schließt sich in Kapitel 7.3 an.

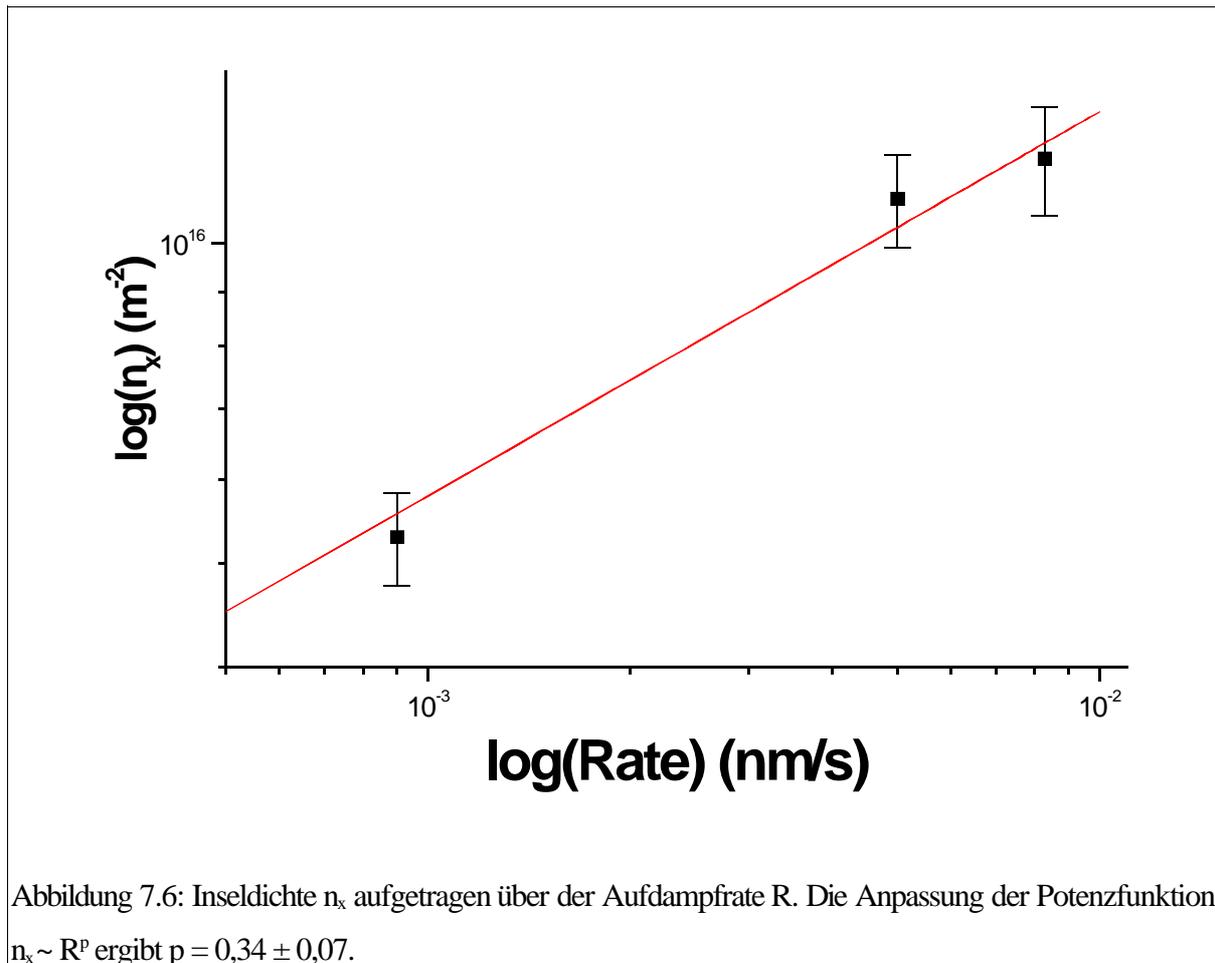


Der Wachstumsmodus für $\text{Pd}/\text{SrTiO}_3(001)$ ist aus Kapitel 6.1 bekannt. Im folgenden wird deshalb nur die Ratentheorie für das 3-dimensionale Wachstum berücksichtigt. Zuerst soll der Kondensationsbereich und die Gültigkeit der Näherungsgleichungen der Ratentheorie bestimmt werden.

Die Ermittlung von Werten für die Diffusionsenergie E_d , die Adsorptionsenergie E_a und die Energie des kritischen Keims E_i für $\text{Pd}/\text{SrTiO}_3(001)$ ist durch die Analyse der gewonnen Inseeldichten bei verschiedenen Aufdampfraten R und Substrattemperaturen T_{Sub} möglich und wird hier durchgeführt.

7.2.1 Bestimmung des Kondensationsbereichs

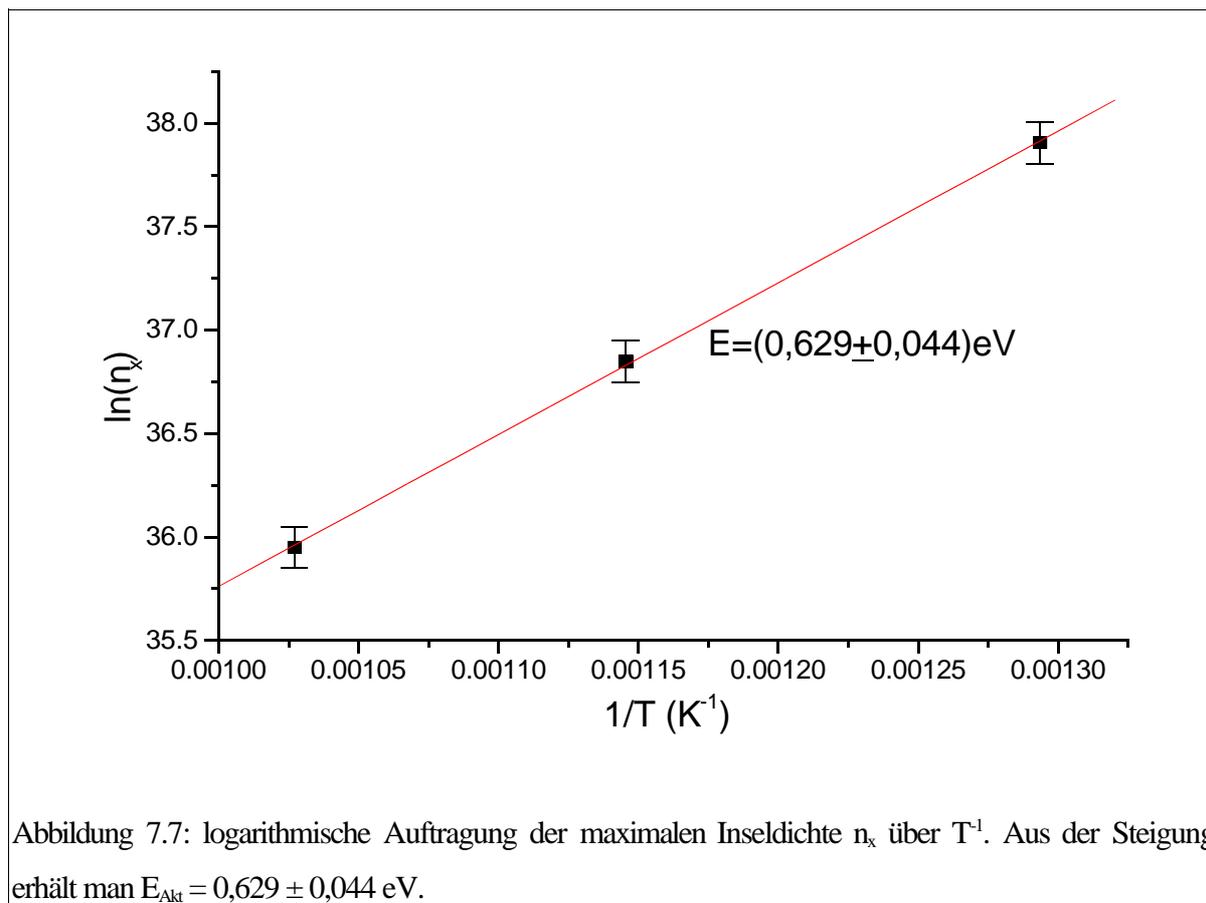
Wie in Kapitel 2.4.2 dargestellt kann man die Keimbildung näherungsweise in drei verschiedenen Regionen beschreiben. Zum einen kann vollständige Kondensation angenommen werden, bei der die Desorption von Adatomen vernachlässigt wird. Im Bereich der extrem unvollständigen Kondensation ist der bestimmende Mechanismus die Desorption. Als Übergang zwischen diesen Bereichen definiert Venables [Venables1973] eine Region, in der die Diffusion der Adatome auf der Substratoberfläche bestimmend ist, die Desorption aber nicht vernachlässigt werden kann.



Vor einer Bestimmung der Adatomenergien muß erst geklärt werden, in welchem Kondensationsbereich die Wachstumsexperimente stattgefunden haben.

Die Formeln in Tabelle 2.4 sind Näherungen der allgemeinen Ratentheorie. Im realen Experiment müssen sie aber nicht streng gültig sein, da die Grenzen der Näherungen experimentell nicht klar definiert sind. Aus der Abhängigkeit $n_x = A \cdot R^p$ läßt sich die Größe des kritischen Keims i ermitteln wenn der gültige Kondensationsbereich bekannt ist. Wenn i bekannt ist, kann aus der Aktivierungsenergie E_{Akt} mit Hilfe der Näherung der anfänglich unvollständigen Kondensation die Adsorptionsenergie E_a ausgewertet werden und aus der vollständigen Kondensation die Diffusionsenergie E_d . Hier ist berücksichtigt, daß sich E_i und damit E_a und E_d nur für $i = 1$ genau bestimmen läßt. Bei $i = 1$ gilt $E_i = 0$ [Venables1984].

Für die Auswertung ist es wichtig, daß alle Experimente im gleichen Kondensationsbereich durchgeführt wurden. Als Überprüfung kann der Kondensationskoeffizient herangezogen werden, der sich für verschiedene Kondensationsbereiche ändert. Bleibt der Kondensationskoeffizient für unterschiedliche T_{Sub} konstant, so kann angenommen werden, daß derselbe Kondensationsbereich für alle Experimente gilt.



Kondensationskoeffizient:

Um den realen Kondensationsbereich abzuschätzen kann man den Kondensationskoeffizienten α_C benutzen. α_C gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein auf die Oberfläche treffendes Atom auch adsorbiert bleibt. Durch Diffusion kann das Adatom dann von einer Insel eingefangen werden. α_C ist definiert als [Henry1998]:

$$\alpha_C = \frac{\text{Zahl aller Adatome auf der Oberfläche}}{\text{Gesamtzahl der aufgedampften Atome}} \quad (7.1)$$

Für die Gesamtzahl der aufgedampften Atome muß die Aufdampfrate und die Aufdampfzeit bestimmt werden. Die Zahl der Adatome kann aus der Inseldichte und der in den Inseln enthaltenen Atome bestimmt werden. Experimentell kann die Zahl der Atome pro Insel aus der Inselgeometrie und der durchschnittlichen Inselgröße berechnet werden.

Bei bekannter Inselgeometrie und Inseldichte läßt sich die Gesamtzahl N_a der auf der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche adsorbierten Pd-Adatome errechnen. Während einer Aufdampfzeit t und einer Rate R werden $N_R = R \cdot t$ Atome auf der Oberfläche abgeschieden. Der Kondensationskoeffizient α_C ergibt sich dann aus $\alpha_C = N_a/N_R$.

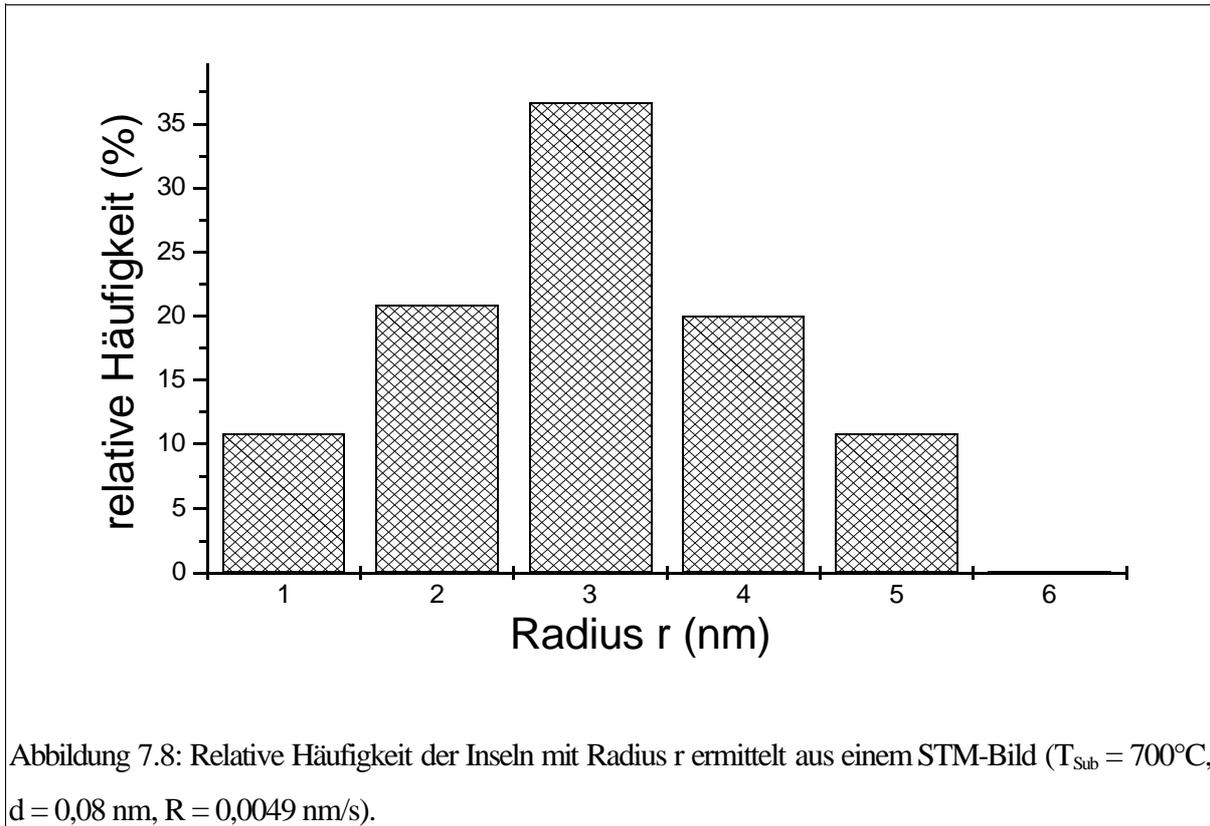


Abbildung 7.8: Relative Häufigkeit der Inseln mit Radius r ermittelt aus einem STM-Bild ($T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$, $d = 0,08 \text{ nm}$, $R = 0,0049 \text{ nm/s}$).

Die Pd-Insellform entspricht im thermodynamischen Gleichgewicht einem Pyramidenstumpf (siehe Kapitel 6.1.4). Bei sehr kleinen nominellen Schichtdicken ($d < 1 \text{ nm}$) bilden sich bei Temperaturen von $T_{\text{Sub}} \in (500^\circ\text{C}; 700^\circ\text{C})$ noch keine Inseln mit der Gleichgewichtsgestalt aus (siehe auch Bild 6.10, Kapitel 6.1.4). Es ist zweckmäßig, die Inselgeometrie näherungsweise durch einen Zylinder zu beschreiben.

Das Volumen einer Pyramide ist $1/3$ des Volumens eines Zylinders mit gleicher Höhe und gleicher Grundfläche. Damit wird α_c maximal um etwa $1/3$ überschätzt, wenn bei der α_c -Bestimmung statt Pyramidenstümpfen Zylinder als Insellformen verwendet werden.

Der mittlere Radius der Inseln lässt sich aus AES-Messungen bestimmen. Die Differenz zwischen maximaler und minimaler Höhe im differenzierten Spektrum ist der Intensität der Augerlinie proportional [Slaughter1992]. Mit dem Intensitätsverhältnis und tabellierten Sensitivitätsfaktoren für die Ti LMM, O KLL, Sr MNN und Pd MNN-Linien konnte die relative Bedeckung für das Pd errechnet werden (siehe auch Kapitel 4.3).

Die freie Weglänge λ der Augerelektronen ist aus Seah [Seah1988] entnommen. Sie beträgt in dem Energiebereich zwischen 20 - 600 eV etwa $\lambda = 1 \text{ nm}$. Die Einbeziehung der freien Weglänge ist notwendig, da Augerelektronen der Substratelemente durch sehr dünne Pd-Inseln ins Vakuum gelangen können. Durch die Pd-In-

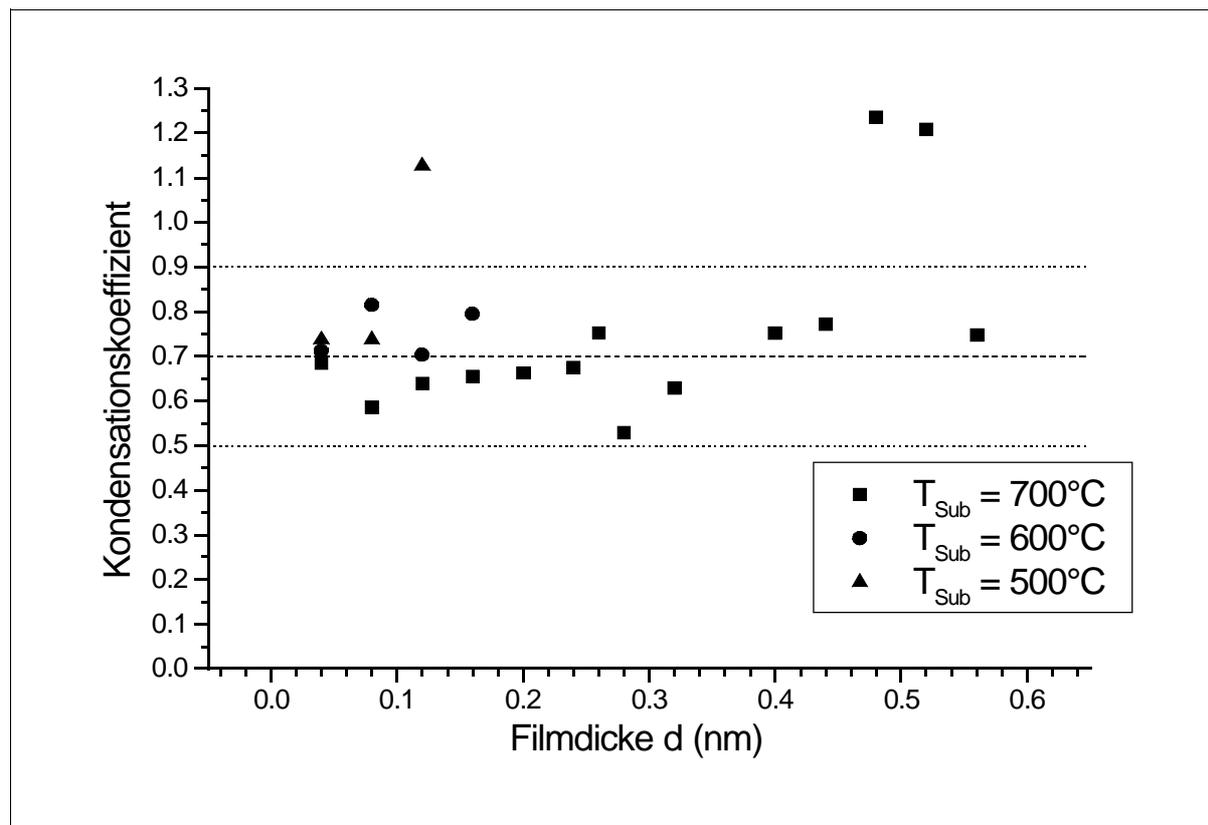


Abbildung 7.9: Abgeschätzter Kondensationskoeffizient für Pd/SrTiO₃(001). Die Inseln wurden als Zylinder angenommen. Für $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$, $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$, $R = 0,0049 \text{ nm/s}$ liegt der Kondensationskoeffizient bei etwa 0,7. Die gepunkteten Linien geben den statistischen Fehler an.

seln tritt also nur eine Dämpfung der Substratintensität auf. Aus der relativen Bedeckung des SrTiO₃ durch das Pd und die bekannte Inseldichte kann eine durchschnittliche Fläche von $A_{\text{AES}} = 12,6 \pm 1,8 \text{ nm}^2$ pro Insel und damit ein durchschnittlicher Radius zu $r_{\text{AES}} = 2,0 \pm 0,5 \text{ nm}$ ermittelt werden.

