



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

Herstellung und Charakterisierung von Cr-Schichten auf TiO₂(110) Oberflächen

Christian Winde

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 118
Februar 2002

**Herstellung und Charakterisierung von
Cr-Schichten auf TiO₂ (110)-Oberflächen**

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

Vorgelegt von
Christian Winde
aus Mainz

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Rühle
Mitberichter: Prof. Dr. E. Arzt
Tag der Einreichung: 31. Oktober 2001
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 2002

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart
2002

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
Abstract	9
Zusammenfassung	13
Kapitel 1 Einleitung	17
Kapitel 2 Theoretische Grundlagen	21
2.1 Wachstumsmechanismen dünner Schichten.....	21
2.1.1 Wachstumsmodelle.....	21
2.1.2 Gleichgewichtsform kristalliner Teilchen	24
2.1.3 Elementare Prozesse bei der Schichtabscheidung	25
2.1.4 Grenzflächenreaktionen.....	27
2.2 Kristallographie von Metall/Keramik-Grenzflächen.....	28
Kapitel 3 Literaturübersicht	31
3.1 Eigenschaften von TiO ₂	31
3.1.1 Kristallstruktur.....	31
3.1.2 Elektronische Struktur	32
3.1.3 Defektchemie des TiO ₂ -Festkörpers.....	34
3.2 Die TiO ₂ (110)-Oberfläche	36
3.2.1 Geometrische Struktur.....	36
3.2.2 Elektronische Struktur	39
3.2.3 Abbildung der TiO ₂ (110)-Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop	40
3.3 Untersuchungen von Metall/TiO ₂ -Systemen	41
3.4 Das Modellsystem Cr/TiO ₂	42
3.4.1 Untersuchungen an dem System Cr/TiO ₂	42
3.4.2 Thermodynamik des Systems Cr/TiO ₂	44

Kapitel 4 Probenpräparation und experimentelle Techniken	49
4.1 Die Ultrahochvakuum-Apparatur	49
4.2 Probenpräparation.....	51
4.2.1 Präparation der TiO ₂ (110)-Substratoberfläche	51
4.2.2 Präparation der Chromschicht	52
4.2.3 Herstellung von TEM-Querschnittsproben.....	53
4.3 Rastertunnelmikroskopie	54
4.3.1 Der Tunneleffekt.....	54
4.3.2 Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops	55
4.3.3 Das UHV Rastertunnelmikroskop	56
4.3.4 Herstellung von Spitzen für die Rastertunnelmikroskopie.....	58
4.3.5 Einflußfaktoren auf die RTM-Bildgebung	58
4.3.6 Rastertunnelspektroskopie.....	60
4.4 Transmissionselektronenmikroskopie	61
4.4.1 Abbildende Transmissionselektronenmikroskopie.....	61
4.4.2 Analytische Transmissionselektronenmikroskopie	63
Kapitel 5 Präparation der TiO₂ (110)-Oberfläche	65
5.1 Die stöchiometrische TiO ₂ (110)-Oberfläche	65
5.2 Die reduzierte TiO ₂ (110)-Oberfläche	70
Kapitel 6 Ergebnisse und Auswertung	73
6.1 Cr-Wachstum bei Raumtemperatur	74
6.1.1 Cr-Wachstum auf der TiO ₂ (110)-Oberfläche.....	74
6.1.2 Struktur der Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	86
6.1.3 Bindung an der Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	88
6.2 Cr-Wachstum bei einer Substrattemperatur von 417 °C	91
6.2.1 Wachstum auf der TiO ₂ (110)-Oberfläche.....	91
6.2.2 Struktur der Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	93
6.2.3 Chemischer Aufbau der Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	96
6.3 Thermische Stabilität des Systems Cr/TiO ₂ (110).....	102
6.3.1 Thermische Stabilität dünner Cr-Schichten auf der TiO ₂ (110)-Oberfläche	102
6.3.2 Einfluß der Temperatur auf die Cr/TiO ₂ -Grenzfläche.....	107

Kapitel 7 Diskussion der Ergebnisse	109
7.1 Cr/TiO ₂ - Raumtemperaturexperimente.....	109
7.1.1 Cr-Wachstum auf der TiO ₂ (110)-Oberfläche	109
7.1.2 Chemische Reaktionen im Anfangsstadium des Cr-Schichtwachstums auf der TiO ₂ (110)-Oberfläche	118
7.1.3 Struktur der Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	121
7.1.4 Bindung an der Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	123
7.2 Cr/TiO ₂ - Experimente bei einer Substrattemperatur von 417 °C	127
7.2.1 Wachstum auf der TiO ₂ (110)-Oberfläche.....	127
7.2.2 Struktur der Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	128
7.2.3 Chemischen Zusammensetzung des grenzflächennahen Bereichs des Cr/TiO ₂ - Systems	131
7.3 Thermische Stabilität des Systems Cr/TiO ₂	134
7.3.1 Thermische Stabilität dünner Cr-Schichten auf der TiO ₂ (110)-Oberfläche	134
7.3.2 Einfluß der Temperatur auf die Cr/TiO ₂ -Grenzfläche	135
Literaturverzeichnis	139
Danksagung	147
Lebenslauf	149