Der durchschnittliche Fehler, der bei dieser Auswertung für den Inselradius berücksichtigt werden muß, resultiert aus den Ungenauigkeiten in der Bestimmung von λ und der Messung der Intensität der AES-Linien. Beide zusammen ergeben einen systematischen Fehler von etwa 20%.

Um die Genauigkeit der Radiusbestimmung zu überprüfen, wurde für eine bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 700^\circ\text{C}$ und Aufdampftrate $R = 0,0049 \text{ nm/s}$ gewachsene Schicht aus den STM-Bildern die Radien der Inseln ausgewertet. Die nominelle Schichtdicke betrug $d = 0,08 \text{ nm}$. In Abbildung 7.8 sind die relativen Häufigkeiten der Inselgrößen dargestellt. Der durchschnittliche Radius aus dieser Messung beträgt $r_{\text{STM}} = 3 \pm 1 \text{ nm}$. Die STM-Bildgebung ist abhängig von der Spitzegeometrie (siehe Kapitel 4.2) und von den elektronischen Eigenschaften der Spitze sowie der Probe. Beide Effekte können zu einer Überschätzung der Inselgröße führen. Im vorliegenden Fall wurde die Auswertung an einem Bild durchgeführt bei dem die Inseln

bei verschiedenen Spitze-Probe-Paaren minimal waren. Die Einflüsse des elektronischen Effekts und der Spitzengeometrie auf die STM-Bildgebung können nicht quantifiziert werden, lassen sich aber auf eine Variation des Inselradius um 1 nm abschätzen.

Beide Radien r_{AES} und r_{STM} stimmen im Rahmen ihrer Fehlergrenzen sehr gut überein. Deshalb wurde für alle STM-Experimente der durchschnittliche Inselradius mit AES bestimmt. Die Inselradien sind in Tabelle A.1.1 im Anhang eingetragen.

Die Höhe der Inseln ließen aus STM-Messungen bestimmen, ein Vergleich konnte mit Messungen an TEM-Querschnittsbildern durchgeführt werden. Die durch STM-Messungen gewonnenen Inselhöhen zeigten Abweichungen von $\pm 30\%$ im Vergleich mit den aus TEM erhaltenen Werten.

Werden alle Fehler aus der STM-Bildgebung, der Inselhöhen- und Radienbestimmung, der Ermittlung der freien Weglänge λ und der Inselgeometrie zusammengefaßt, erhält man einen Fehler für α_C von $\pm 1/3$. Dabei liegt tendenziell eine Überschätzung des Kondensationskoeffizienten vor.

In Abbildung 7.9 ist der Kondensationskoeffizient α_C für die verschiedenen Wachstumstemperaturen über der Schichtdicke aufgetragen. Erkennbar variiert α_C um $0,7 \pm 0,2$, bleibt aber über die verschiedenen Aufdampftemperaturen relativ konstant. Daraus läßt sich schließen, daß im gesamten experimentell verwendeten Temperaturbereich ($T_{Sub} = 500^\circ\text{C}$ bis $T_{Sub} = 700^\circ\text{C}$) der gleiche Kondensationsbereich vorliegt. Für alle selbstähnlichen Inseln erhält man ein vergleichbares Ergebnis, wobei der absolute Wert für α_C mit der Geometrie der Insel variiert.

$\alpha_C = 0,7 \pm 0,2$ deutet auf eine unvollständige Kondensation hin. Ob sie nun nur anfänglich unvollständig ist oder extrem unvollständig, läßt sich aus der Bestimmung des Kondensationskoeffizienten nicht eindeutig angeben.

Eingrenzung des Kondensationsbereichs:

Im vorigen Teil wurde die Kondensation aufgrund des Kondensationskoeffizienten als unvollständig erkannt. In diesem Abschnitt soll der Kondensationsbereich direkt aus den Näherungen der Ratentheorie ermittelt werden. Die Ratengleichung für 3-dimensionale Keime besitzt die allgemeine Form (Gleichung 2.30):

$$\frac{1}{2} \frac{B Z_0^{1/2} Z_0^{1/2} E \sigma_i B_i A^{iA1}}{\pi \Omega^2 N_0^{3/2}} = N^{3/2} \frac{1}{2} \frac{A \sigma_x A N E Z_0 A \sigma_x A N E}{\pi \Omega^2 N_0^{3/2}} \quad (7.2)$$

Dabei ist N_0 die Dichte der auf der Substratoberfläche vorhandenen Adsorptionsplätze. $N = n_x/N_0$ ist die Zahl der stabilen Inseln pro Adsorptionsplatz. $B_i = C_i (R/N_0^2 D)^i \exp(\beta E_i)$ und $A = D\tau_a N_0$ sind dimensionslose Materialkonstanten. Z_0 ist die Bedeckung des Substrats bei maximaler Inseldichte, σ_x und σ_i die Einfangzahlen für stabile Keime und für Keime mit i Atomen. Ω ist das Atomvolumen der Pd-Adatome [Venables1973]. Werden N , B_i und A eingesetzt erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{1}{2} \frac{B Z_0 Z_0^{1/2}}{\pi \Omega^2 N_0^{3/2}} \frac{\sigma_i C_i}{N_0^2 D_0} \frac{R}{v} \frac{D_0 N_0^{i A}}{v} =$$

$$= N^{3/2} \frac{1}{A} \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} N \exp\left(-\frac{E_a \beta E_d}{k T_s}\right) Z_0^i A \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} N \exp\left(-\frac{E_i A \beta E_a}{k T_s}\right) \quad (7.3)$$

Aus Gleichungen (7.2) und (7.3) erkennt man die Näherungen (mit $\sigma_x A N = \sigma_x n_x D \tau_a$):

- extrem unvollständige Kondensation:

$$1 \gg Z_0 \gg \sigma_x n_x D \tau_a \quad (7.4)$$

- anfänglich unvollständige Kondensation:

$$1 > \sigma_x n_x D \tau_a > Z_0 \quad (7.5)$$

- vollständige Kondensation:

$$\sigma_x n_x D \tau_a \gg 1 \gg Z_0 \quad (7.6)$$

$D = D_0 \cdot \exp(-\beta E_d)$ ist die Diffusivität, σ_x die Einfangzahl, n_x die Dichte der stabilen Keime und $\tau_a = v^{-1} \cdot \exp(\beta E_a)$ die Adsorptionszeit.

Die den Kondensationsbereich vorgebende Größe ist, wie wir gesehen haben, $\sigma_x n_x D \tau_a$. Die Näherungen für die vollständige und die extrem unvollständige Kondensation gilt streng mathematisch nur dann, wenn $\sigma_x n_x D \tau_a$ sehr viel größer bzw. sehr viel kleiner als 1 und Z_0 ist. Damit lassen sich in den entsprechenden Klammern auf der rechten Seite von Gleichung (7.3) entweder Z_0 und die 1 (vollständige Kondensation) oder $\sigma_x n_x D \tau_a$ (extrem unvollständige Kondensation) vernachlässigen. Für die anfänglich unvollständige Kondensation gilt die angegebene Näherung nur bedingt, da sie streng mathematisch nur dann anwendbar ist, wenn $\sigma_x n_x D \tau_a$ sehr viel kleiner als 1 und sehr viel größer als Z_0 ist. Da Z_0 etwa bei 0,2 liegt [Venables1973], ist die Gültigkeit der Näherung für die anfänglich unvollständige Kondensation nur unter Einschränkungen zu verwenden.

$\sigma_x n_x D \tau_a$ kann durch eine 2-dimensionale zufällige Bewegung (random walk) auf einer Kristalloberfläche abgeschätzt werden. Für eine statistische Bewegung im 2-dimensionalen gilt für die Distanz l , die ein Adatom zurücklegen kann, $D \tau_d \approx l^2$ [Ba-

rabási1995]. τ_d ist die Zeit, in der die Adatome diffundieren können. Die Diffusionszeit wird kürzer als die Desorptionszeit sein und kann als untere Grenze verwendet werden:

$$\sigma_x n_x D \tau_a \geq \sigma_x n_x l^2.$$

Für l wurde angenommen, daß jede Pd-Insel einen Bereich um sich besitzt, in dem jedes aufgedampfte Atom zum Keim diffundieren kann. l ist dann die Breite des Bereichs, in dem sich keine neue Pd-Insel bilden kann. Die Werte für l wurden aus der durchschnittlichen Fläche einer Insel A_{Pd} und der durchschnittlichen Fläche pro Insel $1/n_x$ abgeschätzt. Dafür wurde die Insel und der sie umgebende Bereich als kreisförmig angenommen. Die ermittelten Werte für l sind ebenfalls in Tabelle A1.1 im Anhang angegeben. Für die Einfangzahl σ_x wurde ein Wert von 5 angenommen [Venables1973]. Hiermit ergeben sich für $\sigma_x n_x l^2$ Werte zwischen 0,7 und 1,0.

Als ersten Näherungsbereich der Ratentheorie gibt Venables [Venables1973] die extrem unvollständige Kondensation an. In diesem Bereich ist die Diffusionsenergie ähnlich groß oder größer als die Adsorptionsenergie. In diesem Bereich gilt:

$$\sigma_x n_x D \tau_a \ll Z_0 \ll 1, \quad (7.7)$$

wobei Z_0 die Bedeckung des Substrats bei der maximalen Inseldichte ist. Z_0 nimmt in der Literatur maximal den Wert 0,2 an [Venables1973]. Im Bereich der extrem unvollständigen Kondensation legen die Adatome nur sehr kleine Strecken auf der Oberfläche zurück, bevor sie wieder desorbieren. Nur wenn sie innerhalb der kurzen Zeit, die sie auf der Oberfläche verweilen, direkt von einem Pd-Atom aus der Gasphase getroffen werden, haben sie die Möglichkeit einen stabilen Keim zu bilden. Auch Inseln wachsen nur durch direktes Bedampfen und das Substrat wird in der Regel schnell vollständig bedeckt sein. In den hier vorliegenden Experimenten ist die Näherung $\sigma_x n_x D \tau_a \ll Z_0$ gültig, da die Pd-Bedeckung für die maximalen Inseldichten bei $Z_0 \approx 0,1$ liegt. Z_0 ergibt sich aus der Pd-Bedeckung, die man für die maximale Inseldichte aus den AES-Spektren erhält. Damit kann der Bereich der extrem unvollständigen Kondensation ausgeschlossen werden. Dies ist in Übereinstimmung mit dem im vorangehenden Teilkapitel erhaltenen Kondensationskoeffizienten α_c .

Im weiteren braucht man also zur Auswertung nur noch auf die beiden Bereiche vollständige Kondensation und anfänglich unvollständige Kondensation einzugehen. Durch die Näherung $\sigma_x n_x D \tau_a \ll Z_0$ ergibt sich aus der allgemeinen Gleichung (7.2) für die Abhängigkeit zwischen maximaler Inseldichte, der Rate und E_i , E_a und E_d :

$$\begin{aligned}
 K_i &= \frac{1}{2} \frac{B Z_0 f Z_0^{1/2}}{\pi \Omega^2 N_0 f^{1/2}} \frac{\sigma_i C_i}{N_0^2 D_0} \frac{R}{f} \frac{i D_0 N_0}{v} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_s}\right) = \\
 &= N^{3/2} \frac{1}{2} A \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_s}\right) \frac{E_d}{kT_s} \frac{i D_0 N_0}{v} \exp\left(-\frac{E_d}{kT_s}\right)
 \end{aligned} \quad (7.8)$$

Wird $i = 1$ gesetzt was, wie später noch gezeigt wird, gerechtfertigt ist, ergibt sich:

$$K_1 = N^{5/2} \frac{1}{2} A \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} \exp\left(-\frac{E_a}{kT_s}\right) \frac{E_d}{kT_s} \exp\left(-\frac{E_d}{kT_s}\right) \quad (7.9)$$

Der erste Summand steht für den Anteil der anfänglich unvollständigen Kondensation und der zweite für die vollständige Kondensation. In K_1 sind alle Konstanten zusammengefaßt. Je nachdem, in welchem Wachstumsregime man sich befindet, ist der entsprechende Summand dominant, und man erhält die schon bekannten Näherungslösungen

$$N \exp\left(-\frac{2}{7} \frac{E_d}{kT_s}\right) \quad (7.10)$$

für die vollständige Kondensation und für die anfänglich unvollständige Kondensation

$$N \exp\left(-\frac{2}{5} \frac{E_a}{kT_s}\right) \quad (7.11)$$

Für die vollständige Kondensation gilt:

$$\sigma_x n_x D \tau_a \quad (7.12)$$

Für $\sigma_x n_x l^2$ wurden Werte aus dem Intervall $\sigma_x n_x l^2 \in (0,7; 1)$ ermittelt. Diese liegen am Übergang von der vollständigen Kondensation zur anfänglich unvollständigen Kondensation. Es ist aber aufgrund der nicht genau bekannten Größe von σ_x nicht auszuschließen, daß $\sigma_x n_x l^2 \in (0,7; 1)$ auch deutlich außerhalb dieses Intervalls liegen kann. σ_x ist die Einfangzahl, sie ist eine Funktion der Bedeckung Z und nimmt mit steigender Bedeckung zu [Venables1973]. Für $Z \approx 1$ gilt $\sigma_x \approx 10$. Damit würde $\sigma_x n_x l^2$ im Intervall $(1,4; 2)$ liegen. Bei $\sigma_x \approx 10$ und $\sigma_x \approx 5$ ist jeweils die Bedingung $\sigma_x n_x l^2 \gg 1$ nicht vollständig erfüllt. Die andere unsichere Größe, neben dem exakten Wert für σ_x , ist die Bestimmung der Diffusionslänge $D \tau_a$. Wenn die Diffusionslänge durch den Abstand der Inseln abgeschätzt wird, so wird in erster Näherung die Diffusionszeit τ_d mit der Desorptionszeit τ_a gleichgesetzt. τ_d ist die Zeit, die die Adatome benötigen, um zu einer Insel zu diffundieren. Dadurch kann τ_a unterschätzt werden, und damit wird die Näherung für $\sigma_x n_x D \tau_a$ ebenfalls unterschätzt.

Aus den vorangehenden Überlegungen kann also nur der Fall der extrem unvollständigen Kondensation ausgeschlossen werden, die anderen beiden Fälle müssen im folgenden weiter betrachtet werden.

7.2.2 Größe des kritischen Keims

Bei hochauflösenden STM-Untersuchungen kann i direkt aus der Zahl der beobachteten Atome bestimmt werden. Da an dem hier verwendeten STM aufgrund der experimentellen Begebenheiten keine atomare Auflösung möglich war, wurde i indirekt Auswertung ausgewertet. Dazu wurde auf die Gleichungen für die beiden wahrscheinlichen Kondensationsbereiche zurückgegriffen.

Die maximale Inseldichte hängt, für die vollständige Kondensation und die anfänglich unvollständige Kondensation von der Aufdampftemperatur T_{Sub} und der Aufdampftrate R ab (siehe Kapitel 2.4.2). Die Zahl der Atome im kritischen Keim wurde durch die Messung der maximalen Inseldichte bei konstanter Temperatur ($T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit der Rate bestimmt. Dabei konnte die Rate von $R = 0,0010$ nm/s bis $R = 0,0083$ nm/s variiert werden.

Die Anpassung der Meßpunkte durch eine Potenzfunktion $n_x \sim R^p$ ergibt (siehe Abbildung 7.6):

$$p = 0,34 \pm 0,07.$$

Daraus ergibt sich für die Annahme der vollständigen Kondensation ($p = i/(i+2,5)$) eine kritische Keimgröße von:

$$i_{v.k.} = 1,26 \pm 0,40.$$

Dieser Wert wird eine obere Grenze angeben, da wir experimentell einen Grenzbereich zwischen der vollständigen Kondensation und der anfänglich unvollständige Kondensation vorliegen haben. Eine über eins liegende kritische Keimgröße würde bedeuten, daß Dimere wieder in zwei Pd-Adatome zerfallen können.

Eine Untergrenze für die kritische Keimgröße kann durch die Annahme der anfänglich unvollständigen Kondensation ($p=2/5 \cdot i$) (siehe Tabelle 2.4) gegeben werden:

$$i_{a.u.k.} = 0,85 \pm 0,18.$$

Aus beiden Auswertungen ergibt sich ein Wert der nahe bei eins liegt. Da die Zahl der Atome in einem kritischen Keim ganzzahlig sein muß, wird im weiteren $i = 1$ gesetzt.

Beide Näherungsformeln für die verschiedenen Kondensationsbereiche liefern vergleichbare Ergebnisse. Das legt erneut die Annahme nahe, daß der reale Wachs-

tumsvorgang am Übergang von der anfangs unvollständigen Kondensation zur vollständigen Kondensation liegt.

7.2.3. Diffusionsenergie E_d und Adsorptionsenergie E_a

Zuerst werden mit den Näherungsformeln für die vollständige Kondensation und die anfänglich unvollständige Kondensation (7.10) und (7.11) die Größenordnung der Diffusionsenergie und der Adsorptionsenergie abgeschätzt. In den Näherungsgleichungen ist neben E_d und E_a auch die Bindungsenergie des kritischen Keims E_i enthalten. Für $i = 1$ gilt $E_i = 0$ [Venables1984].

Bei beiden Gleichungen wird die aus der logarithmischen Auftragung der maximalen Inseldichte über der dazugehörigen inversen Temperatur gewonnene Steigung E_{Akt} zur Ermittlung der jeweiligen Energie herangezogen.

Aus der Arrhenius-Auftragung der Meßpunkte (Abbildung 7.7) und der dazugehörigen linearen Anpassung erhält man eine Steigung von

$$E_{Akt} = (629 \pm 44) \text{ meV.}$$

Näherungsbestimmung der Diffusionsenergie:

Dieser Wert kann nur dann einfach in die Diffusionsenergie umgerechnet werden, wenn die Näherung für vollständige Kondensation erfüllt ist. Wie wir oben gesehen haben ist diese Annahme nicht gültig.

Aus der Steigung E_{Akt} ergibt sich $E_d = (2,20 \pm 0,15) \text{ eV}$.

In der Literatur sind nur wenige Angaben für an Metall/Keramik-Systemen gemessenen Diffusionsenergien E_d zu finden. Werden zum Vergleich E_d -Werte für Metall/Metall-Systeme herangezogen, so findet man E_d -Werte im Bereich zwischen $E_d \in (0,1; 1 \text{ eV})$ [Brune1998]. Die hier gewonnene Diffusionsenergie E_d ist deutlich größer. Eine Diffusionsenergie in dieser Größenordnung würde auf eine sehr geringe Diffusionslänge der Adatome und damit auf eine extrem unvollständige Kondensation hinweisen. Diese wurde jedoch im Kapitel 7.2.1 ausgeschlossen. Es ist also anzunehmen, daß die Näherung der vollständigen Kondensation nicht angewendet werden darf.

Näherungsbestimmung der Adsorptionsenergie:

Unter der Annahme der anfänglich unvollständigen Kondensation läßt sich die Adsorptionsenergie E_a abschätzen. Wenn die Steigung der Geraden in Abbildung 7.7

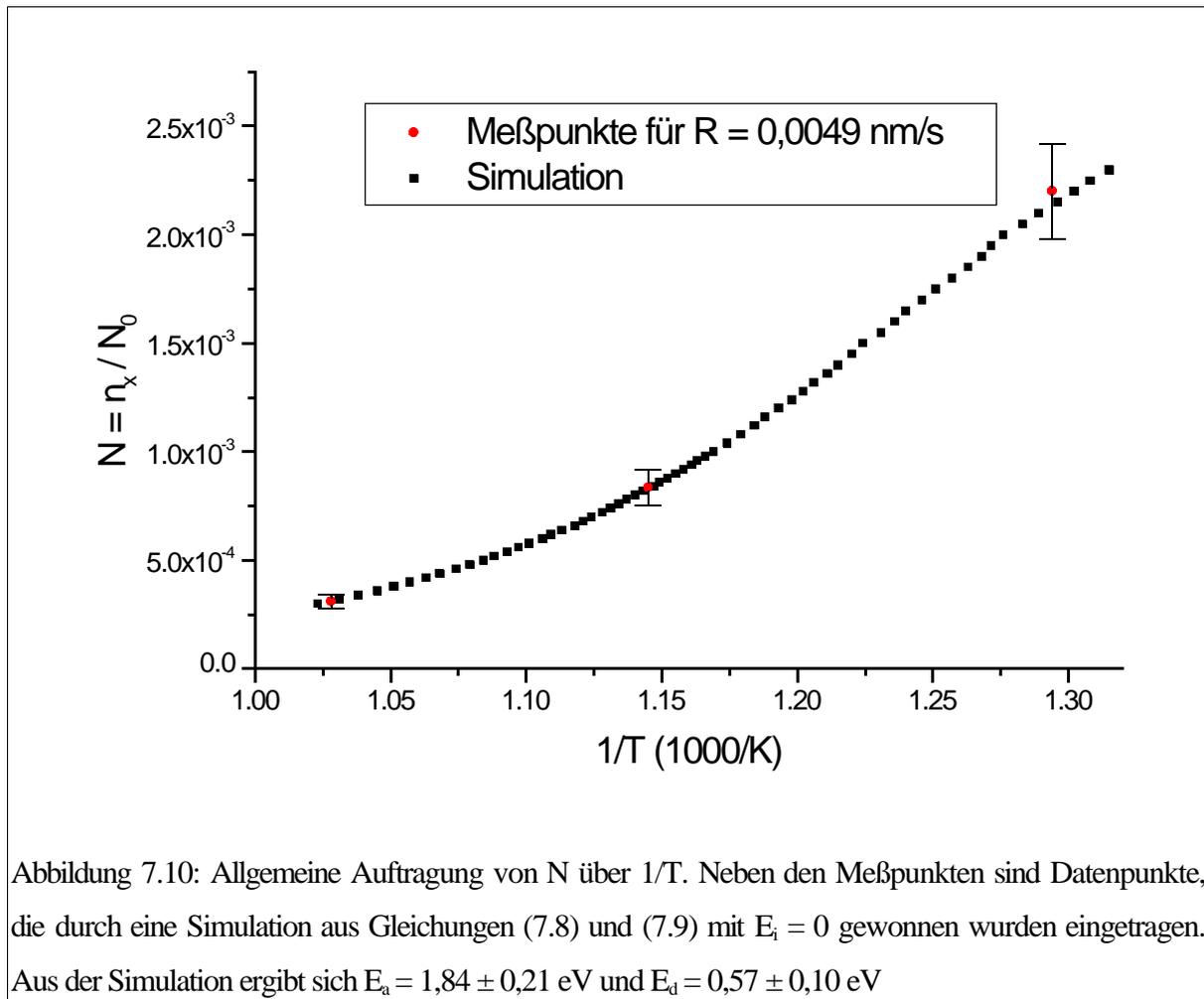


Abbildung 7.10: Allgemeine Auftragung von N über $1/T$. Neben den Meßpunkten sind Datenpunkte, die durch eine Simulation aus Gleichungen (7.8) und (7.9) mit $E_i = 0$ gewonnen wurden eingetragen. Aus der Simulation ergibt sich $E_a = 1,84 \pm 0,21$ eV und $E_d = 0,57 \pm 0,10$ eV

mit der eben genannten Annahme ausgewertet wird, so ergibt sich E_a aus dem 5/2-fachen von $E_{Akt} = (629 \pm 44)$ meV:

$$E_a = (1,57 \pm 0,11) \text{ eV.}$$

Bestimmung der Adsorptionsenergie und der Diffusionsenergie durch die Ratentheorie:

Da auch für die Auswertung der Adsorptionsenergie E_a nicht mit absoluter Sicherheit feststeht, daß die anfänglich unvollständige Kondensation für die Experimente streng gültig ist, wurden ausgehend von den aus den Näherungen ermittelten Werten E_a und E_d die Meßergebnisse mit der, nur die extrem unvollständige Kondensation vernachlässigende Gleichung (7.9), angepaßt. Für die Anpassung wurde $N = n_x/N_0$ über $1/T$ aufgetragen (Abbildung 7.10). N_0 wird ausgehend von der Epitaxiebeziehung bestimmt. Pd besitzt für die (001)[010]Pd || (001)[010]SrTiO₃-Orientierung zwei mögliche Bindungsplätze auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche. Zum einen kann das Pd immer über den O-Atomen des SrTiO₃ binden, zum anderen über den Ti-Atomen und den „Loch“-Plätzen über den Sr-Atomen. Bei beiden Bindungsplätzen sind pro

SrTiO₃-Oberflächeneinheit zelle zwei Pd-Atome gebunden. D.h. die Adsorptionsplatzdichte beträgt:

$$N_0 = 2/(3,905 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}.$$

Mit den experimentell gewonnenen Werten wurde eine Simulationsrechnung durchgeführt und die resultierenden $N-1/T$ -Paare in Abbildung 7.10 eingetragen. Die Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Punkten ist sehr gut.

Für diese Anpassung ergaben sich Werte von:

$$E_a = (1,84 \pm 0,21) \text{ eV}$$

$$E_d = (0,57 \pm 0,10) \text{ eV}$$

$$\sigma_x D_0 N_0 v^{-1} = 3 \cdot 10^{-6}.$$

Ausgehend von den aus der Simulation erhaltenen Werten erkennt man, daß die Auswertung für Pd auf SrTiO₃(001) durch die anfänglich unvollständige Kondensation sehr gut beschrieben werden kann.

Die Gültigkeit der Näherung läßt sich auch mathematisch abschätzen. Die Dichte der Adsorptionsplätze beträgt $N_0 \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$. Mit einer typischen maximalen Insel-dichte $n_x \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ergibt sich $N \approx 0,001$. Mit den aus den Messungen erhaltenen Werten $E_a = 1,84 \text{ eV}$ und $E_d = 0,57 \text{ eV}$ sowie der typischen Aufdampf-temperatur $T_{\text{Sub}} \approx 1000 \text{ K}$ erhält man für Gleichung (7.9):

$$K_1 = \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} \exp(-E_a/kT) \approx 1,7 \cdot 10^{B17} \text{ At} \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} \exp(-E_d/kT) \approx 4,3 \cdot 10^{B14} \quad (7.14)$$

Der erste Summand entspricht wieder dem Anteil der anfänglich unvollständigen Kondensation, der zweite der vollständigen Kondensation. Damit von einer vollständigen Kondensation gesprochen werden kann, muß für den Vorfaktor

$$\sigma_x D_0 N_0 v^{-1} \gg 4 \cdot 10^{-4}$$

gelten. Umgekehrt gilt für anfänglich unvollständige Kondensation

$$\sigma_x D_0 N_0 v^{-1} \ll 4 \cdot 10^{-4}.$$

Aus dem an die experimentellen Daten angepaßten theoretischen Modell für die Rantentheorie erhält man einen Wert von $\sigma_x D_0 N_0 v^{-1} = 3 \cdot 10^{-6}$. Damit liegt man eindeutig im Bereich der anfänglich unvollständigen Kondensation, und die Abschätzungen und Näherungen zur Bestimmung des Kondensationsbereichs waren somit gültig. Auch der geringe Unterschied zwischen dem aus der Näherung gewonnenen Wert für E_a und dem aus der allgemeinen Rantentheorie erhaltenen Wert für E_a macht deutlich, daß die Näherungslösungen eine einfache und gerechtfertigte Auswertemethode bieten, wenn der Kondensationsbereich bekannt ist. Ist der Kondensationsbe-

reich nicht eindeutig festlegbar, wie in dem vorliegenden Fall, muß auf die allgemeine Ratentheorie zurückgegriffen werden.

Aus $\sigma_x D_0 N_0 v^{-1} = 3 \cdot 10^{-6}$ ergibt sich mit $\sigma_x \approx 5$ [Venables1973] und $N_0 = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$ für den Quotienten

$$D_0 v^{-1} \approx 10^{-26} \text{ m}^2,$$

was auf eine sehr hohe Schwingungsfrequenz v oder eine kleine Diffusionskonstante D_0 hindeutet. $\sigma_x \approx 5$ ist für die Annahme der vollständigen Kondensation ein maximaler Wert für die Einfangzahl, wenn $Z_0 < 0,2$ ist [Venables1973]. Für die anfänglich unvollständige Kondensation liegt die Einfangzahl σ_x unter 5 [Venables1973].

7.3 Diskussion

In diesem Kapitel wird eine Einordnung der im letzten Kapitel erhaltenen Werte für E_a , E_d und i in die in der Literatur vorliegenden Daten vorgenommen und der mögliche Einfluß von Punktdefekten auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche diskutiert.

Wie gezeigt werden konnte, liegt für das Wachstum Pd aus SrTiO₃(001) bei Substrattemperaturen oberhalb von $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ anfänglich unvollständige Kondensation vor. Für Pd existieren einige Untersuchungen des Kondensationskoeffizienten α_c auf verschiedenen oxidischen Keramiken [Henry1998]. α_c wurde für MgO(001) und verschiedene Al₂O₃-Oberflächen durch AES und TEM bestimmt. Dabei ergab sich das folgende Bild. Der Kondensationskoeffizient von Pd fällt von $\alpha_c = 1$ bei Substrattemperaturen oberhalb von 673 K schnell auf Werte zwischen 0,2 und 0,5 ab [Henry1998]. Daraus läßt sich schließen, daß für diese Materialsysteme entweder die unvollständige oder die anfänglich unvollständige Kondensation gültig ist. Werte von $\alpha_c < 1$ lassen sich durch die Annahme deuten, daß die Wechselwirkung zwischen den Pd-Adatomen und dem SrTiO₃(001)-Substrat aufgrund der geringen Sauerstoffaffinität von Pd geringer ist als zwischen Palladiumatomen.

Das Ergebnis zur kritischen Keimgröße $i = 1$ läßt sich durch Untersuchungen an anderen Systemen stützen. So haben Brune [Brune1999] am System Ag/Pt(111) durch die direkte Beobachtung von Dimeren den Schluß ziehen können, daß für die kritische Keimgröße $i = 1$ gilt. Auch für Cu/Ni(100) findet Müller [Müller1996] bei

niedrigen Temperaturen $i = 1$. Gleichzeitig zeigt er aber auch daß die kritische Keimgröße eine Funktion der Zeit ist und bei höheren Temperaturen $i > 1$ gelten kann [Müller1996]. In diesem Fall würde die Kurve bei einer $\log(n_x)$ - $\log(R)$ -Auftragung eine deutliche Steigungsänderung erfahren. Dies ist in unserem Experiment nicht sichtbar, so daß für die Auswertungen zur Diffusionsenergie E_d und Adsorptionsenergie E_a $i = 1$ gesetzt werden kann. $i = 1$ bedeutet, daß Dimere stabil sind und nicht mehr in zwei Adatome zerfallen können.

Mit der kritischen Keimgröße $i = 1$ ließ sich aus der allgemeinen Ratengleichung die Adsorptionsenergie E_a , die Diffusionsenergie E_d und das Verhältnis aus der Diffusionskonstante D_0 und der Schwingungsfrequenz ν auswerten:

$$E_a = (1,84 \pm 0,21) \text{ eV}$$

$$E_d = (0,57 \pm 0,10) \text{ eV}$$

$$D_0\nu^{-1} \approx 10^{-26} \text{ m}^2,$$

In der Literatur sind nur wenige Werte für D_0 oder ν für Metall/Keramik Systeme angegeben. So findet Venables [Venables1973] für Au/KCl eine Schwingungsfrequenz von $\nu = 1,2 \cdot 10^{11}$ Hz und für Au/NaF $\nu = 1,6 \cdot 10^{12}$ Hz. Die Diffusionskonstante D_0 wurde in diesen Experimenten nicht explizit ausgewertet, kann aber aus der Schwingungsfrequenz ν und der Sprungweite a zu $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bis $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ abgeschätzt werden [Venables1973].

Allerdings ist auch die Diffusionskonstante D_0 für gut untersuchte Systeme wie Au auf Au, nur ungenügend genau bekannt. D_0 variiert je nach Literaturangabe um mehrere Größenordnungen [Göbel1996].

In der Literatur finden sich Aktivierungsenergien E_{Akt} für Pd auf verschiedenen Keramiksubstraten. In dem Übersichtsartikel von C.R. Henry [Henry1998] sind Aktivierungsenergien für Pd auf MgO(100), welches als dünner Film auf einem weiteren Substrat präpariert wurde, für gespaltenes MgO(100), polykristallinem Al_2O_3 und NaCl(100) angegeben (Tabelle 7.1). Die E_{Akt} -Werte unterscheiden sich deutlich von dem in dieser Arbeit gefundenen Wert von $E_{\text{Akt}} = 629 \text{ meV}$. Die in Tabelle 7.1 angegebenen Werte [Henry1998] wurden direkt aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung von $\ln(n_x) - 1/T$ ermittelt. Für die weitere Auswertung wurde in diesen Arbeiten die ältere Theorie von Stowell [Stowell1972] verwendet. Die Stowell'sche Theorie unterscheidet nur zwischen der vollständigen Kondensation und der extrem unvollständigen Kondensation. Da Henry [Henry1998] davon ausgeht, daß Pd oberhalb von $T_{\text{Sub}} = 673 \text{ K}$ von vollständiger zu unvollständiger Kondensation wechselt und

die Experimente unterhalb dieser Temperatur durchgeführt wurden, kann man auf die erhaltenen Aktivierungsenergien E_{Akt} (Tabelle 7.1, siehe auch [Henry1998]) die Näherung für die vollständige Kondensation anwenden.

Film	E_{Akt}	$E_d^{v.K}$	$E_a^{a.u.K}$	Referenz
MgO(100)-Film	216 meV	756 meV	540 meV	[Chapon1984]
MgO(100)-Kristall I	158 meV	553 meV	395 meV	[Meunier1995]
MgO(100)-Kristall II	154 meV	539 meV	385 meV	[Meunier1995]
polykristallines Al_2O_3	284 meV	994 meV	710 meV	[Poppa1993]
NaCl(100)	586 meV	2,05 eV	1,465 eV	[Rupprechter 1995]
$SrTiO_3(001)$	629 meV	0,57 eV	1,84 eV	diese Arbeit

Tabelle 7.1: Aktivierungsenergien E_{Akt} [Henry1998] und daraus durch Näherung ermittelte Werte für E_d und E_a von Pd auf verschiedenen Keramikoberflächen. $E_d^{v.K}$ steht für die aus der Näherung der vollständigen Kondensation gewonnenen Diffusionsenergien. $E_a^{a.u.K}$ steht für die aus der anfänglich unvollständigen Kondensation ermittelten Adsorptionsenergien. In der letzten Zeile sind zum Vergleich, die in dieser Arbeit aus der allgemeinen Ratentheorie erhaltenen Werte für E_d und E_a eingefügt.

In Tabelle 7.1 sind deshalb zusätzlich zu den von Henry angegebenen Aktivierungsenergien E_{Akt} die aus der vollständigen Kondensation abgeschätzten Diffusionsenergien E_d dargestellt. Die Werte für $E_d^{v.K}$ sind vergleichbar mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert von $E_d = 0,57 \pm 0,10$ eV (Berechnung mit Gleichung (7.10)).

Auffallend ist, daß die resultierende Diffusionsenergie für Pd/NaCl deutlich höher als die anderen Diffusionsenergien liegt, vielleicht wurde auch hier die nicht zulässige Annahme gemacht, daß vollständige Kondensation vorherrscht.

Wird auf die fünf Aktivierungsenergien die Näherung für die anfänglich unvollständige Kondensation angewandt (Gleichung (7.11)), so ergeben sich die in Tabelle 7.1 eingetragenen Werte für $E_a^{a.u.K}$. Diese Werte sind deutlich kleiner als die in dieser Arbeit bestimmte Adsorptionsenergie E_a . Nur für Pd/NaCl(100) erhält man einen mit $E_a = 1,84 \pm 0,21$ eV vergleichbaren Wert. Deshalb liegt der Schluß nahe, daß Pd/NaCl(100) ebenfalls, im Gegensatz zu Pd/MgO(100) und Pd/ Al_2O_3 eher durch die anfänglich unvollständige Kondensation beschrieben werden kann.

Die oben gemachten Ausführungen zeigen, daß es in vielen Fällen sinnvoll ist die

Keimbildungsprozesse mit der allgemeinen Form der Ratentheorie auszuwerten (z.B. Gleichungen (7.3) oder (7.8)), da Näherungen (Gleichungen (7.10) und (7.11)) zu groben Fehlern bei der Berechnung von E_a oder E_d führen können. Ist der Kondensationsbereich aber eindeutig festgelegt, so daß die Näherungen mathematisch gültig sind, bieten sie ein einfaches Werkzeug E_a oder E_d zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil der allgemeinen Ratentheorie ist jedoch, daß beide Energien E_a und E_d mit den gleichen Messungen ermittelt werden können. Zusätzlich lassen sich Aussagen über D_0v^{-1} treffen.

Venables [Venab1999] und Haas [Haas2000] untersuchten mit AFM die Pd-Keimbildung auf einer defektreichen MgO(001)-Oberfläche. Durch die Anpassung der Meßdaten mit der erweiterten Ratentheorie erhalten beide Arbeitsgruppen für die Diffusionsenergie $E_d = 0,2 \dots 0,4$ eV, für die Adsorptionsenergie $E_a = 1,2$ eV und für die Bindungsenergie eines Pd-Adatoms an einem Oberflächendefekt $E_t = 1,2$ eV. E_d und E_a liegen in derselben Größenordnung wie die in dieser Arbeit gewonnenen Energien. Es stellt sich aber die Frage, ob auch am System Pd auf SrTiO₃(001) Defekte einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Keimbildung besitzen. Der mögliche Einfluß der Defekte wird weiter unten diskutiert.