Abkürzungsverzeichnis

AEM	analytische Elektronenmikroskopie (engl.: Analytical Electron Microscopy)
AES	Auger-Elektronenspektroskopie (engl.: Auger Electron Spectroscopy)
CTEM	konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: Conventional Transmission Electron Microscopy)
EELS	Elektronen-Energieverlustspektroskopie (engl.: Electron Energy-Loss Spectroscopy)
ELNES	Nahkantenfeinstruktur (engl.: Energy-Loss Near-Edge Structure)
EXELFS	Fernkantenfeinstruktur (engl.: Extended Energy-Loss Fine Structure)
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
krz	kubisch raumzentriert (engl.: bcc = body centred cubic)
LDOS	lokale elektronische Zustandsdichte (engl.: Local Density of States)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low Energy Electron Diffraction)
LEIS	Streuung niederenergetischer Ionen (engl.: Low Energy Ion Scattering)
MBE	Molekularstrahlepitaxie (engl.: Molecular Beam Epitaxy)
ML	Monolage (engl.: Monolayer)
SAD	Feinbereichsbeugung (engl.: Selected Area Diffraction)
SMSI	engl.: Strong-Metal Support Interaction

Abkürzungsverzeichnis

STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl.: Scanning Transmission Electron Microscopy)
RTM	Rastertunnelmikroskopie (engl.: STM = Scanning Tunneling Microscope)
RTS	Rastertunnelspektroskopie (engl.: STS = Scanning Tunneling Spectroscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: Transmission Electron Microscopy)
UHV	Ultrahochvakuum (engl.: Ultra High Vacuum)
UPS	ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (engl.: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Abstract

Investigations of ultrathin metal film growth on single crystal oxide surfaces have been intensified in the last few years in order to understand the fundamental properties of interfaces in metal/oxide-systems and to develop new layered oxide structures. Metal/TiO₂-systems play a key role in many technological applications such as gas sensors [SBS1997], electronic devices [Mos1998], or heterogeneous catalysts [DKY1995]. Due to their special properties, which could not be realized with monolithic components but only in composite materials, metal/ceramic-systems attract a great deal of attention in material science. These properties are influenced by the morphology of the surface, the chemical compositions and the structure of the metal/ceramic-interface. An understanding of these material attributes is the starting point for technological developments of the future.

The aim of this work is the investigation of the Cr/TiO₂-system. The combination of these two materials serves as a model system for the growth behaviour of metals with a high oxygen affinity on oxide surfaces. So far little is known about this system. Until now the system has only been investigated with low energy ion scattering (LEIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [PMD1993], [PDZ1993]. On the basis of these results one can only draw indirect conclusions with respect to the film growth. Nothing was known about the surface morphology and interface structure of Cr-films which were deposited on the TiO₂ (110)-surface from imaging methods. In this work various microscopy techniques were applied in order to gain detailed information about growth and structure of these Cr-films. The main focus of the research in this work is based on investigations of the Cr-film growth on the transition metal oxide surface with surface science techniques. The Cr/TiO₂-interface was studied with the help of transmission electron microscopy. The influence of temperature and surface stoichiometry on the Cr-film growth as well as the thermal stability of by room temperature deposited films was analysed.

Cr-films were deposited using molecular beam epitaxy on the (110)-surface of the rutile TiO₂-crystal which was prepared under ultra high vacuum (UHV) conditions. The growth behaviour was investigated with the help of auger-electron-spectroscopy (AES), scanning tunneling microscopy (STM), scanning tunneling spectroscopy (STS) and low energy electron diffraction (LEED). Thus it was possible to study the influence of parameters such as deposition temperature and surface reconstruction on the film morphology. The atomic structure of Cr-

Abstract

films and Cr/TiO₂-interfaces were characterized by conventional transmission electron microscopy (CTEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Detailed information on the composition and chemistry were obtained by the use of a dedicated scanning transmission electron microscope (STEM) to perform electron energy-loss spectroscopy (EELS) with high spatial resolution.

Measurements with STM and LEED reveal that preparation of films at room temperature leads to a structural distortion of the surface due to the impinging Cr-atoms on the substrate. On the basis of STM-pictures one clearly sees that nucleation of Cr-atoms between the oxygen-rows of the (1x1)-reconstructed surface is preferred. STS- and AES-investigations show an interaction of these Cr-atoms and the substrate material. Due to the high oxygen affinity in comparison to the stoichiometric TiO₂ (110)-surface, a redox-reaction takes place at the interface. Cr-atoms become oxidized and Ti-atoms in the TiO₂-surface become reduced. The surface is uniformly covered by oxidized clusters with a typical cross section dimension of (17 ± 2) Å. A "pseudo 2D growth" of Cr is observed. This can be explained with a model for the growth of metal films on oxide surfaces which was proposed by Ernst et al. [ELZ1993]. In the initial stages the metal film grows almost two-dimensionally until a surface area coverage of 80 % is reached. An atom that drops on an existing island will diffuse to the energetically preferred position at the step edge of an island. After the critical coverage is reached there is a change from the two-dimensional into a three-dimensional growth. The reason for this change is the saturation of the substrate reactivity. With increasing amount of deposited material a metallic Cr-film grows on the underlying oxidized islands. The island diameter stays constant. STM-measurements show that the fraction of the covered area of the substrate surface remains constant in the film thickness regime from 1 to 5 Å. At a film thickness of 10 Å neighbouring islands start to coalesce. This leads to a decrease of the island density and the uncovered surface area. The evolution of the Cr-film morphology on a (1x2)-reconstructed TiO₂ (110)-surface shows no significant difference to the observed wetting behaviour on a stoichiometric surface. The morphology of thick metal films (> 30 Å) consists of overlapping islands. Investigations with RTS demonstrate that these films have the same electronic structure as the (001)-surface of the Cr-bulk. LEED-studies show that the clusters have the following orientation relationship

$$\{\text{TiO}_2: (110) [001]\} \parallel \{\text{Cr}: (100) [010]\}$$

to the TiO₂-substrate.