Die experimentellen Ergebnisse für Pd/SrTiO₃(001) lassen sich mit den theoretischen Rechnungen von Ochs [Ochs2000b] vergleichen. Die Rechnungen wurden mit einem „mixed-basis“-Pseudopotential Programm, das auf der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung basiert [Meyer1998], durchgeführt. Für die strukturell relaxierte Grenzfläche hat Ochs die Adhäsionsenergie für Pd auf SrTiO₃(001) bestimmt. Die Adhäsionsenergie ist als die Energie definiert, die benötigt wird, um Pd und SrTiO₃(001) vollständig zu separieren [Ochs2000b].

Die Rechnungen wurden unter anderem für ein Pd-Atom pro Grenzflächeneinheit zelle der TiO₂ und der SrO-terminierten SrTiO₃(001)-Oberfläche durchgeführt. Dabei wird angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen benachbarten Pd-Adatomen klein ist. Es ergibt sich für die Adhäsionsenergien folgender Trend [Ochs2000b]:

Pd bevorzugt bei beiden Terminierungen den Adsorptionsplatz über einem O-Atom. Die Adhäsionsenergien für den Pd-O Platz auf der TiO₂-Terminierung ist deutlich größer als die Adhäsionsenergie für den Pd-Ti Adsorptionsplatz. Auf der SrO-terminierten Oberfläche ist die Adhäsionsenergie des Pd-O Platzes vergleichbar mit dem bei der TiO₂-Terminierung. Für Pd über Sr ergibt sich keine Bindung. Die absoluten Energiewerte variieren mit den Annahmen des theoretischen Modells und sind nur

unter Vorbehalt mit experimentellen Daten zu vergleichen [Ochs2000b]. Ein genaue Diskussion zu den Vorteilen und Schwächen des von Ochs verwendeten theoretischen Modells findet sich in [Ochs2000b].

Im Rahmen der Annahmen findet Ochs für die Adhäsionsenergie von Pd über den O-Atomen der TiO_2 -terminierten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberflächen einen Wert von $E_{\text{ad}}^{\text{Pd-O}} \approx 1,8 \text{ eV/Pd-Atom}$ [Ochs2000b]. Dieser Wert liegt trotz der Näherungen und Annahmen, die im theoretischen Modell gemacht wurden, nahe bei dem in dieser Arbeit experimentell gefundenen Wert für die Adsorptionsenergie eines Pd-Adatoms $E_a = 1,84 \pm 0,21 \text{ eV}$. Unter Berücksichtigung der theoretischen Annahmen und der experimentellen Interpretation, läßt in Theorie und Experiment konsistent feststellen, daß Pd auf der realen $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche wohl über dem Sauerstoff bindet.

Die Differenz der Adhäsionsenergien der Pd-Adsorptionsplätze über dem Ti- und dem O-Atom der TiO_2 -terminierten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche erhielt Ochs zu $E_{\text{Ad}}^{\text{Pd-O}} - E_{\text{Ad}}^{\text{Pd-Ti}} \approx 0,7 \text{ eV/Atom}$ [Ochs2000b]. Da im theoretischen Modell nur der Energieunterschied von Pd über O (Minimum) und über Ti (Scheitelpunkt) bestimmt wurde, darf diese Differenz als eine sehr grobe Abschätzung der Diffusionsenergie entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung (O-Ti-O) angesehen werden. Senkrecht dazu könnte der Pfad über ein Loch in der Oberfläche führen (O• -O). Auf der realen TiO_2 -terminierten $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche ist noch der Sprung entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung direkt zum nächsten O-Atom möglich. Diese weiteren Diffusionspfade wurden von Ochs [Ochs2000b] nicht untersucht. Es läßt sich feststellen, daß die Differenz der Adhäsionsenergien gut zur experimentell ausgewerteten Diffusionsenergie $E_d = 0,57 \pm 0,10 \text{ eV}$ paßt.

In neueren Veröffentlichungen ist die Ratentheorie auf die Keimbildung auf Oberflächen, mit hohen Defektdichten, erweitert worden [Venables1997]. Die Erweiterung geht von der Annahme aus, daß an Defekten einzelne Adatome bevorzugt binden und bereits stabile Keime bilden. Venables [Venables1999] und Haas [Haas2000] demonstrierten den Einfluß der Defekte am System Pd auf $\text{MgO}(001)$.

Bevor der mögliche Einfluß von Defekten auf die Keimbildung von $\text{Pd/SrTiO}_3(001)$ diskutiert wird, soll erst auf das allgemeine Verhalten von Adatomen und der Inselbildung auf defektreichen Oberflächen eingegangen werden. Eine weiterführende Diskussion findet sich in [Venables1997], [Venables1999] und [Haas2000], sie soll sich hier nur auf die Annahme beschränken, daß Defekte jeweils nur ein Adatom einfangen. Eine Auftragung der Inseldichte über der inversen Temperatur läßt sich

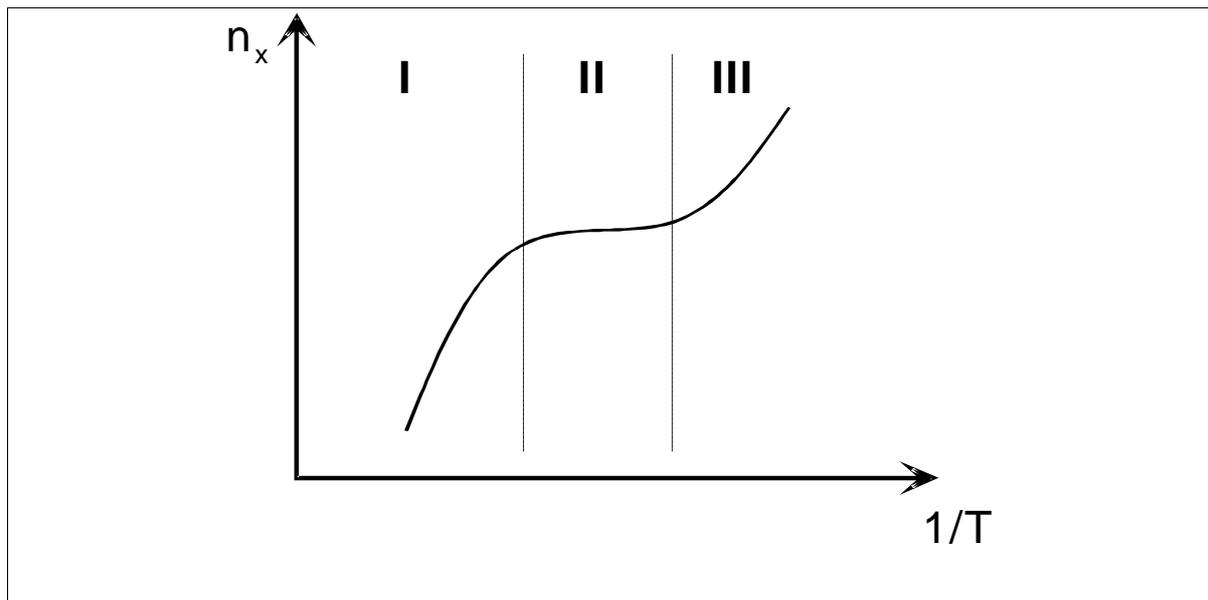


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung der maximalen Inseldichte, wenn Oberflächendefekte vorhanden sind.

in drei Bereiche aufteilen (Abbildung 7.11). Die Defekte werden durch ihre Zahl pro Fläche (Defektdichte n_t) und die Bindungsenergie eines von einem Defekt eingefangenen Adatoms (Einfangenergie E_t) beschrieben.

Bei hohen Temperaturen ist die Diffusionslänge der Adatome deutlich größer als der durchschnittliche Defekt-Defekt-Abstand. Bei hohen Substrattemperaturen können sich die Adatome bei einer festen Einfangenergie E_t leichter von den Defekten lösen. Die Defekte erhöhen nur die Anzahl der stabilen Keime pro Fläche, wenn die Aufenthaltsdauer der Adatome in den Defekten hinreichend groß ist (Abbildung 7.11, Bereich I).

Bei sehr niedrigen Temperaturen ist die Diffusionslänge geringer als der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Defekten, d.h. es können sich zwischen zwei Defekten neue stabile Keime bilden. Die Inseldichte n_x wird deutlich höher als die Defektdichte n_t sein (Abbildung 7.11, Bereich III). Gilt $n_x > n_t$ kann der Einfluß der Defekte für jedes Verhältnis aus E_d und E_t vernachlässigt werden [Venables1997].

Zwischen diesen beiden Grenzbereichen liegt eine Temperaturregion, in der die Diffusionslänge vergleichbar mit dem durchschnittlichen Defektabstand ist (Abbildung 7.11, Bereich II). Hier kann ein Plateau auftreten, wenn alle Defekte von Adatomen besetzt sind und stabile Keime bilden. Alle Defekte sind dann von Adatomen besetzt, wenn die Diffusionslänge jedes Adatoms groß genug ist einen Defekt zu besetzen. Ein Plateau tritt in diesem Fall dann auf, wenn jedes weitere Adatom sich an ein in einem Defekt gebundenes Adatom anlagern kann. Ist die Diffusionslänge zu klein, bilden die Adatome zusätzliche Keime, ein Übergang zum Bereich III tritt ein.

Bei zu hohen Temperaturen können die an Defekten gebundenen Adatome diese wieder verlassen (Übergang zu Bereich I). Im Plateaubereich gilt $n_x = n_t$. Zusätzlich gilt für Bereich II, daß die Inseldichte unabhängig von der Aufdampftrate ist.

Für die Keimbildung von Pd auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche stellt sich nun die Frage, in welchem Bereich die STM-Experimente durchgeführt wurden und wie groß der Einfluß möglicher Defekte sein kann. Bereich II scheidet aus, da in dieser Arbeit eine klare Ratenabhängigkeit der Inseldichte bei der Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ beobachtet wurde. Bereich III kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da Venables [Venables1999] für diesen Bereich vollständige Kondensation erwartet. Die vorliegenden Untersuchungen könnten also, bei Anwesenheit von Defekten, nur in Bereich I durchgeführt worden sein.

Damit läßt sich der Einfluß der Defekte auf die Keimbildung abschätzen. Für die nur die extrem unvollständige Kondensation ausschließende Ratengleichung (Gleichung (7.8)) gilt:

$$K_i = \frac{\zeta_1 B Z_0^f Z_0^{1/2}}{2} E \frac{\sigma_i C_i}{\zeta \pi \Omega^2 N_0^3 f^{1/2}} E \frac{R}{N_0^2 D_0} \frac{i D_0 N_0^f}{v} e^{iA1f} = \quad (7.14)$$

$$= N^{3/2} E \zeta_1 A \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} N \exp\left\{ \frac{E_a B E_d}{k T_s} \right\} \frac{i D_0 N_0}{v} N \exp\left\{ B \frac{E_r A i E_a}{k T_s} \right\}$$

K_i ist proportional zur Keimbildungsrate [Venables1997], diese wird durch die Defekte, die Adatome einfangen um einen Faktor $B_t = (1 + A)$ mit $A = n_1 \cdot \exp\{E_f/kT\}$ erhöht. A ist mit der Defektdichte N_t über $A/(1 + A) = N_{1t}/(N_t - N_{xt})$ verknüpft. Hier sind N_{1t} die Dichte der an Defekten gebundenen Adatomen und N_{xt} die Dichte stabiler Keime, die an Defekten angelagert sind. Wird dann $i = 1$ gesetzt und B_t auf der rechten Seite eingesetzt, erhält man (vergleiche Gleichung (7.9)) [Venables1999]:

$$\zeta_1 A N_1 \exp\left\{ \frac{E_t}{k T_s} \right\} K_1 = N^{5/2} E \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} \exp\left\{ B \frac{E_a}{k T_s} \right\} A N^{7/2} E \sigma_x \frac{D_0 N_0^2}{v} \exp\left\{ B \frac{E_d}{k T_s} \right\} \quad (7.15)$$

N_1 ist die Adatomdichte und $N = n_x/N_0$ die Dichte der stabilen Keime pro Adsorptionsplatz. Für einen geringen Einfluß der Defekte gilt:

$$N_1 \cdot \exp\{E_f/kT\} > 1$$

und man erhält in erster Näherung wieder Gleichung (7.9). Für einen starken Defekteinfluß gilt:

$$N_1 \cdot \exp\{E_f/kT\} < 1.$$

Setzt man diese Näherung in Gleichung (7.15) ein und bringt den Exponentialterm auf die rechte Seite, erhält man:

$$K_1 = N^{5/2} E_0 \sigma_x \frac{D_0 N_0}{v} \exp\left\{-\frac{E_a}{kT_s}\right\} A \exp\left\{-\frac{E_t}{kT_s}\right\} A N^{7/2} E_0 \sigma_x \frac{D_0 N_0^2}{v} \exp\left\{-\frac{E_d}{kT_s}\right\} A \exp\left\{-\frac{E_t}{kT_s}\right\} \quad (7.16)$$

Im Vergleich mit Gleichung (7.9) erkennt man, daß die Adsorptionsenergie E_a und die Diffusionsenergie E_d beide Male um denselben Betrag E_t überbewertet sind, wenn der Adatomeinfang an Defekten nicht vernachlässigt werden kann.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Werte für E_a und E_d stimmen, wie schon angeführt gut mit den theoretischen Rechnungen von Ochs [Ochs2000b] überein, die auf der perfekten, defektfreien $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche durchgeführt wurden. Dies deutet darauf hin, daß Defekte, falls sie überhaupt vorhanden sind, keinen wesentlichen Einfluß auf die Keimbildung besitzen. Ein Einfluß von Defekten auf die Keimbildung ist aber nicht mit letzter Sicherheit auszuschließen. Um Sicherheit zu gewinnen müßte z.B. bei einer festen Bedeckung bei verschiedenen Substrattemperaturen die Inselfichte ausgewertet werden (vergleiche [Haas2000] und [Venables1999]). Eine anschließende Auswertung mit der erweiterten Ratentheorie ergäbe die Diffusionsenergie E_d , die Adsorptionsenergie E_a und die Einfangenergie E_t . Zusätzlich erhielte man die Defektdichte n_t und die Änderung der kritischen Keimgröße i mit der Substrattemperatur. Beachtet werden muß hierbei allerdings, das Modell damit überbestimmt sein kann, da die genannten Größen Fitvariablen des Modells sind. [Venables1999].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Ratentheorie für die defektfreie Oberfläche [Venables1973] im Zusammenspiel mit ausführlichen STM-Untersuchungen sehr gut eignet, das Keimbildungsverhalten von Pd auf der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Oberfläche zu bestimmen. Durch eine mathematische Anpassung der maximalen Inselfichten, die für verschiedene Substrattemperaturen und verschiedene Aufdampfraten gewonnen wurden, ergaben sich die Diffusionsenergie E_d , die Adsorptionsenergie E_a und die Größe des kritischen Keims i . Zusätzlich läßt sich der Kondensationsbereich festlegen und das Anfangsstadium des Wachstums von dünnen Metallfilmen auf Oxidkeramiken untersuchen.

Im Vergleich mit aus Elektronendichterechnungen gewonnenen Energiewerten für die Adsorption kann der bevorzugte Adsorptionsplatz von Pd auf $\text{SrTiO}_3(001)$ bestimmt werden. Der Vergleich der experimentellen mit der theoretischen Diffusionsenergie läßt auf einen möglichen Pd-Diffusionsweg schließen.

Der Einfluß von Defekten auf die Keimbildung kann nicht aus der ursprünglichen Ratentheorie bestimmt werden, er kann im Gegenzug aus der auf Defekte erweiter-

ten Ratentheorie [Venables1997] für Oberflächen mit Punktdefekten untersucht werden. Hier stellt sich das Problem, daß das Modell auch für weitere Experimente überbestimmt sein kann [Venables1999].

8. Kornwachstum

Durch die Wahl der Substrattemperatur und der Aufdampfrate lassen sich verschiedene Wachstumsmodi erzwingen. Bei hoher Temperatur und niedriger Rate wächst ein Metall im allgemeinen in Form von Inseln auf. Wird die Übersättigung gesteigert, wachsen einige Materialsysteme quasi-2-dimensional (Siehe auch Kapitel 2.4.1). Pd wächst auf SrTiO₃(001) bei allen experimentell erreichbaren Wachstumstemperaturen und sogar bei Raumtemperatur im Inselmodus (siehe Kapitel 6). Aufgrund des Inselwachstums lassen sich nur bei hohen Schichtdicken geschlossene, epitaktische Pd-Filme herstellen.

In diesem Kapitel wird ein mehrstufiger Prozeß vorgestellt, mit dem sehr dünne epitaktische Pd-Filme auf SrTiO₃(001) abgeschieden werden können.

8.1 Experiment

Vier SrTiO₃-Kristalle wurden gleichzeitig (siehe Kapitel 5) vorbereitet und auf Probenhaltern befestigt. Die nachfolgenden Präparationsschritte waren bei allen Kristallen identisch. Nach der Präparation unter UHV-Bedingungen lag die Kohlenstoffkonzentration auf der Oberfläche der SrTiO₃-Kristalle unterhalb der Nachweisgrenze des AES-Spektrometers.

Ein Kristallpaar durchlief nach der Beschichtung einen Auslagerungsschritt, die anderen beiden Kristalle dienten als Referenzproben. An ihnen konnte die Schichtmorphologie vor der Auslagerung untersucht werden. Die folgende Versuchsbeschreibung ist für die am Ende ausgelagerten Proben angegeben. Die Beschichtung für die Referenzproben erfolgte analog.

Die Pd-Verdampfung erfolgte aus einer Effusionszelle. Auf Kristall A wurden mit einer Aufdampfrate $R = 0,005 \text{ nm/s}$ bei $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ eine 10 nm dicke Pd-Schicht aufgedampft. Anschließend wurde in einem 2. Schritt 35 nm Pd bei $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$ abgeschieden. Die Pd-Schichtdicke für Kristall B betrug bei gleicher Aufdampfrate $d = 45 \text{ nm}$, abgeschieden bei einer Wachstumstemperatur von $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$. Der Beschichtung schloß sich eine Auslagerung bei $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ für $t = 10 \text{ min}$ an.

Der Wachstumsvorgang wurde mit RHEED-Messungen charakterisiert (Abbildung 8.1). Die Beugungsbilder für die Kristalle, welche analog beschichtet aber nicht ausgelagert wurden, entsprechen den RHEED-Bildern der jeweiligen Kristalle vor der

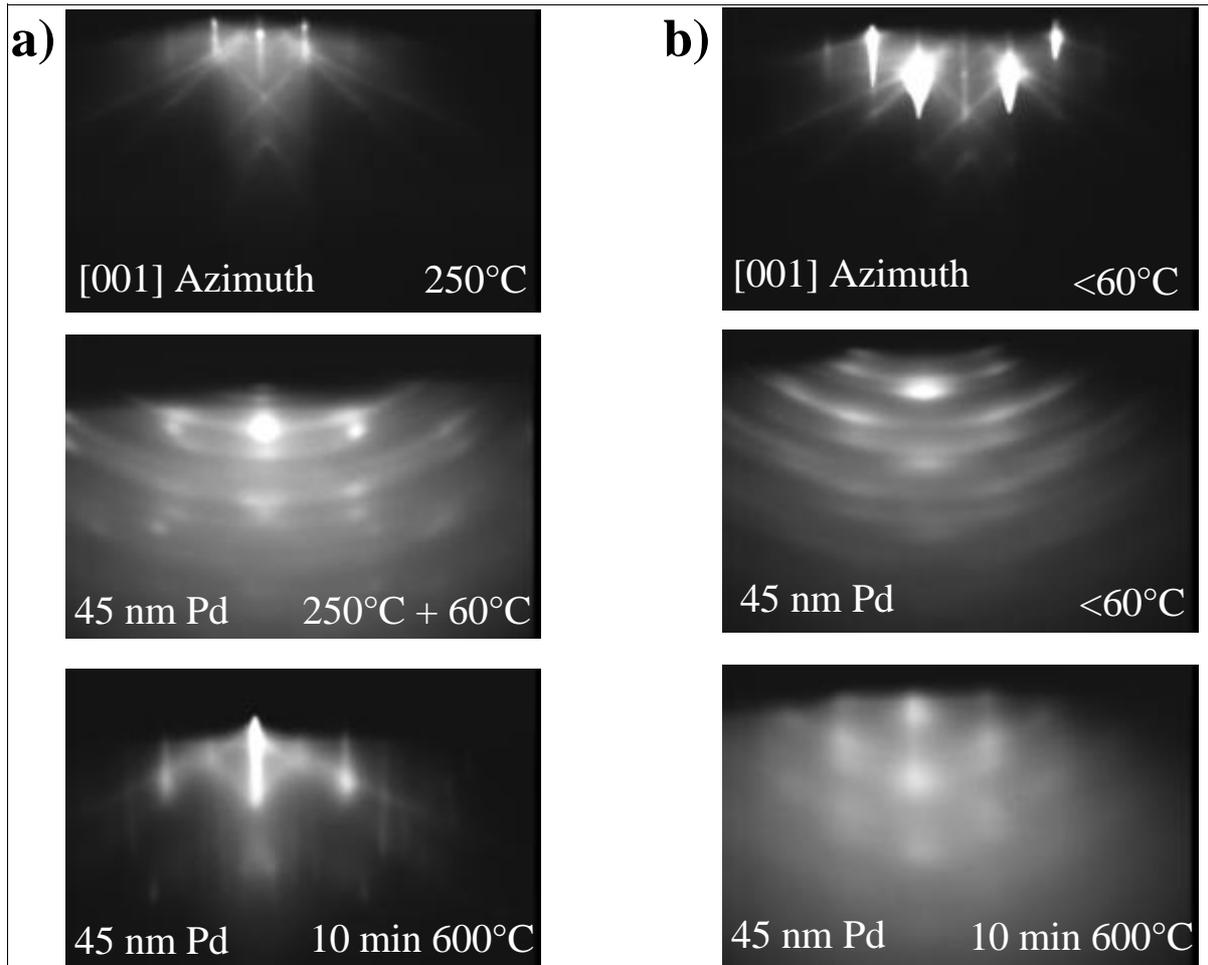


Abbildung 8.1: RHEED-Beugungsbilder aufgenommen bei unbedecktem Substrat und Pd-Schichtdicken von ca. 1 nm und 45 nm. Bei einer Schichtdicke von 45 nm wurden die Proben 10 min bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 600^{\circ}\text{C}$ ausgelagert. a) 10 nm Pd wurden bei der Wachstumstemperatur $T_{\text{Sub}} = 250^{\circ}\text{C}$ abgeschieden, 35 nm bei $T_{\text{Sub}} < 60^{\circ}\text{C}$. b) 45 nm Pd wurden bei einer Temperatur $T_{\text{Sub}} < 60^{\circ}\text{C}$ aufgedampft.

Auslagerung.

Aus den vier unterschiedlich abgeschiedenen Filmen wurden TEM-Proben hergestellt und im konventionellen Transmissionselektronenmikroskop Hell- und Dunkel-felduntersuchungen durchgeführt (Abbildungen 8.2 - 8.4).

Auch nach der Beschichtung lag die Konzentration von möglichen Verunreinigungen der Pd-Schicht unterhalb der Nachweisgrenze des AES-Spektrometers von $c < 0,1\%$. Gleichzeitig ergaben die AES-Messungen den Bedeckungsgrad des SrTiO_3 für die bedampften Proben. Die Auger-Spektren beinhalten keine Linien des SrTiO_3 mehr, was bedeute, daß alle Proben vollständig mit Pd bedeckt waren (Abbildung 8.5). Für die weitergehende Strukturaufklärung und für eine Texturanalyse wurden Polfiguren für die (111)-Beugungsreflexe des Pd und θ - 2θ -Spektren aufgenom-

men (Abbildung 8.6 und 8.7).

Im folgenden werden die Untersuchungen an den einzelnen Proben gesondert beschrieben:

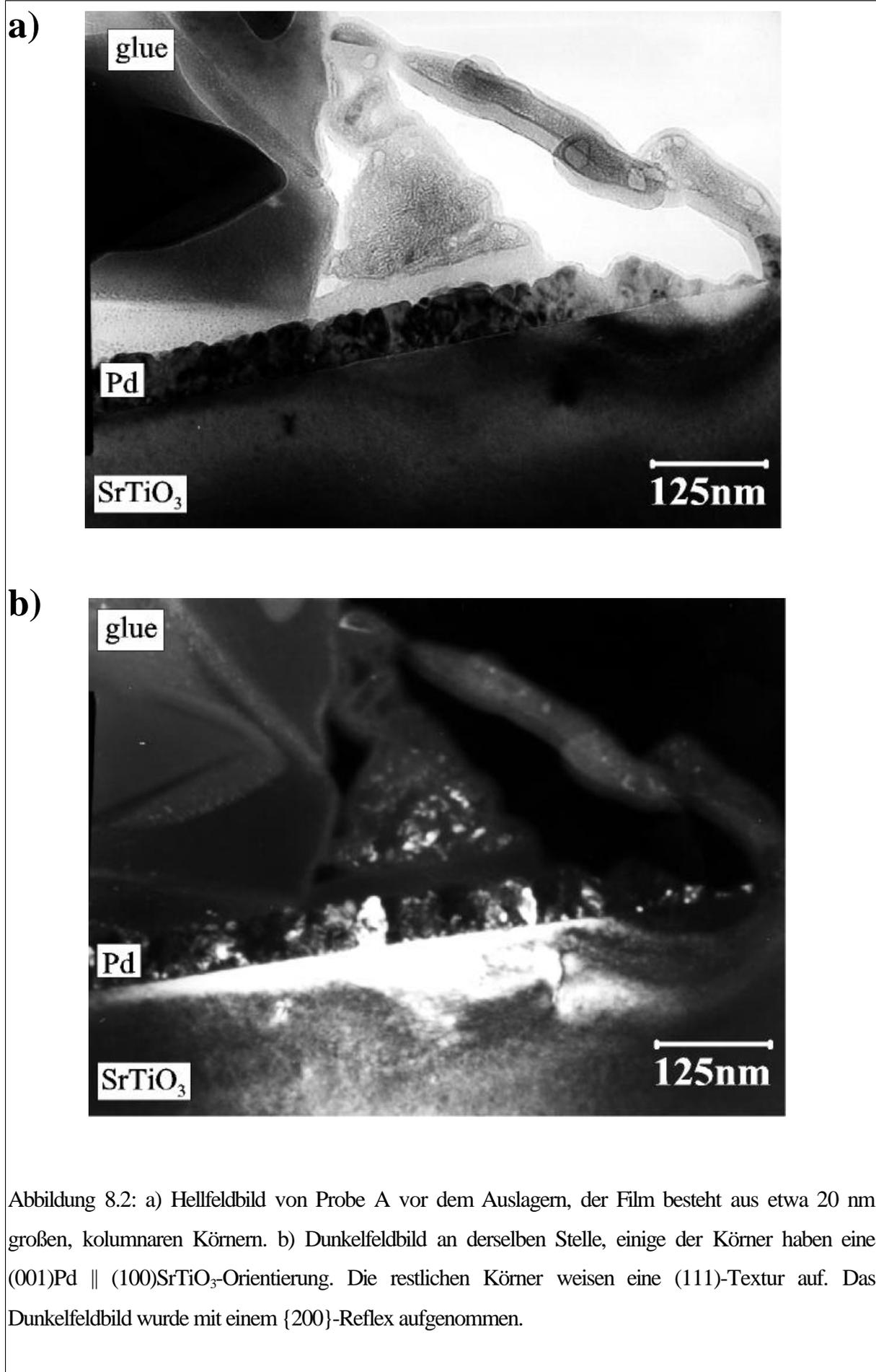
Probe A (10 nm bei $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ und 45 nm bei $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$):

Abbildung 8.1a zeigt die RHEED-Bilder des präparierten Kristalls vor dem Aufwachsen von Pd. Die fertig präparierte Oberfläche weist die Merkmale von einer glatten, gestuften Oberfläche auf. Die Beugungsreflexe liegen auf Lauekreisen und sind nur leicht verschmiert. Die Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls entspricht der [100]-Richtung. Die anfängliche Substrattemperatur betrug $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$.

Ab einer nominellen Schichtdicke von $d = 0,2$ nm Pd werden die Substratreflexe deutlich gedämpft. Bei Schichtdicken größer als $d = 2$ nm sind klare Beugungspunkte zu erkennen, die auf ein teilweise epitaktisches Inselwachstum schließen lassen. Die Beugungsreflexe lassen darauf schließen, daß ein Teil der Pd-Keime die Orientierungsbeziehung $\text{Pd}(001)[100] \parallel \text{SrTiO}_3(001)[100]$ besitzt. Außerdem treten schwache Ringe auf, wie sie beim Wachstum von polykristallinen Filmen beobachtet wurden.

Nach dem Abkühlen auf eine Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$ wurde weiter beschichtet, dabei verstärken sich die Ringe der polykristallinen Anteile des Films. Die Ringe entsprechen einer {111}-Fasertextur. Bis zu einer Schichtdicke von $d = 45$ nm bleiben aber auch die Reflexe der epitaktischen Anteile sichtbar. Nach dem Auslagern erscheint auch bei dieser Probe das Beugungsbild eines flachen, epitaktischen Films.

Die AES-Messungen an der aufgedampften Pd-Schicht zeigen, daß das Substrat vollständig bedeckt ist. Es lassen sich keine Linien der Substratelemente Sr, Ti und O in den Spektren nachweisen. Folglich ist es möglich, einen geschlossenen Pd-Film zu erzeugen, der epitaktische Körner besitzt. Das θ - 2θ -Spektrum, das an Probe A aufgenommen wurde, zeigt nach dem Beschichten einen (111)-Reflex bei $2\theta = 40,2^\circ$ (Abbildung 8.6a). Dieser Reflex verschwindet nach dem Heizen vollständig. Der entstandene Film ist demnach komplett epitaktisch (Abbildung 8.6b). Der aufgedampfte Film besteht aus kleinen Körnern mit einem Durchmesser von etwa 20 nm, sie bilden eine kolumnare Struktur (Abb. 8.2a). Im Dunkelfeldbild erkennt man die epitaktischen Körner, welche durch das Beschichten bei der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ erzeugt wurden (Abb. 8.2b). Die anderen Körner besitzen eine (111)-Ebene parallel zu der (001)-Oberfläche des SrTiO_3 . Der Temperprozeß verursacht



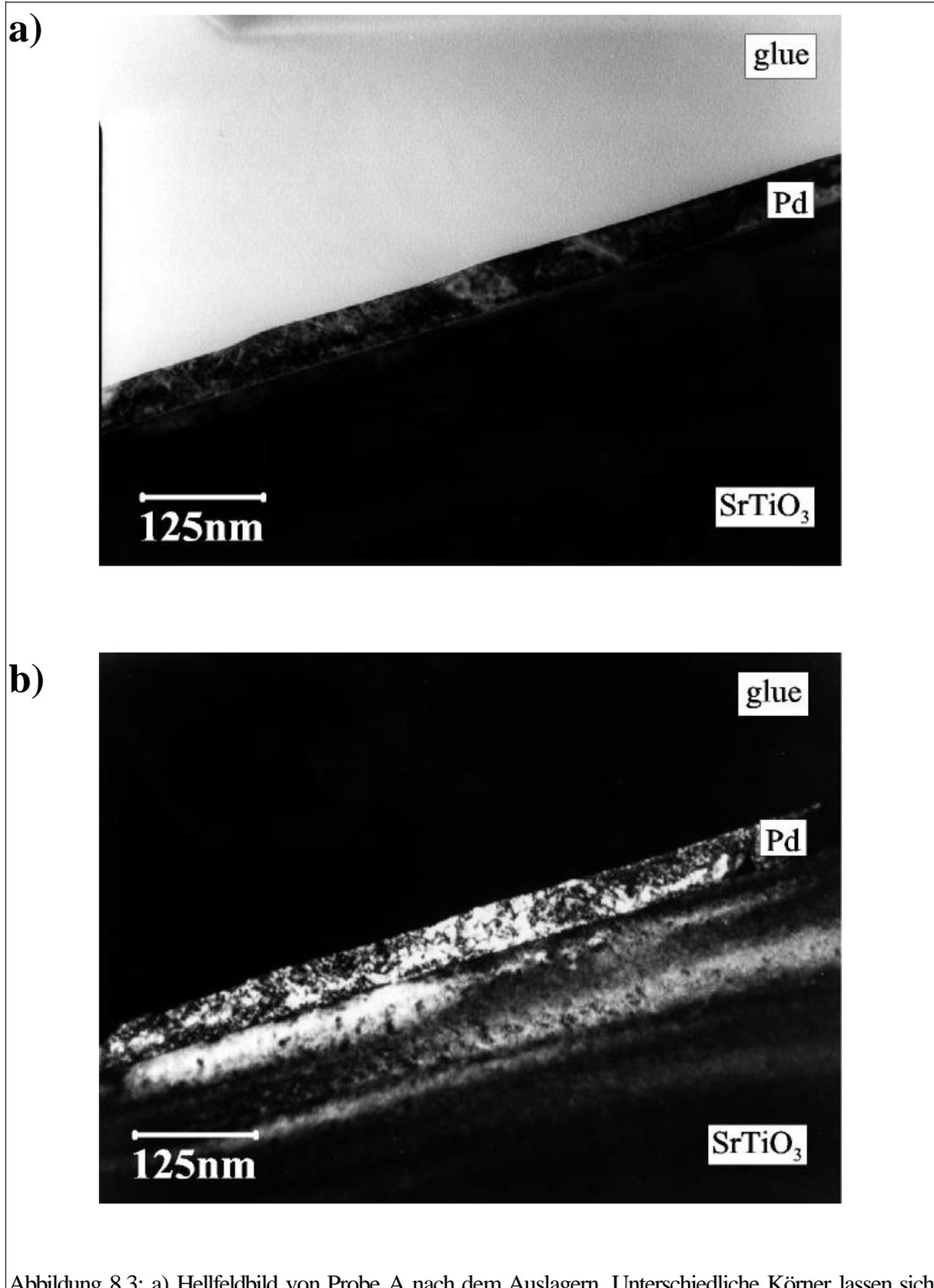


Abbildung 8.3: a) Hellfeldbild von Probe A nach dem Auslagern. Unterschiedliche Körner lassen sich nicht mehr identifizieren. b) Dunkelfeldbild an der selben Stelle, der Film besitzt überall die Würfel auf Würfel Orientierung. Das Dunkelfeldbild wurde mit einem {200}-Reflex aufgenommen.

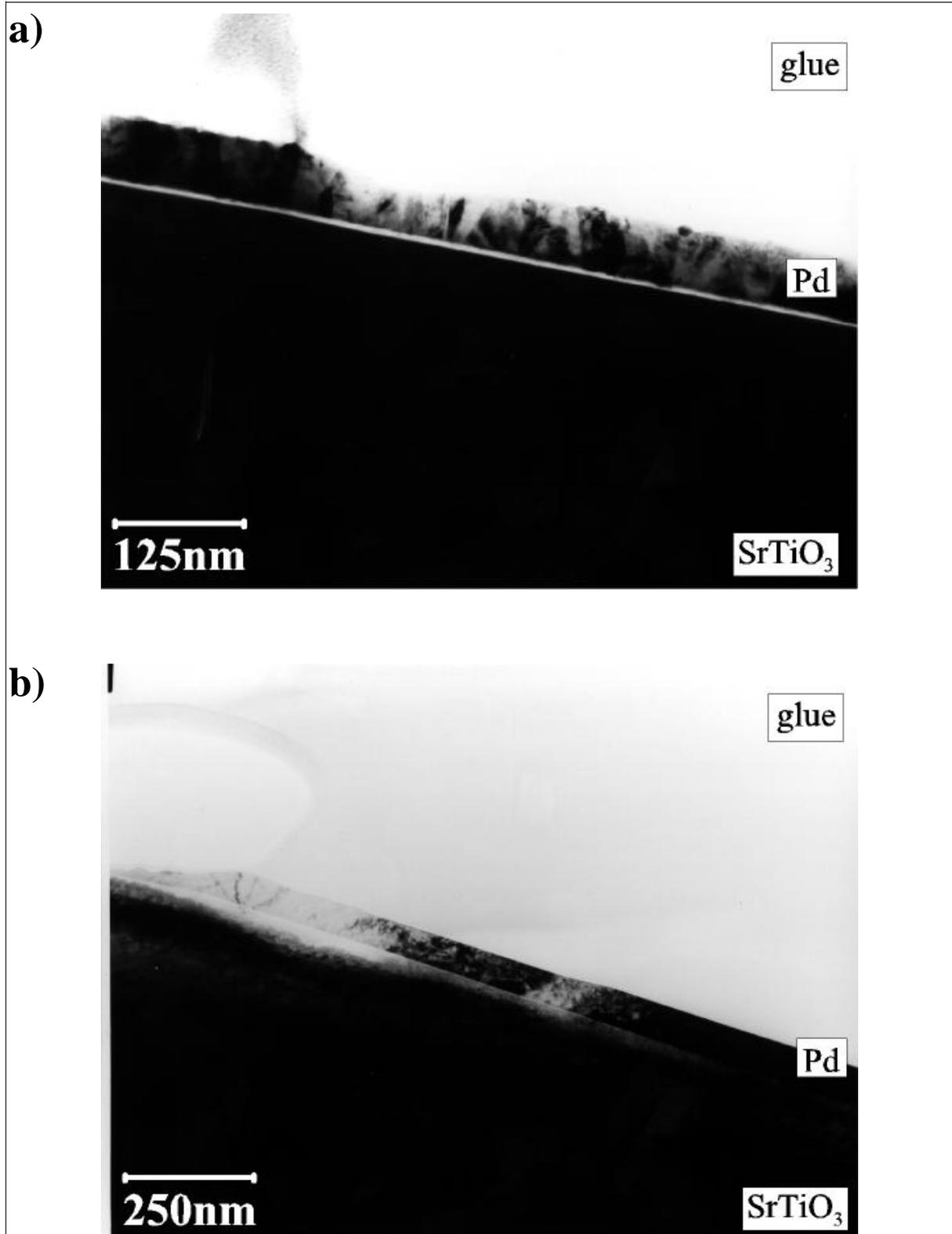


Abbildung 8.4: a) Hellfeldbild von Probe B vor dem Auslagern, der Film besteht aus etwa 20 nm großen, kolumnaren Körnern. b) Hellfeldbild von Probe B nach dem Auslagern. Die (111)-Ebene der Pd-Körner ist parallel zur SrTiO₃(001)-Oberfläche.