Selected area diffraction (SAD) confirms the epitaxial growth of a metallic Cr-film on the oxide substrate. HRTEM shows that a thin interfacial layer with many defects exists at the interface between both materials. The thickness of this interlayer is 1-2 nm. Isolated local atomic columns are visible in this interlayer. This is evidence that the interlayer is not amorphous. This layer is the result of the very high oxygen affinity of Cr which leads to a strong reaction with the substrate and a perturbation of the interface structure. Spatial resolved EELS-measurements of the energy-loss near-edge structure (ELNES) of the Ti L_{2,3}-, the O K-, and the Cr L_{2,3}-edge show that the Ti-atoms at the interface are reduced. This redox-reaction at the interface leads also to an oxidation of Cr-atoms to the oxidation state +2. This observation is supported by XPS-measurements during Cr-film growth from Pan et al. [PDZ1993]. Based on their results the authors concluded that oxidation states Cr⁺² and Cr⁺³ are possible. The analysis of EELS-measurements shows that the octahedral coordination of the central Ti-atom with oxygen atoms is distorted at the interface. In addition to the chemical reaction, the limited coherence relation of the oxidized Cr particles and the TiO₂ lattice may also influence the interface structure. In a first approximation it is considered that the measured Cr cluster size is equivalent to the dimension of the coherent area. With the increase of the cluster diameter strain fields that accommodate the lattice mismatch at the interface are generated. This limits the cluster size, which is smaller than the TEM specimen thickness. Therefore several regions which have no coherence relation to each other could lie one after another within the HRTEM projection. This leads to a deviation of the atomic columns at the interface and the observed interface structure.

The formation of the thermodynamically stable structure of the Cr-deposit is limited by kinetical restrictions at room temperature. The influence of this effect is studied by deposition of Cr-films at an elevated substrate temperature ($T_s = 417$ °C). The increased deposition temperature leads to a higher mobility of the arriving atoms. These atoms diffuse to the preferred positions and arrange themselves in an energetically favourable structure. As expected this also results in a change in the film morphology. The Cr-film is built from faceted metallic Cr-clusters. Each particle consists of (001)-facets.

TEM-investigations of cross section samples of this layered system show, that the crystals are embedded in a crystalline ternary oxide. In addition to the above mentioned (001)-faceted Cr-

particles, whose lateral extension is under 23 nm, exhibit (110)-facets in the ternary oxide. In contrast to that larger islands show a wave-like form for the interface. The transition to a wavy interface due to the dissolution of island edge atoms in the ternary oxide could be favoured by internal stresses inside the clusters. Diffusion of Cr-atoms could be found with spatially resolved EELS of the structure near to the interface. The size of the interdiffusion region of the ternary oxide is about 16 nm. On the basis of concentration profiles diffusion coefficients could be derived. The diffusion coefficient for Cr-ions in the TiO₂ substrate was calculated to be $2,75 \cdot 10^{-20}$ m²/sec.

With increasing temperature the mobility of atoms and defects increases. Cr-films prepared at room temperature show a change of the film morphology depending on subsequent thermal treatment. Heating of a 10 Å thick Cr-film to a temperature lower than 400 °C results in coalescence of existing islands. At 400 °C the increased surface diffusion leads to a rearrangement of surface atoms and a change of the film morphology. The island structure is transformed to a coherent area with a huge amount of crystal defects. AES and STM measurements show that, due to the increased mobility of substrate oxygen at 500 °C, the oxidation of the Cr film and a diffusion of the Cr-atoms in the bulk takes place. Up to a temperature of 633 °C the amount of oxidized Cr on the surface is reduced by diffusion in the substrate. Further heating to 720 °C lead to a surface with no detectable amount of Cr using AES or STM. The surface shows local structural perturbations of the original stoichiometric surface reconstruction.

The interface structure of a room temperature prepared Cr/TiO₂-System shows no characteristic changes due to heat treatments at less than 500 °C. When the system is heated for 12 h at a temperature of 600 °C one can observe a change of the interface structure. Due to the higher cation mobility there is a crystalline phase formed between the Cr-film and the substrate with a wavy interface. This interface modulation could reduce internal stresses in the system.

Zusammenfassung

Metall/TiO₂-Systeme finden im Bereich der heterogenen Katalyse [DKY1995] oder als Gas-sensoren [SBS1997] Verwendung. Durch ihre speziellen Eigenschaften, welche sich nicht mit den Einzelkomponenten sondern nur im Verbund realisieren lassen, sind diese Metall/Keramik-Systeme in den Blickpunkt der Materialwissenschaft gerückt. Diese Eigenschaften werden durch die Struktur der Oberfläche des Materialsystems sowie die chemische Zusammensetzung und Struktur der Grenzfläche beeinflusst. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse dienen der Erweiterung des grundlegenden Verständnisses dieser Materialeigenschaften, welches den Ausgangspunkt zukünftiger technologischer Entwicklungen darstellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde das System Cr/TiO₂ untersucht. Diese Materialkombination ist ein Modellsystem für das Wachstum von Metallen auf Oxidoberflächen mit einer starken Wechselwirkung an der Grenzfläche. Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung des Wachstums von Cr-Schichten auf der Oxidoberfläche mit oberflächensensitiven Meßmethoden und auf dem Studium der Struktur und Bindung der Cr/TiO₂-Grenzfläche mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie. Der Einfluß von Temperatur und Reduktionsgrad der TiO₂ (110)-Oberfläche auf das Cr-Schichtwachstum sowie die thermische Stabilität von den bei Raumtemperatur präparierten Schichten wurden analysiert.

Auf der im Ultrahochvakuum präparierten (110)-Oberfläche der rutilen Modifikation des TiO₂-Festkörpers erfolgte die Abscheidung von Cr-Schichten mit Molekularstrahlepitaxie (MBE). Augerelektrospektroskopie (AES), Rastertunnelmikroskopie (RTM), Rastertunnelspektroskopie (RTS) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) kam bei der in-situ Untersuchung des Wachstumsverhalten zum Einsatz. Grenzflächenspezifische Studien sind an ex-situ präparierten Querschnittsproben durchgeführt worden. Die elektronische Struktur der Grenzfläche ließ sich durch Aufzeichnung und Vergleich der Nahkantenfeinstruktur der elementspezifischen Ionisationskanten (ELNES) in Schicht, Grenzfläche und Substrat mit orts aufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) in einem dezierten Rastertransmissionselektronenmikroskop analysieren. Die Grenzflächenstruktur wurde mit konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) bestimmt. Feinbereichsbeugung (SAD) lieferte Informationen über die Orientierungsbeziehung der Materialien.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals rastertunnelmikroskopische Messungen an bei Raumtemperatur präparierten Schichten durchgeführt. Diese belegen bisherige Vermutungen der Autoren Pan et al. [PMD1993], daß auf die stöchiometrische TiO_2 -Oberfläche treffende Cr-Atome die Struktur der Substratoberfläche stark verändern. Mit Hilfe der RTM-Untersuchungen gelang die Klärung der offenen Fragestellung, welche bevorzugten Adsorptionsplätze von Cr-Atomen auf der stöchiometrischen TiO_2 -Substratoberfläche eingenommen werden. Die Cr-Atome lagern sich im Anfangsstadium des Schichtwachstums oberhalb der Reihen fünffach koordinierter Ti-Atome zwischen den Sauerstoffbrückenreihen der (1x1)-Oberfläche an. RTS- und AES-Untersuchungen zeigen eine Wechselwirkung des Cr mit dem Substratmaterial. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) an dem System Cr/ TiO_2 von Pan et al. [PDZ1993]. Aufgrund der im Vergleich zur TiO_2 (110)-Oberfläche höheren Sauerstoffaffinität des Cr findet bis zu einer Schichtdicke von 1 Å eine Redox-Reaktion an der Grenzfläche statt, bei der die Cr-Atome oxidiert und die Ti-Kationen in der TiO_2 (110)-Oberfläche zu Ti^{+n} -Ionen ($n < 4$) reduziert werden. Die strukturelle Störung der Oberfläche im Anfangsstadium des Schichtwachstums ist mit der geänderten chemischen Umgebung der O-Atome durch die Reaktion zu erklären. Hierbei erfolgt der Einbau von Sauerstoffbrückenatomen in die sich bildende Oxidschicht. Die Oberfläche ist jedoch nicht von einer durchgängigen Cr-Oxidschicht, sondern gleichmäßig durch zweidimensionale oxidierte Cluster mit einem Durchmesser von (17 ± 2) Å bedeckt. Auf den oxidierten Inseln wächst mit zunehmender abgeschiedener Cr-Menge metallisches Cr auf.

In dieser Arbeit erfolgte erstmals die systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Inselgröße von der abgeschiedenen nominellen Cr-Schichtdicke auf der stöchiometrischen und der (1x2)-rekonstruierten TiO_2 (110)-Oberfläche. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten keine Unterschiede des Cr-Schichtwachstums auf den unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen festgestellt werden. Es zeigt sich, daß der Inseldurchmesser bei einer Schichtdicke zwischen 1 Å und 5 Å annähernd konstant bleibt. Epitaxiespannungen, die mit der Inselgröße anwachsen, sind als Ursache für die Begrenzung des Inseldurchmessers zu sehen. RTM-Messungen zeigen, daß der Bedeckungsgrad der Substratoberfläche in einem Schichtdickenbereich von 1 Å bis 5 Å nur geringfügig variiert. Oberhalb einer Schichtdicken von 5 Å führt Koaleszenz benachbarter Inseln zu einer Abnahme der Inseldichte. Die Form der Cr-Inseln zeigt eine Verlängerung entlang der [001]-Substratrichtung. Diese kann mit der geringeren Fehlpassung zwischen den beiden Materialien und einer höheren Mobilität entlang dieser

Zusammenfassung

Richtung erklärt werden. Dicke Cr-Schichten ($> 30 \text{ \AA}$) bestehen aus Inseln, welche einander überlappen. Rastertunnelspektroskopische Untersuchungen belegen, daß diese die elektronische Struktur der Cr-Festkörperoberfläche aufweisen. LEED liefert die Erkenntnis, daß die einzelnen Inseln die Orientierungsbeziehung

$$\{\text{TiO}_2: (110) [001]\} \parallel \{\text{Cr}: (100) [010]\}$$

zum TiO_2 -Substratkristall besitzen.