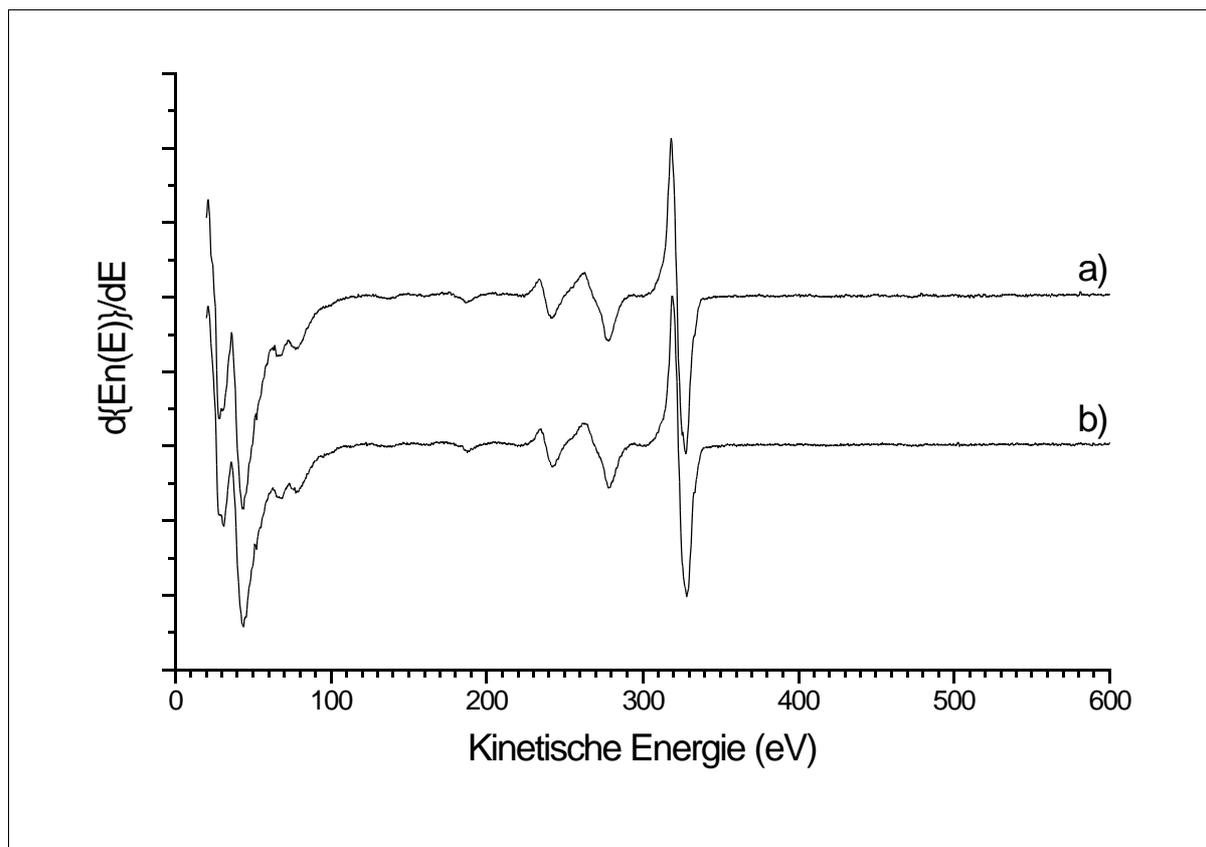


Abbildung 8.5: AES-Spektren von a) Probe A (10 nm bei $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ und 45 nm bei $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$) und b) Probe B (45 nm bei $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$) nach dem Auslagern. Beide Filme sind geschlossen, die Auger-Linien der Substratelemente sind nicht sichtbar.

ein abnormales Kornwachstum. Dabei formt sich der Film vollständig um. Im Hellfeldbild lassen sich keine unterschiedlichen Körner finden (Abbildung 8.3a), die Dunkelfeldbilder zeigten, daß der komplette Film eine Würfel auf Würfel Orientierung zu dem Substrat besitzt (Abbildung 8.3.b).

Probe B (45 nm bei $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$):

Beim Abscheiden von Pd bei $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$ kann man in den Beugungsbildern keine epitaktischen Anteile ausmachen. Stattdessen treten nur die Ringe wie bei polykristallinem Wachstum auf. Diese Beugungsringe lassen sich mit einer (111)-Textur des Palladiums erklären. Auf den Ringen bilden sich stark verschmierte Beugungsreflexe aus. Während dem Auslagern verlieren die Ringe an Intensität, es sind nur noch Beugungspunkte beobachtbar. Eine Aufspaltung der Beugungspunkte weist auf mindestens zwei Orientierungsvarianten hin (Abbildung 8.1b). Die Polfigur, die an Probe B vor der Auslagerung aufgenommen wurde, weist einen sehr breiten (111)-Ring bei $\chi = 70^\circ$ auf. Dieser Ring zeigt keine Strukturierung (Abbildung 8.7a). Nachdem die Probe für $t = 10$ min bei der Temperatur $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ ausgelagert wur-

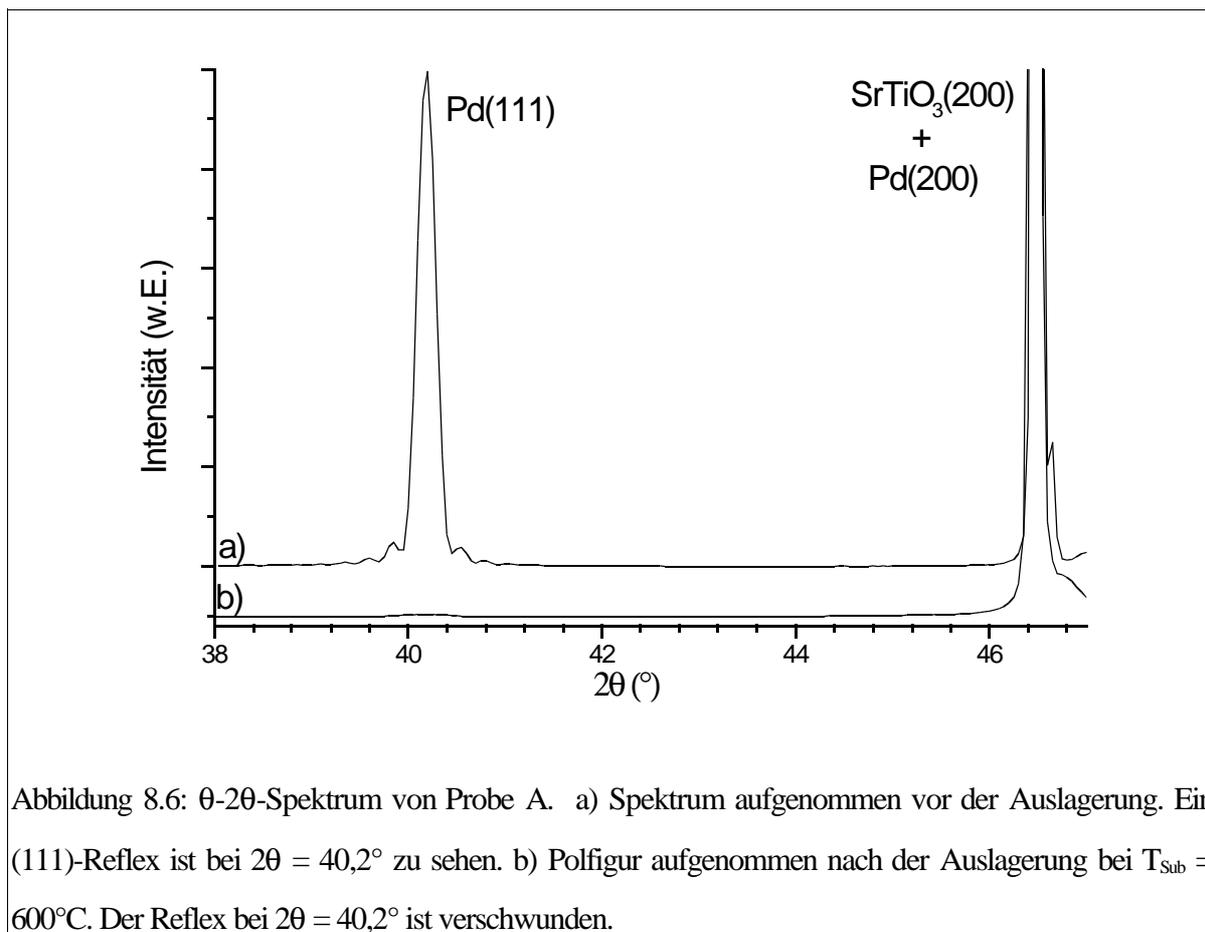
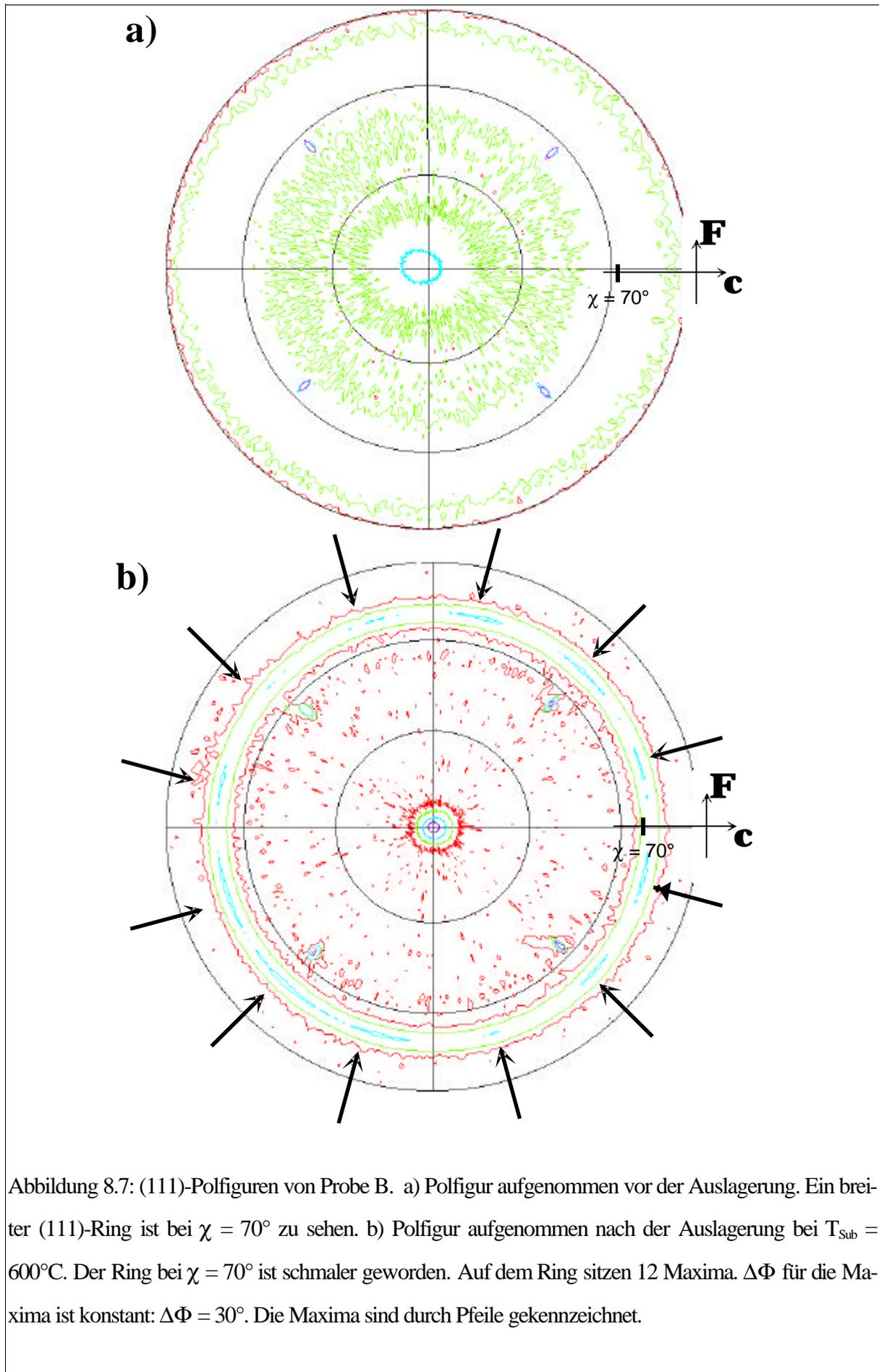


Abbildung 8.6: θ - 2θ -Spektrum von Probe A. a) Spektrum aufgenommen vor der Auslagerung. Ein (111)-Reflex ist bei $2\theta = 40,2^\circ$ zu sehen. b) Polfigur aufgenommen nach der Auslagerung bei $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$. Der Reflex bei $2\theta = 40,2^\circ$ ist verschwunden.

de, hat die Ringbreite von $\Delta\chi = 35^\circ$ auf $\Delta\chi = 10^\circ$ abgenommen. Zusätzlich treten in dem Ring 12 Reflexe auf, welche einen Abstand $\Delta\Phi = 30^\circ$ voneinander besitzen (Abbildung 8.7b).

Auch dieser Film setzt sich aus kolumnaren Körnern zusammen, wie das Hellfeld-TEM-Bild in Abbildung 8.4a zeigt. Die Körner besitzen alle eine {111}-Fasertextur zur SrTiO₃(001)-Oberfläche. Es wurden keine Körner gefunden, die die Würfel auf Würfel Orientierung aufweisen. Die Korngröße beträgt etwa 20 nm. Durch das Aufheizen der Probe auf eine Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ trat abnormales Kornwachstum auf, die Korngröße beträgt nun zwischen 50 nm und 300 nm. Die Körner besitzen vier (111)-Orientierungen.



8.2 Diskussion

In Kapitel 6 ist gezeigt worden, daß oberhalb von $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ Pd in Inseln mit der Epitaxiebeziehung $(001)[100]\text{Pd} \parallel (001)[100]\text{SrTiO}_3$ aufwachsen. Die Grenzflächenenergie beträgt $\gamma_{\text{GF}} = 1,0 \pm 0,1 \text{ Jm}^{-2}$.

Durch einen zwei-Stufen-Prozeß kann man eine Mischung aus (001) und $\{111\}$ -orientierten Körnern erhalten. Dazu werden erst bei der Wachstumstemperatur $T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$ epitaktische Inseln gewachsen und bei einer Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} < 60^\circ\text{C}$ ein geschlossener Film erzeugt.

Unterhalb von der Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 60^\circ\text{C}$ wächst Pd in einer $\{111\}$ -Fasertextur auf $\text{SrTiO}_3(001)$. Für diese Pd-Filme ergibt sich ein polykristallines, kolumnares Gefüge. Der Film wird durch Körner mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 20 nm gebildet. Die Körner besitzen eine $\{111\}$ -Textur, sie sind willkürlich verdreht.

Durch Heizen wird in beiden Filmen Kornwachstum angeregt.

Pd-Filme mit $\{111\}$ -Textur (Probe B):

Kornwachstum tritt auf, wenn die Gesamtenergie des Films durch die Verringerung der Korngrenzfläche verkleinert werden kann [Mullins1958]. Dieses Kornwachstum wird normales Kornwachstum genannt. Dabei wächst der durchschnittliche Korndurchmesser auf etwa die doppelte Filmdicke an [Mullins1958].

Die Körner wachsen im vorliegenden Fall bis auf etwa 250 - 1000 nm. Dies deutet darauf hin, daß abnormales Kornwachstum stattgefunden hat. Der Film weist nach dem Kornwachstum immer noch Korngrenzen auf.

Die bevorzugten Orientierungen sind aus Abbildung 8.7b bestimmbar. Die 12 Maxima lassen sich durch vier verschiedene Orientierungen der Körner erklären. Jeweils zwei der Orientierungen unterscheiden sich nur durch die Stapelfolge der Pd-Atomlagen. Jeweils eine Orientierung entspricht der Stapelfolge ABC, die andere ACB. Die beiden Orientierungen sind also Zwillingsorientierungen. In Abbildung 8.8 sind die Orientierungen schematisch dargestellt. Die Orientierungsbeziehung ist:

$$\begin{aligned} (111) \text{ Pd} \parallel (001) \text{ SrTiO}_3 \\ \{110\} \text{ Pd} \parallel \{110\} \text{ SrTiO}_3 \end{aligned}$$

Die vier Varianten besitzen für die $\langle 110 \rangle \text{Pd} \parallel \langle 110 \rangle \text{SrTiO}_3$ -Richtungen eine Gitterfehlpassung von -0,4%. Für die $[112]\text{Pd} \parallel [110]\text{SrTiO}_3$ -Richtung beträgt die Gitterfehlpassung -15,9%. Während des Kornwachstums wachsen die Pd-Körner bevor-

zugt, welche eine geringe Gitterfehlpassung in einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung zu dem SrTiO_3 -Substrat besitzen. Dadurch bilden sich vier Orientierungsvarianten aus, die zueinander äquivalent sind. Körner mit der Orientierungsbeziehung $(111) \parallel [110] \text{ Pd} \parallel (001) \parallel [110] \text{ SrTiO}_3$ besitzen eine geringere Grenzflächenenergie als Körner mit einer zufälligen $\{111\}$ -Orientierung. Die treibende Kraft des abnormalen Kornwachstums ist im vorliegenden Fall der Unterschied in den Grenzflächenenergien.

Bei anderen Systemen, bei denen abnormales Kornwachstum beobachtet wurde, stellt der Dehnungsenergieunterschied zwischen verschiedenen orientierten Körnern die treibende Kraft dar [Thompson1995]. Der Dehnungsenergieunterschied resultiert aus der thermischen Fehlpassung (siehe auch Kapitel 2). In der vorliegenden Arbeit kann die Dehnungsenergie als treibende Kraft ausgeschlossen werden, da nur $\{111\}$ -orientierte Körner im Pd-Film vorhanden waren.

Pd-Filme mit $\{111\}$ und (001) -Orientierungen (Probe A):

Durch das anfängliche Erzeugen von epitaktischen Inseln auf dem Substrat kann ein polykristallines Gefüge erzeugt werden, in dem (001) und $\{111\}$ -orientierte Körner gleichzeitig vorhanden sind. Durch den Temperschnitt werden die Körner zu Kornwachstum angeregt, wobei ein abnormales Kornwachstum auftritt. Die (001) -Körner wachsen überproportional auf Kosten der (111) -Körner. Dies ist ein Spezial-

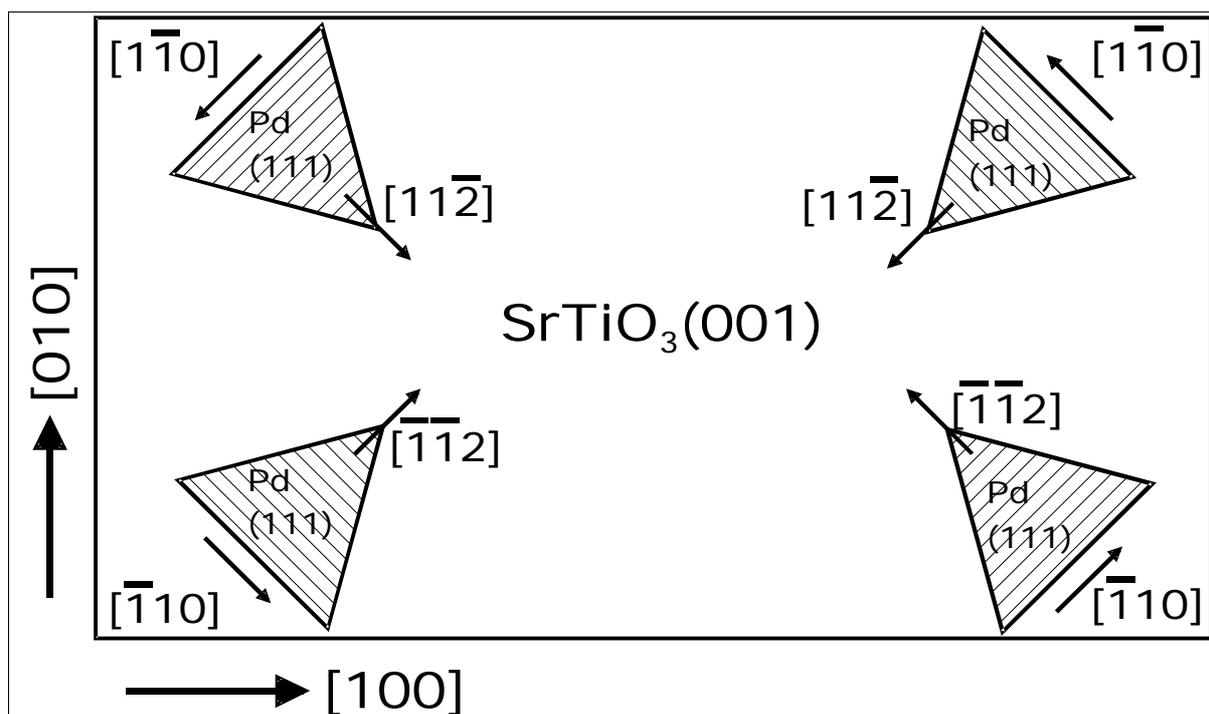


Abbildung 8.8: Die vier Orientierungsvarianten für $(111)\text{Pd} \parallel (001)\text{SrTiO}_3$. Jeweils zwei davon unterscheiden sich nur durch ihre Stapelfolge senkrecht zu Substratoberfläche.

fall des abnormalen Kornwachstums, das epitaktisches Kornwachstum genannt wird.