HRTEM-Untersuchungen bestätigen das epitaktische Aufwachsen metallischer Cr-Schichten auf dem Oxidsubstrat. Mit Hilfe der HRTEM ist erstmals die Abbildung der Grenzfläche des Cr/ TiO_2 -Systems gelungen. Zwischen beiden Materialien liegt eine defektreiche Zwischenschicht vor, die auf den grenzflächennahen Bereich begrenzt ist. Ortsaufgelöste EEL-Spektroskopie belegt, daß die Ti-Atome des TiO_2 -Kristalls an der Grenzfläche reduziert vorliegen und die oktaedrische Koordination des zentralen Ti-Atoms mit O-Atomen an der Grenzfläche gestört ist. Die Redoxreaktion an der Grenzfläche führt zu einer nachweisbaren Oxidation der Cr-Atome. Die defektreiche Zwischenschicht kann auf diese Reaktion zurückgeführt werden. Zudem läßt sich die Grenzflächenstruktur über lokale Kohärenzbeziehungen zwischen der Metallschicht und dem Substrat erklären. Die Ausdehnung der kohärenten Bereiche entspricht der im RTM gemessenen Inselgröße und liegen unterhalb der TEM-Probendicke. So können bei der Abbildung im HRTEM in der Projektionsrichtung mehrere dieser Bereiche, die keine Kohärenzbeziehungen untereinander besitzen, hintereinander liegen. Dies führt zu einer Abweichung der Säulenordnung an der Grenzfläche, was zu der im HRTEM beobachteten Grenzflächenstruktur führen kann.

Die Entwicklung der thermodynamisch günstigsten Struktur von Cr-Schichten wird bei Raumtemperatur durch kinetische Beschränkungen begrenzt. Der Einfluß einer erhöhten Substrattemperatur bei der Cr-Abscheidung wurde erstmals in der vorliegenden Arbeit untersucht. Die Präparation von Cr-Schichten erfolgt hierzu bei einer Temperatur von $417 \text{ }^\circ\text{C}$, bei welcher die Oberflächendiffusion der die Schichtstruktur bestimmende Prozeß ist. Es kommt erwartungsgemäß zu einer Änderung der Schichtstruktur. Die Cr-Schicht ist durch facettierte metallische Cr-Cluster aufgebaut. Die einzelnen Partikel werden durch (001)-Ebenen begrenzt. Die Untersuchung an Querschnittsproben dieses Schichtsystems zeigen, daß die Kristallite in ein kristallines ternäres Oxid eingebettet sind. Zusätzlich zu den (001)-Facetten treten an der Grenzfläche zum ternären Oxid (110)-Facetten bei Cr-Partikeln auf, deren laterale Ausdeh-

Zusammenfassung

nung unter 23 nm liegt. Größere Kristallite weisen eine Abrundung dieser Facetten an der Grenzfläche auf. Die Abrundung aufgrund der Lösung von Kantenatomen im ternären Oxid kann hierbei durch innere Spannungen im Cluster begünstigt werden. Eine Diffusion der Cr-Atome wurde mit orts aufgelöster EELS nachgewiesen. Die Ausdehnung der Interdiffusionszone des ternären Oxids wurde hierbei zu 16 nm bestimmt. Über Konzentrationsprofilmessungen gelang es die Diffusionskonstante zu bestimmen. Der ermittelte Wert der Cr-Diffusionskonstante im TiO₂-Substrat ist $2,75 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{sec}$.

Mit der Temperatur nimmt auch die Beweglichkeit der Atome und Defekte zu. Es gelang erstmals die Abbildung der Veränderung der Schichtstruktur von bei Raumtemperatur präparierten Cr-Schichten in Abhängigkeit der thermischen Behandlung mit dem RTM. Bei Temperaturen unterhalb von 406 °C fördert das Heizen einer 10 Å dicken Schicht die Koaleszenz bestehender Inseln. Ab 406 °C kommt es durch die gesteigerte Oberflächendiffusion zu einer Umordnung der Oberflächenatome und zur Änderung der Schichtstruktur. Die ursprüngliche Inselstruktur weicht einer zusammenhängenden Fläche mit einer Vielzahl von Kristalldefekten. AES und RTM-Messungen zeigen, daß ab 500 °C durch die erhöhte Beweglichkeit des Substratsauerstoffs die Oxidation der Cr-Schicht und eine Diffusion der Cr-Atome in das Substrat einsetzt. Bis zu einer Temperatur von 633 °C geht der Anteil von oxidiertem Cr auf der Oberfläche durch Diffusion in das Substrat zurück. Weiteres Heizen auf 740 °C liefert eine Oberfläche auf welcher Cr weder über AES noch im RTM nachweisbar ist. Die Substratoberfläche besitzt im Vergleich zur stöchiometrischen Ausgangsstruktur eine Vielzahl lokaler struktureller Störungen. Die Grenzflächenstruktur zeigt unterhalb von 500 °C keine wesentliche Veränderung durch einen Heizprozeß. Erst ab einer Temperatur von 600 °C wird eine Veränderung der Grenzflächenstruktur bemerkbar. Die mit der Temperatur zunehmende Beweglichkeit der Kationen führt zur Formation einer kristallinen Phase zwischen Cr-Schicht und Substrat. Eine Diffusion erfolgt in und aus Regionen einer erhöhten Defektdichte an der Phasengrenzfläche.