Die treibende Kraft kann nach Kapitel 2.4.4 entweder eine elastische Verspannung des Films, oder die Differenz der Ober- bzw. Grenzflächenenergien der einzelnen Körner sein.

Die elastische Verspannung aufgrund der unterschiedlichen elastischen Eigenschaften beträgt nach Gleichung (2.40), wenn man eine biaxiale Verspannung annimmt (siehe Kapitel 2.2, 2.3 und 2.4.4):

$$\Delta W_{\epsilon} = \Delta M \cdot (\Delta \alpha \cdot \Delta T)^2 = 315 \text{ J/m}^3$$

mit $\Delta M = 75 \text{ GPa}$, $\Delta \alpha = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta T = 570 \text{ K}$.

Wird die Dicke des Films $d = 45 \text{ nm}$ noch eingerechnet, erhält man:

$$d \cdot \Delta W_{\epsilon} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$$

Das epitaktische Kornwachstum der (001)-Körner reduziert damit die Dehnungsenergie des Pd-Films.

Den Einfluß der Oberflächenenergie und der Grenzflächenenergie kann man ebenfalls errechnen. Pd ist ein kubisch flächenzentriertes Metall, damit ist die (111)-Ebene die bevorzugte Oberfläche, da sie die dichtest gepackte Kristallfläche ist. Tatsächlich ergibt sich aus Rechnungen von Rodríguez [Rodríguez1993] ein Verhältnis von (111)-Oberflächenenergie zu (001)-Oberflächenenergie von 0,84 ($\gamma_{111} = 1,7 \text{ Jm}^{-2}$ und $\gamma_{001} = 2,2 \text{ Jm}^{-2}$). Die Gesamtenergie Γ der Körner kann unter Vernachlässigung des Beitrags der Korngrenzen, als Summe aus Oberflächenenergie und Grenzflächenenergie angenommen werden:

$$\Gamma_{\text{Pd}}^{001} = \gamma_{\text{Pd}}^{001} + \gamma_{\text{GF}}^{001} = 3,2 \text{ Jm}^{-2}$$

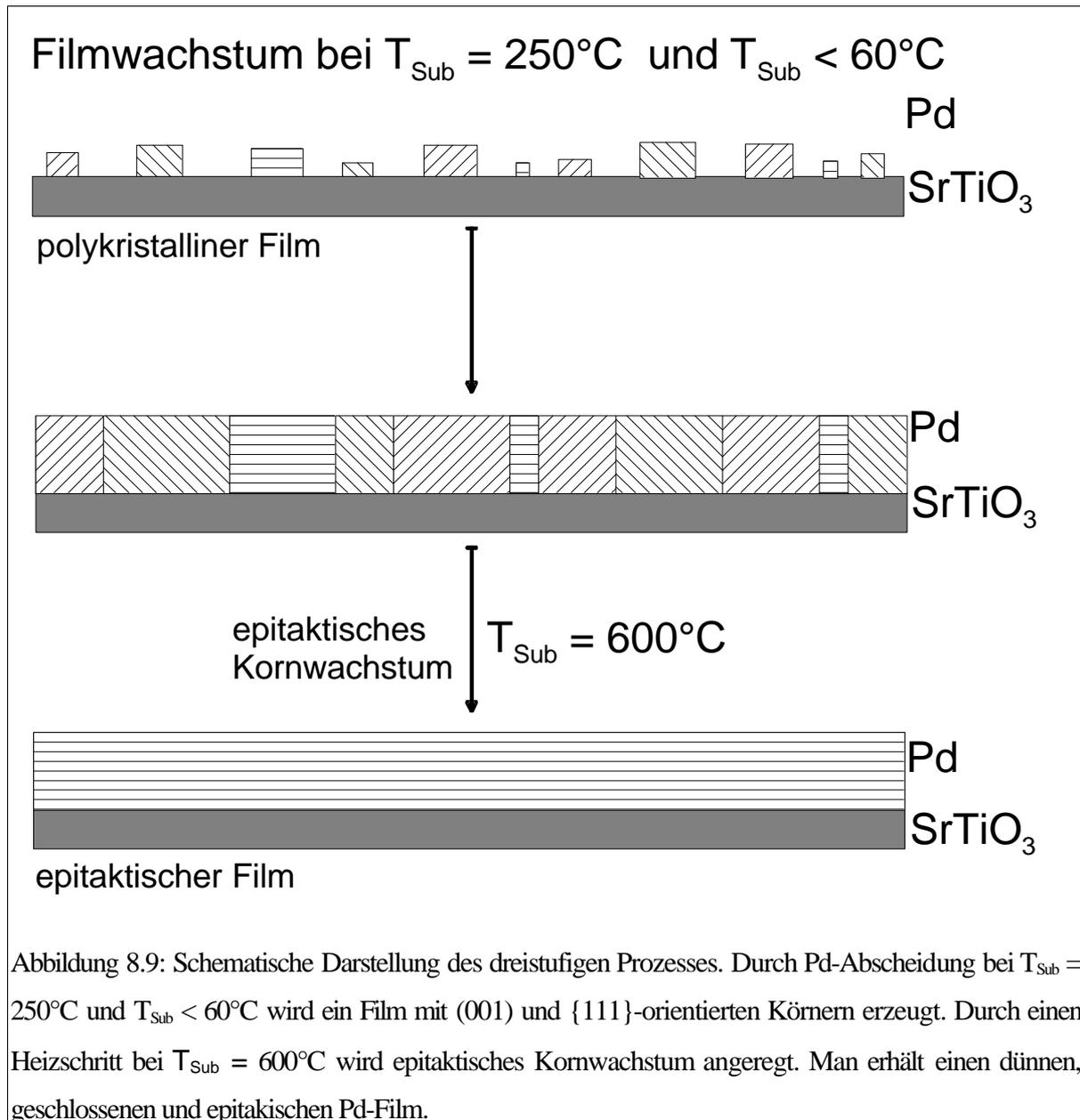
$$\Gamma_{\text{Pd}}^{111} = \gamma_{\text{Pd}}^{111} + \gamma_{\text{GF}}^{111} = 1,7 \text{ Jm}^{-2} + \gamma_{\text{GF}}^{111}$$

Das Experiment belegt, daß $\Gamma_{\text{Pd}}^{111} > \Gamma_{\text{Pd}}^{001}$. Löst man die Ungleichung nach γ_{GF}^{111} auf, so erhält man:

$$\gamma_{\text{GF}}^{111} > 1,5 \text{ Jm}^{-2}.$$

Dieser Wert ist $0,5 \text{ Jm}^{-2}$ größer als $\gamma_{\text{GF}}^{001} = 1,0 \pm 0,1 \text{ Jm}^{-2}$.

Das System Pd/SrTiO₃(001) ist ein seltenes Beispiel in dem beide Beiträge, die Dehnungsenergie und die Grenzflächenenergie das Kornwachstum in dieselbe Richtung treiben. Die Dehnungsenergie kann man bei Filmdicken unterhalb von Schichtdicken $d = 100 \text{ nm}$ vernachlässigen, so daß die treibende Kraft für das epitaktische Kornwachstum der Unterschied in den Grenzflächenenergien γ_{Pd}^{111} und γ_{Pd}^{001} ist.



Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch einen drei-Stufen-Prozeß dünne epitaktische Pd-Filme auf SrTiO₃(001) abgeschieden werden können (Abbildung 8.9). Durch das Aufdampfen von Pd bei erhöhter Substrattemperatur ($T_{\text{Sub}} = 250^\circ\text{C}$) werden epitaktische Keime erzeugt. Anschließend überwächst man die Keime bei Raumtemperatur und erhält einen geschlossenen Film. Der Film besteht aus (001) und (111)-orientierten Körnern. Durch einen sich anschließenden Heizschritt, wird epitaktisches Kornwachstum angeregt. Die (011)-Körner wachsen auf Kosten der (111)-Körner bis der gesamte Pd-Film nur in der (001)[010]Pd || (001)[010]SrTiO₃-Orientierung vorliegt. Weitere Experimente haben gezeigt, daß es durch dieses Verfahren möglich ist, geschlossene, epitaktische Pd-Filme mit Dicken unterhalb von 20 nm herzustellen.

A1 Meßwerte der STM-Untersuchungen

In Tabelle A1.1 sind die Meßwerte für die Inseldichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur T_{Sub} und der Schichtdicke d eingetragen. Zusätzlich ist die Pd-Bedeckung c_{Pd} für die Temperatur $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ aufgelistet. d und R wurden mit Hilfe eines Schwinquarz bestimmt. Die Inseldichten n_x wurden an mindestens zwei verschiedenen Punkten auf der Oberfläche ermittelt. Die Meßorte lagen mehrere mm voneinander entfernt. Die erhaltenen Werte wurden arithmetisch gemittelt. c_{Pd} ließ sich aus AES-Messungen bestimmen, die freie Weglänge wurde zu $\lambda = 1$ nm angenommen (siehe Kapitel 4.3.1.3). Aus der Bedeckung c_{Pd} und der Inseldichte n_x konnte durch $A_{\text{Pd}} = c_{\text{Pd}} \cdot n_x$ die durchschnittliche Inselfläche berechnet werden. Die Inselgrundfläche A_{Pd} und die Fläche um eine Insel $1/n_x$, in der keine neuen Keime gebildet werden, läßt sich durch einen Kreis annähern. Der durchschnittlichen Insel-Insel-Abstand kann dann aus der Differenz l der Radien der beiden Kreise bestimmt werden (siehe Kapitel 7).

$T_{\text{sub}}(^{\circ}\text{C}); R \text{ (nm/s)}$	d (nm)	n_x (10^{15} m^{-2})	c_{Pd} (%)	A_{Pd} (nm^2)	l (nm)
700; 0,0049	0,04	2,0	1,8	9	11
	0,08	2,1	2,4	12	10
	0,12	2,3	3,3	14	10
	0,16	2,4	4,7	20	9
	0,20	2,7	5,9	21	8
	0,24	3,3	6,9	21	7
	0,28	3,4	6,9	21	7
	0,32	4,1	8,6	21	6
	0,36	3,6	10,0	28	6
	0,40	3,0	9,8	33	7
	0,44	1,9	9,7	51	9
	0,48	1,6	13,3	83	9
	0,52	1,6	13,5	84	10
	0,56	1,2	13,6	113	12
600; 0,0049	0,04	5,9	2,7	5	6
	0,08	8,5	5,4	6	5
	0,12	11,0	6,4	6	4
	0,16	8,2	7,9	10	5
500; 0,0049	0,04	25,0	4,4	2	3
	0,08	29,0	7,5	3	3
	0,12	13,0	9,9	8	4
600; 0,0010	0,04	5,3			
	0,08	5,3			
	0,12	5,1			
	0,16	5,0			
	0,24	4,7			
	0,32	4,6			
600; 0,0083	0,04	6,7			
	0,08	12,0			
	0,12	8,7			
	0,16	7,0			

Tabelle A1.1: Inseldichten n_x , bei den zugehörigen nominellen Schichtdicken d .

A2 Untersuchung der Grenzfläche

Die Grenzfläche wurde durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie an den Mikroskopen JEM 4000EX und JEM AM1250 untersucht. Durch die stark unterschiedlichen Streuquerschnitte der Materialien ergaben sich große Kontrastunterschiede im Pd und SrTiO₃. Abbildung A2.1 zeigt eine Gitterabbildung der Pd/SrTiO₃(001)-Grenzfläche, die atomar scharf ist. Zusätzlich zeigt sich an der Grenzfläche keine neue Phase, die auf eine chemische Reaktion hindeuten würde. Trotzdem sind einige Bereiche der Grenzfläche gestört. Vermutlich laufen Stufen des SrTiO₃(001)-Substrats durch die TEM-Folie.

Aufgrund der deutlichen Kontrastunterschiede und der schlechten Haftung der Pd auf der SrTiO₃(001)-Oberfläche war es nicht möglich, die Struktur der Grenzfläche quantitativ auszuwerten.

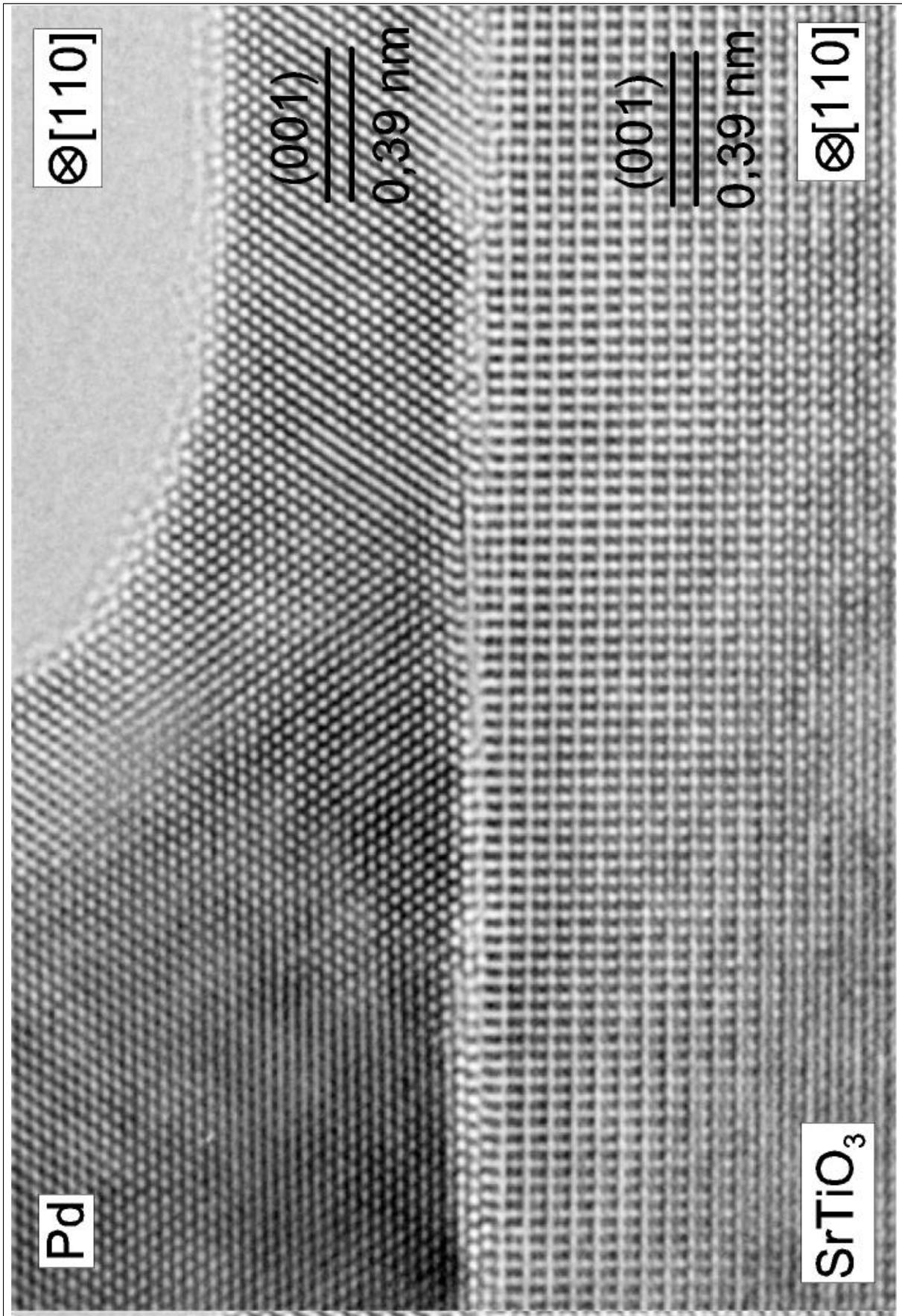
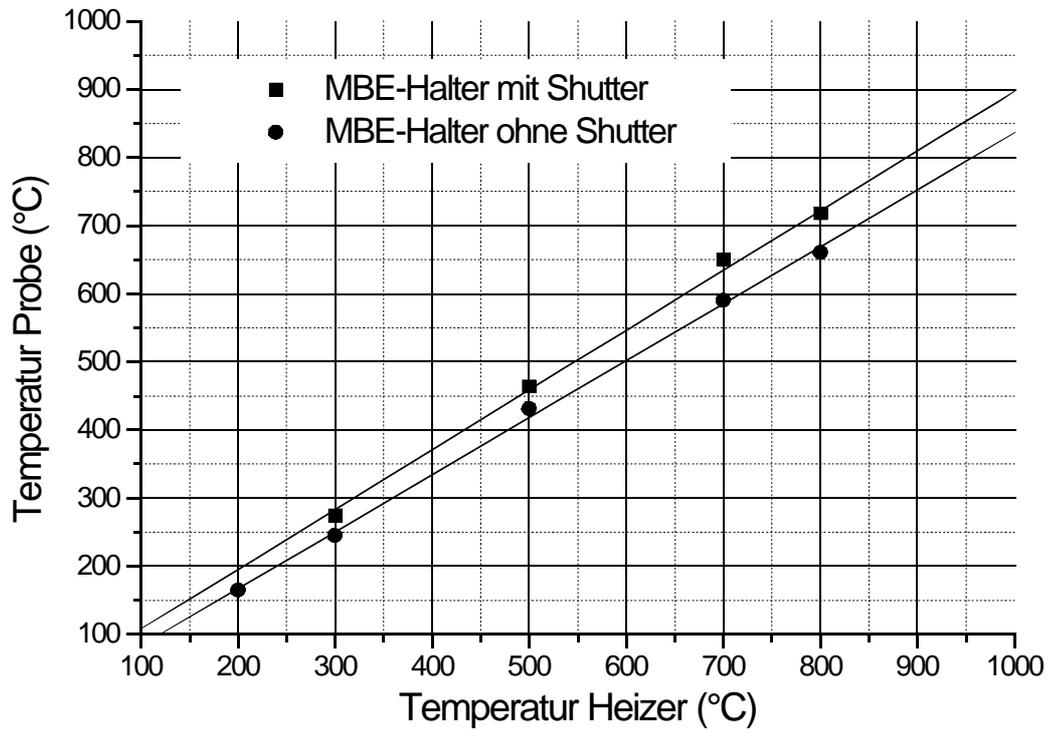


Abbildung A2.1: Gitterabbildung der Pd/SrTiO₃(001)-Grenzfläche.