Kapitel 1 Einleitung und Gliederung der Arbeit

Metall/Keramik-Systeme finden in verschiedensten technologischen Bereichen ihren Einsatz. Die Anwendungen erstrecken sich vom chemischen Gassensor [SBS1997], [SBS2000] über die Verwendung in elektronischen Bauteilen [Mos1998] bis hin zu Katalysatoren in der heterogenen Katalyse [DKY1995]. Durch die Kombination von Funktionskeramiken und Metallen lassen sich in einem Verbundsystem Materialeigenschaften realisieren, welche die Einzelkomponenten nicht aufweisen. Aufgrund der extrem unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Materialien liegt hier ein anspruchsvolles Tätigkeitsfeld der an den Grundlagen interessierten Materialforschung vor.

Metall/Keramik-Systeme können interessante katalytische und Chemiesorptionseigenschaften besitzen. Diese beruhen auf der chemischen Aktivität von auf einer Oxidoberfläche abgeschiedenen Metallpartikeln. Da es sich hier nicht um eine geschlossene Metallschicht, sondern vielmehr um eine im Anfangsstadium des Wachstums befindliche Schicht handelt, stehen in diesem Fall Keimbildungs- und Koaleszenzprozesse im Mittelpunkt des Interesses. Neben der Oberflächenstruktur und der Art der Defektstrukturen im Material, bestimmt die Grenzfläche in Metall/Keramik-Verbunden die physikalischen Eigenschaften des Systems. Prozeßparameter bei der Herstellung beeinflussen dabei entscheidend die Funktionalität dieser Systeme. Verunreinigungen, die willkürliche Orientierung der Grenzflächen innerhalb polykristalliner Materialien oder das Auftreten unerwünschter Phasen beim Herstellungsprozeß führen zu einer Komplexität der im technischen Einsatz befindlichen Materialien.

Metall/Keramik-Grenzflächen lassen sich durch innere Oxidation [BiM1983], [MSS1999], physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung [Ohr1992], [WRR2001], [SSR2000] oder Diffusionsverschweißung [Ish1987], [SER2000] herstellen. Um ein Verständnis der fundamentalen Prinzipien zu erlangen, eignet sich besonders das Studium der mit Molekularstrahlepitaxie hergestellten Metallschichten auf Einkristalloberflächen. Dadurch lassen sich Aussagen über das Schichtwachstum, sowie die Adhäsion, Struktur und Chemie der Metall/Keramik-Grenzflächen ableiten. Das wissenschaftliche Interesse spiegelt sich in der Vielzahl der Studien an unterschiedlichen Metall/Keramik-Modellsystemen wieder [Li1997], [Hen1998], [Hen1998a], [PWG2000], [LMV1999], [SDR1998], [BWH1998].

Die Stärke einer Redox-Reaktion an Heterophasengrenzflächen, die Adhäsion dünner Metallfilme auf keramischen Substraten, das Schichtwachstum und die Tendenz eine ungeordnete Oberfläche zu formen, sind abhängig von der Affinität des aufwachsenden Metalls gegenüber Sauerstoff [DPM1995]. Bisher existiert eine große Anzahl an Veröffentlichungen von Untersuchungen des Schichtwachstum von Metallen, die keine Reaktion mit der Oberfläche eingehen, mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie [CWR1997], [MSC1997], [LCV1998], [XLZ1997]. Im Vergleich hierzu ist das Aufwachsen reaktiver Metalle auf Oxidoberflächen wenig erforscht. So lag zu Beginn dieser Arbeit nur eine Veröffentlichung mit rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen vom Wachstum des reaktiven Al auf der TiO_2 (110)-Oberfläche vor [LXG1998].

Ziel dieser Arbeit ist es mit einer Kombination von Methoden der Oberflächen- und Grenzflächenphysik das Schichtwachstum des reaktiven Metalls Cr auf der stöchiometrischen und der (1x2)-rekonstruierten TiO_2 (110)-Oberfläche zu charakterisieren sowie die Struktur und die chemische Zusammensetzung der Cr/ TiO_2 -Grenzfläche zu analysieren. Die TiO_2 (110)-Oberfläche bietet sich aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität und der relativ unkomplizierten Präparation als Substrat für Wachstumsstudien an. Bisher liegen in der Literatur Ergebnisse aus Untersuchungen des Systems Cr/ TiO_2 mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS) vor [PMD1993], [PDZ1993]. Die erzielten Ergebnisse lassen nur indirekte Schlüsse auf das Schichtwachstum zu. Bei Beginn der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien existierten keine Erkenntnisse der Schichtstruktur und der Grenzflächenstruktur von auf der TiO_2 (110)-Oberfläche abgeschiedenen Cr-Schichten aus Untersuchungen mit abbildenden Methoden.