A3 Bestimmung der Substrattemperatur

Um genaue, reproduzierbare Aufdampfexperimente durchführen zu können muß die Temperatur an der Substratoberfläche bekannt sein. Um dies zu gewährleisten wurden für die beiden verwendeten Probenhaltertypen Temperatur-Eichkurven aufgenommen. Dabei wurde ein zusätzliches Thermoelement am Probenort befestigt und ein Aufheiz- und Abkühlzyklus durchfahren. Die Temperaturen, die am Probenheizer befindlichen Thermoelement und am Probenort gemessen wurden ließen sich graphisch auftragen (Abbildungen A3.1a und A3.1b). Die Temperatur wurde zusätzlich als Funktion der Shutterposition aufgenommen, dabei ergaben sich bei geöffnetem Shutter eine deutlich geringere Substrattemperatur. Die Messungen wurden für die normalen MBE-Probenhalter und für die STM-Adapterhalter durchgeführt.

a)



b)

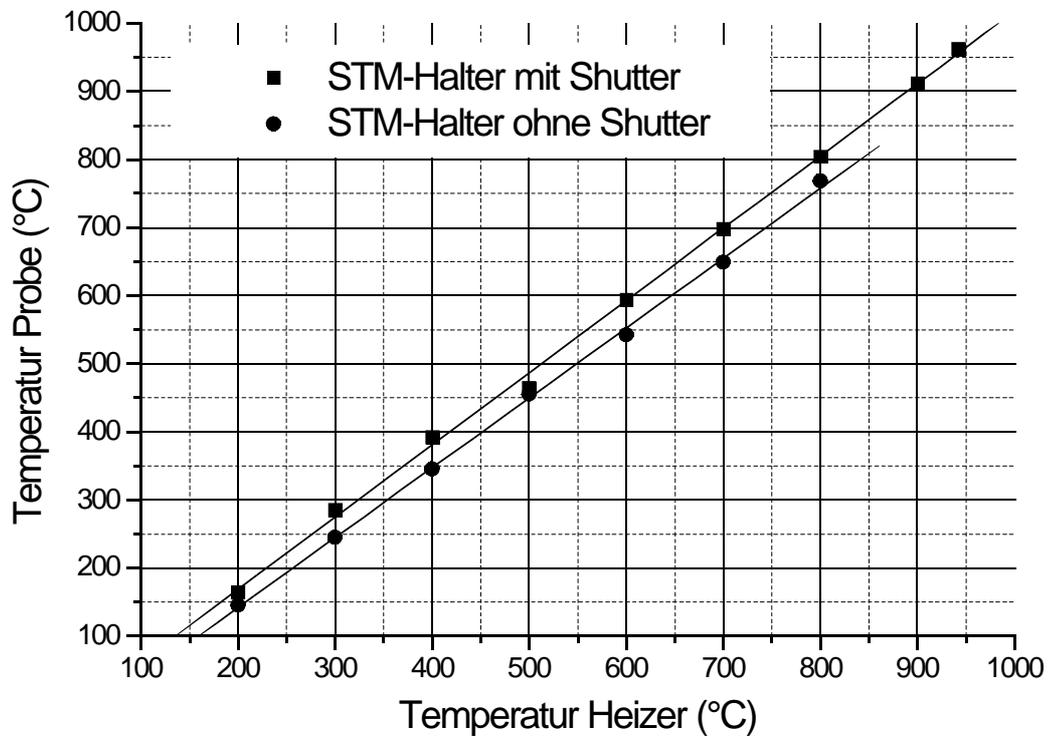


Abbildung A3.1: Kalibrierungskurven für die Substrattemperatur (Temperatur Probe) und die Temperatur, die am Heizer herrscht. a) Eichkurve für 3-Zoll MBE-Halter, b) für STM-Adapterhalter.

Literaturverzeichnis

- [Adachi1999] Y. Adachi, S. Kohiki, K. Wagatsuma, and M. Oku, Appl. Surf. Sci **143** (1999) S.272
- [Andersen1990] J.E.T. Andersen and P.J. Møller, Thin Solid Films **186** (1990) S.137
- [Barabási1995] A.L. Barabási and H.E. Stanley, Fractal Concepts in Surface Growth, Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- [Baluffi1981] R. Baluffi, P. Bristowe, and C. Sun, J. Am. Ceram. Soc. **138** (1981) S.457
- [Bauer1958] E. Bauer, Z. f. Krist. **110** (1958) S.372;
E. Bauer, Z. f. Krist. **110** (1958) S. 385
- [Brailsford1975] A.D. Brailsford and N.A. Gjostein, J. Appl. Phys. **46** (1975) S.2390
- [Brandes1992] E.A. Brandes and G.B. Brook, Smithells Metals Reference Book, 7.Ed. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford (1992)
- [Brune1998] H. Brune, Surf. Sci. Rep. **31** (1998) S.121
- [Brune1999] H. Brune, GS. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno, K. Kern, Phys. Rev. B **60** (1999) S.5991
- [Campbell1997] C.T. Campbell, Surf. Sci. Rep. **27** (1997) S.1
- [Carroll1997] D.L. Carroll, M. Wagner, M. Rühle, and D.A. Bonnell, J. Mater. Res. **12** (1997) S.975
- [Chapon1985] C. Chapon, C.R. Henry, and A. Chemam, Surf. Sci. **162** (1985) S.747
- [Chung1979] Y.-W. Chung and W.B. Weissbard, Phys. Rev. B **20** (1979) S.3456
- [Conard1996] T. Conard, A.-C. Rousseau, L.M. Yu, J. Ghijsen, R. Sporken, R. Caudano, and R.L. Johnson, Surf. Sci. **359** (1996) S.82
- [Crystal] Firma Crystal GmbH, Ostendstr. 1-14, D-12459 Berlin
- [Dehm1998] G. Dehm, C. Scheu, M. Rühle, and R. Raj, Acta Mater. **46** (1998) S.759
- [Denk1985] I. Denk, W. Münch, and J. Maier, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1985) S.3265

- [Diebold1995] U. Diebold, J. Pan, and T.E. Madey, Surf. Sci. **331-333** (1995) S.845
- [Doben1988] P. Doben, M. Onellion, and Y. Kime, Scann. Tunn. Microsc. **2** (1988) S.177
- [Evans1993] J.W. Evans, D.K. Flynn-Sanders, and P.A. Thiel, Surf. Sci. **298** (1993) S.378
- [Evans1996] J. Evans, B.E. Hayden, and G. Lu, Surf. Sci. **360** (1996) S.61
- [Finnis1996] M.W. Finnis, J. Phys.: Condens. Matter. **8** (1996) S.5811
- [Freund1993] H.J. Freund, B. Billmann, D. Ehrlich, M. Hassel, R.M. Jaeger, K. Kühlenbeck, C.A. Ventrice Jr, F. Winkelmann, S. Wohlrab, C. Xu, Th. Bertrams, H. Brodde, and H. Neddermeyer, J. Mol. Catal. **82** (1993) S.143
- [Frost1990] H.J. Frost, C.V. Thompson, and D.T. Walton, Acta Metall. **38** (1990) S.1455
- [Fujishita1979] H. Fujishita, Y. Shiozaki, and E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan **46** (1979) S.581
- [Gallagher1987] P.K. Gallagher, H.M. O`Brian, S.A. Sunshine, and D.W. Murphy, Mat. Res. Bull. **22** (1987) S.995
- [Göbel1996] H. Göbel, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe **FZKA 5687** (1996)
- [Goodman1996] D.W. Goodman, J. Vac. Sci. Technol. A **14** S.1526
- [Gossmann1991] H. Gossmann and G. Fisanick, Surf. Sci. Lett. **244** (1991) S.L117
- [Goyhenex1996] C. Goyhenex, M. Meunier, and C.R. Henry, Surf. Sci. **350** (1996) S.103
- [Haas2000] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J.V. Barth, J.A. Venables, and K. Kern, Phys. Rev. B **61** (2000) S.11105
- [Harp1993] G.R. Harp, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, and J.E. Vazquez, J. Cryst. Growth **127** S.627
- [Haruyama1997] Y. Haruyama, Y. Aiura, H. Bando, H. Suzuki, and Y. Nishihara, Physica B **237-238** (1997) S.380
- [Heidemann1973] A. Heidemann and H. Wettengel, Z. Physik **258** (1973) S.429
- [Heimendahl1970] M.v. Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Bd. 1, Vieweg Braunschweig, (1970)

- [Henrich1978] V.E. Henrich, G.Dresselhaus, and H.J. Zeiger, Phys. Rev. B **17** (1978) S.4908
- [Henry1991] C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, and S. Giorgio, Surf. Sci. **253** (1991) S.177
- [Henry1998] C.R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31** (1998) S.231
- [Hikita1993] T. Hikita, T. Hanada, and M. Kudo, Surf. Sci. **287/288** (1993) S.377
- [Hill1989] D.M. Hill, H.M. Meyer, and J.H. Weaver, J. Appl. Phys. **65** (1989) S.4943
- [Hirata1994] A. Hirata, K. Sakai, A. Koma, and A. Ando, Surf. Sci. **319** (1994) S.267
- [Hull1984] D. Hull and D.J. Bacon, Introduction to Dislocations, Pergamon Press, 3rd ed., London/Oxford 1984
- [Jacobs1985] H Jacobs, W. Mokwa, D. Kohl, and G. Heiland, Surf. Sci. **160** (1985) S.217
- [Jeffers1994] G. Jeffers, M.A. Dubson, and P.M. Duxbury, J. Appl. Phys. **75** (1994) S.5016
- [Jiang1995] Q. Jiang and J. Zegenhagen, Surf. Sci. Lett. **338** (1995) S.L882
- [Jiang1996] Q. Jiang and J. Zegenhagen, Surf. Sci. Lett. **367** (1996) S.L42
- [Kawasaki1994] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Science **266** (1994) S.1540
- [Kawasaki1995] M. Kawasaki, A. Ohtomo, A. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Appl. Surf. Sci. **107** (1996) S.102
- [Kelpin] TBL - Kelpin, Lehningerstr. 10-12, D- 75242 Neuhausen
- [Kimura1995] S. Kimura, J. Yamauchi, and M. Tsukada, Phys. Rev. B **51** (1995) S.11049
- [Kimura1997] S. Kimura and M. Tsukada, Appl. Surf. Sci. **121/122** (1997) S.195
- [Kröger1965] F.A. Kröger and H.J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids, Solid State Physics, Vol **III**, Academic Press, New York 1965

- [Landolt1981] Lanolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Band **16** Springer, Berlin, 1981 S.59
- [Leadbetter1990] H. Leadbetter, M. Lei, and S. Kim, Phase Transition, **23**, (1990) S61
- [Liang1993] Y. Liang and D.A. Bonnell, Surf. Sci. Lett. **285** S.L510;
Y. Liang and D.A. Bonnell, Mat. Ras. Soc. Proc. **295** (1993) S.29;
Y. Liang and D.A. Bonnell, Surf. Sci. **310** (1994) S.128;
Y. Liang, J.B. Rothman, and D.A. Bonnell, J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) S.2276;
Y. Liang and D.A. Bonnell, J. Am. Ceram. Soc. **78** (1995) S.2633
- [Mackrodt1988] W.C. Mackrodt, Phys. Chem. Minerals **15** (1988) S.228
- [Matsumoto1992] T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kwai, and S. Kwai, Surf. Sci. Lett. **278** (1992) S.L153
- [Marien2000] J. Marien, T. Wagner, G. Duscher, A. Koch, and M. Rühle, Surf. Sci. **446** (2000) S.219
- [Markov1976] I. Markov and R. Kaischew, Thin Solid Films **32** (1976) S.163
I. Markov and R. Kaischew, Krist. Tech. **11** (1976) S.685
- [Mehl1999] H. Mehl, O. Biham, I. Furman, and M. Karimi, Phys. Rev. B **60** (1999) S. 2106
- [Merwe1984] J. van der Merwe, Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Vol. **5**, Springer, Berlin, 1984
- [Merwe1993] J. van der Merwe, Interf. Sci. **1** (1993) S.77
- [Messiah1991] A. Messiah, Quantenmechanik, Walter de Gruyter & Co, Berlin (1991)
- [Meunier1995] M. Meunier, PhD Thesis, Marseille (1995), in [Henry1998]
- [Meyer1998] B. Meyer, Dissertation Universität Stuttgart (1998)
- [Mo1991] Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, and M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) S.1988
- [Müller1996] B. Müller, B. Fischer, L. Nedelmann, H. Brune, and K. Kern, Phys. Rev B **54** (1996) S.17858
- [Mullins1958] W.W. Mullins, Acta Metall. **6** (1958) S.414

- [Nassau1988] K. Nassau and A.E. Miller, *J. Cryst. Growth* **91** (1988) S.373
- [Nichols1966] F.A. Nichols, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) S.2805
- [Nix1999] W.D. Nix and B.M. Clemens, *J. Mater. Res.* **14** (1999) S.3467
- [Ochs2000] T. Ochs, S. Köstelmeier, and C. Elsässer, submitted to *Ferroelectrics*,
T. Ochs, Dissertation Stuttgart 2000
- [Ogawa1995] S. Ogawa and S. Ichikawa, *Phys. Rev. B* **51** (1995) S.17231
- [Ohring1992] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Boston 1992
- [Omicron1997] Omicron Vakuumphysik GmbH, Idsteiner Str. 78, D-Taunusstein, Manual UHV-AFM/STM
- [Kukushkin1993] S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, *Thin Solid Films* **227** (1993) S.119
- [Oya1986] G. Oya, M. Koishi, and Y. Sawada, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) S.1440
- [Padilla1998] J. Padilla and D. Vanderbilt, *Surf. Sci.* **418** (1998) S.64
- [Pashley1991] D.W. Pashley, *The Epitaxial Growth of Metals*, in: *Processing of Metals Alloys*, Materials Science and Technology, Vol **15**, (1991) Ed. R.W. Cahn
- [Perkin1992] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992
- [Polli1999] A.D. Polli, T. Wagner, and M. Rühle, *Surf. Sci.* **429** (1999) S.237
- [Polli2000] A.D. Polli, T. Wagner, T. Gemming, and M. Rühle, *Surf. Sci.* **448** (2000) S.279
- [Poppa1993] H. Poppa, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **35** (1993) S.359
- [Reihl1984] B. Reihl, J.G. Bednorz, K.A. Müller, Y. Jugnet, G. Landgren, and J.F. Morar, *Phys. Rev. B* **30** (1984) S.803
- [Rodríguez1993] A.M. Rodríguez, G. Bozzolo, and J. Ferrante, *Surf. Sci.* **289** (1993) S.100
- [Romanov1998] A.E. Romanov, T. Wagner, and M. Rühle, *Scripta Materialia* **38** (1998) S.869

- [Roosen1998] A.R. Roosen, R.P. McCormack, and W.C. Carter, *Comp. Mat. Sci.* **11** (1998) S.16
- [Rupprechter1995] G. Rupprechter, K. Hayek, L. Rendón, and M. José-Yacamán, *Thin Solid Films* **260** (1995) S.148
- [Seah1988] M.P. Seah and D. Briggs, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1988)
- [Slaughter1992] J.M. Slaughter, W. Weber, G. Güntherodt, and C.M. Falco, *MRS Bulletin* (1992) S.39
- [Stanzick1998] H.N. Stanzick, *Diplomarbeit Stuttgart/Oldenburg* (1998)
- [Stowell1972] M.J. Stowell, *Phil. Mag.* **26** (1972) S.349
- [Strecker1993] A. Strecker, U. Salzberger, and J. Mayer, *Prakt. Metallogr.* **30** (1993) S.481
- [Stroscio1993] J.A. Stroscio and R.M. Feenstra; IN *Scanning Tunneling Microscopy*, Etd: J.A. Stroscio and W.J. Kaiser: *Methods of Experimental Physics Vol 27*, Academic Press, New York (1993)
- [Tanaka1994] H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kwai, and S. Kwai, *Surf. Sci.* **318** (1994) S.29
- [Thompson1988] C.V. Thompson, *Acta Metall.* **36** (1988) .2929
- [Thompson1990] C.V. Thompson, J. Floro, and H.I. Smith, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) S.4099
- [Thompson1995] C.V. Thompson and R. Carel, *Mat. Sci. Eng.* **B32** (1995) S.211
- [Venables1973] J.A. Venables, *Phil. Mag.* **27** (1973) S.697
- [Venables1984] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) S.399
- [Venables1987] J.A. Venables, *Phys. Rev. B* **36** (1987) S.4153
- [Venables1994] J.A. Venables, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) S.798
- [Venables1997] J.A. Venables, *Physica A* **239** (1997) S.35
- [Venables1999] J.A. Venables and J.H. Harding, *J. of Cryst. Growth* **211** (1999) S.27
- [Waser1995] Waser, *Elektrochemische Materialien: Grundlagen und Anwendungen* (1995), Forschungszentrum Jülich
- [Williams1996] D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996)
- [Winterbottom1967] W.L. Winterbottom, *Acta Metall.* **15** (1967) S.303

- [Wiesendanger1994] R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications, Cambridge University Press (1994)
- [Wynblatt1976] P. Wynblatt and N.A. Gjostein, Acta Metall. **24** (1976) S.1165
- [Xu1997] C. Xu, X. Lai, G.W. Zajac, and D.W. Goodman, Phys. Rev. B **56** (1997) S.13464
- [Yoshimoto1994] M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozono, H. Koinuma, M. Shinohara, O. Ishiyama, and F. Ohtani, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) S.3197
- [Zinke-Allmang1999] M. Zinke-Allmang, L.C. Felman, S. Nakahara, and B.A. Davidson, Phys. Rev. B **39** (1989) S.7848
- [Zinke-Allmang1999] M. Zinke-Allmang, Thin Solid Films **346** (1999) S.1

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Rühle danke ich für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und dafür, daß ich diese interessante Doktorarbeit durchführen konnte

Herrn Prof. Dr. E. Arzt danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme der Mitberichts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Th. Wagner für seine große Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit, sowie seiner großen Diskussionsbereitschaft. Seine Ratschläge trugen sehr zum Entstehen dieser Arbeit bei.

Des weiteren möchte ich mich besonders bei Dr. A. D. Polli bedanken, der in seiner zweijährigen Posdoc-Zeit ein ständiger Diskussionspartner war. Die Zusammenarbeit mit ihm gab dieser Arbeit viele gute Impulse.

Herrn M. Pudleiner danke ich für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit an der MBE-Anlage. Ebenso möchte ich Herrn R. Völker und Herrn G. Adam danken, sie halfen immer wenn es notwendig war.

Für die Untersuchungen am SEM möchte ich Frau S. Kühnemann danken.

Herrn Dr. M. Kuschke, Herrn Dr. J. Ankele und der ZWE Röntgentechnik danke ich für die XRD-Messungen an dem dünnen Schichten.

Den Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts danke ich für die rasche und stets sorgfältige Ausführung der Aufträge.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern am Institut für die gute Zusammenarbeit.

Für die Unterstützung und das Verständnis während meiner Promotion danke ich meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Großmutter. Besonders bedanke ich mich bei meiner Ehefrau Angelika, die mir in der Promotionszeit mit großem Verständnis immer unterstützend zur Seite stand.