Durch eine ausgewählte Kombination von Messmethoden ist es möglich, sowohl das Cr-Schichtwachstum sowie Phänomene an der Cr/ TiO_2 Grenzfläche zu untersuchen. Die in situ mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE) präparierten Cr-Schichten lassen sich mit Augerelektrospektroskopie (AES), Rastertunnelmikroskopie (RTM), Rastertunnelspektroskopie (RTS) und über die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) untersuchen. Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM), hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und analytische Transmissionselektronenmikroskopie (AEM) der Grenzfläche liefern Erkenntnisse von Aufbau und chemischer Zusammensetzung der Grenzfläche und des grenzflächennahen Bereichs. Mit Hilfe der verschiedenen Methoden gelingt die Beobachtung des Einflusses unterschiedlicher Wachstumsparameter wie Tempe-

ratur und Reduktionsgrad der TiO₂ (110)-Oberfläche auf die sich ausbildende Schicht bzw. Grenzflächenstruktur.

Mit einer gezielten thermischen Behandlung läßt sich die Stöchiometrie des TiO₂-Kristalls beeinflussen. In Abhängigkeit des hierbei erzeugten Reduktionsgrades bilden sich auf der TiO₂ (110)-Oberfläche geordnete Defektstrukturen aus, welche sich hinsichtlich ihrer geometrischen Struktur mit RTM und LEED charakterisieren lassen. Dies ermöglicht die Untersuchung des Einflusses der Stöchiometrie der Oberfläche auf die Struktur der Cr-Schicht. Unbekannt ist bisher außerdem der Einfluß der Substrattemperatur während der Abscheidung auf die Schichtstruktur. Heizexperimente mit den bei Raumtemperatur präparierten Cr-Schichten sollen Informationen über die thermische Stabilität des Systems liefern.

Über die atomare Struktur und die chemische Zusammensetzung der Grenzfläche zwischen TiO₂-Substraten und hierauf abgeschiedenen Cr-Schichten liegen bisher keine Kenntnisse vor. Aufschluß über die Schichtstruktur in Abhängigkeit der Substrattemperatur, die Orientierungsbeziehung der beiden Materialien sowie die Bestimmung der atomaren Struktur der Grenzflächen ergeben CTEM- und HRTEM-Analysen. Mit Hilfe der AEM wird die chemische Zusammensetzung der Cr/TiO₂-Grenzfläche und des grenzflächennahen Bereichs untersucht. Durch die Analyse der Elementverteilung lassen sich Aussagen über auftretende Reaktionsphasen an der Grenzfläche machen. Die Untersuchung der Nahkantenfeinstruktur (ELNES) der Ti L_{2,3}-, der O K- und der Cr L_{2,3}-Kante liefern Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur an der Grenzfläche.

Die aus den Messungen gewonnenen Erkenntnisse werden mit bisherigen Untersuchungen des Schichtwachstums von Übergangsmetallen verglichen. Die Übergangsmetalle unterscheiden sich in ihrer Sauerstoffaffinität. Dies gibt die Möglichkeit aus einem Vergleich den Einfluß der Reaktivität des Metalls auf das Schichtwachstum und die Grenzflächenstruktur ableiten. Diese Arbeit soll hierdurch einen Beitrag zum besseren Verständnis des Wachstumsverhaltens von Übergangsmetallen auf Oxiden leisten.

Die vorliegende Arbeit ist in sieben weitere Kapitel gegliedert. In Kapitel 2 werden die unterschiedlichen Faktoren diskutiert, welche das Schichtwachstum beeinflussen und die eine Metall/Keramik-Grenzfläche charakterisierenden Parameter beschrieben. Der derzeitige Kenntnisstand wird anhand des Literaturüberblicks in Kapitel 3 skizziert. An dieser Stelle soll sowohl auf das Substrat als auch auf die Metall/TiO₂-Schichtsysteme und insbesondere im Hin-

blick auf das Modellsystem Cr/TiO₂ eingegangen werden. Die Beschreibung der eingesetzten Meßmethoden ist in Kapitel 4 zusammengefaßt. Kapitel 5 beinhaltet Untersuchungen der TiO₂ (110)-Oberfläche zur Überprüfung der Oberflächenpräparation. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an dem System Cr/TiO₂ sind in Kapitel 6 aufgeführt. Es findet innerhalb dieses Kapitels eine Unterteilung nach den Studien des Wachstums von Cr-Schichten auf einer TiO₂ (110)-Oberfläche bei Raumtemperatur und der thermischen Stabilität dieser Schichten statt. Außerdem werden Untersuchungen des bei einer Substrattemperatur von 417 °C präparierten Systems vorgestellt. Nach einem Modell von Movchan und Demchishin [MoD1969] ist die Oberflächendiffusion bei dieser Temperatur der Prozeß, welcher die Schichtstruktur bestimmt. Anhand der Ergebnisse soll der Einfluß der erhöhten Mobilität auftreffender Cr-Atome auf die Struktur der Cr-Schicht studiert werden. In Kapitel 7 erfolgt die Diskussion der Ergebnisse der Experimente unter Berücksichtigung der vorliegenden Literatur. Es werden anhand der Resultate aus Kapitel 6 Modellvorstellungen des Schichtwachstums bei Raumtemperatur bzw. bei einer Substrattemperatur von 417 °C entwickelt und die thermische Stabilität des Systems Cr/TiO₂ besprochen. Eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit ist dieser Einleitung vorangestellt.

Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

Das Schichtwachstum wird durch Chemie und Struktur der Substratoberfläche, spezifische Oberflächenenergien von Substrat und Schicht, Grenzflächenenergie, Gitterfehlpassung von Substrat und Schicht, Substrattemperatur und Aufdampfrate bestimmt. Im ersten Teil dieses Kapitel sollen diese Einflußfaktoren diskutiert werden. Der zweite Teil widmet sich der Beschreibung der für Metall/Keramik-Grenzflächen relevanten Parameter.

2.1 Wachstumsmechanismen dünner Schichten

2.1.1 Wachstumsmodelle

Bauer [Bau1958], [Bau1958a] schlug ein Kriterium zur Klassifizierung des Schichtwachstums vor. Analog zu der in Bild 2.1 dargestellten Benetzung eines flüssigen Tropfens auf einem festem Substrat lassen sich anhand des Vergleichs der Metall/Oxid-Grenzflächenenergie (γ_{GF}) mit den Oberflächenenergien der reinen Oxidoberfläche (γ_{Ox}) und des Metall (γ_{Me}) Aussagen über das Benetzungsverhalten treffen. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese drei Beiträge über die für Flüssigkeiten aufgestellte Young-Dupré-Gleichung

$$\gamma_{Ox} = \gamma_{GF} + \gamma_{Me} \cos(\theta) \quad (2.1)$$

verknüpft [You1805], [Dup1869]. θ ist der Kontaktwinkel der Insel (Bild 2.1). So liegt im Fall von $\theta > 0^\circ$ Inselwachstum vor. Dies entspricht einem Volmer-Weber-Filmwachstum

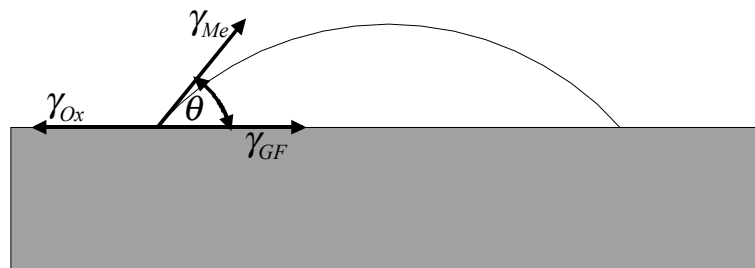


Bild 2.1 Zusammenhang von Kontaktwinkel θ , Oberflächen- und Grenzflächenspannungen (γ_{GF} , γ_{Ox} , γ_{Me}) in der Young-Dupré-Gleichung.

[VoW1926]. Bei $\gamma_{Ox} \geq \gamma_{GF} + \gamma_{Me}$ tritt vollständige Benetzung des Substrates auf. Ist dieser Wachstumsmodus durch ein reines Lagenwachstum gekennzeichnete, so wird er als Frank-van der Merwe-wachstum bezeichnet [FrM1949]. Kommt es zur Inselbildung nach anfänglichem Lagenwachstum, so liegt das Stranski-Krastanov-Schichtwachstum vor [StK1938]. In Bild 2.2 sind die drei Wachstumsmodi schematisch dargestellt.

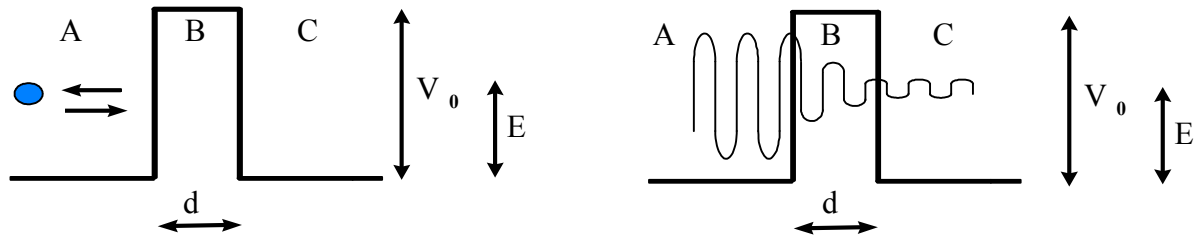


Bild 2.2 Die drei klassische Wachstumsmodi (a) Volmer-Weber-Wachstum, (b) Frank-van der Merwe-Wachstum und (c) Stranski-Krastanov-Wachstum.

Die Grenze der Aussagefähigkeit des Kontaktwinkelkonzepts liegt in der Abweichung des kristallinen Teilchens von der Tropfenform. So führt die Anisotropie der Oberflächenenergie zur einer Facettierung, welche in diesem Modell unberücksichtigt bleibt. Der Einfluß unterschiedlicher Oberflächenenergie für verschiedene Kristalloberflächen auf die Gestalt der Insel wird in der unter Kapitel 2.1.2 beschriebenen Wulff-Konstruktion mit in die Betrachtung einbezogen.

Das Schichtwachstum von Cr auf der TiO_2 (110)-Oberfläche läßt sich durch keinen der drei von Bauer [Bau1958] klassifizierten Wachstumsmodi (Frank-van der Merwe, Volmer-Weber und Stranski-Krastanov Wachstum) korrekt beschreiben. Eine treffendere Beschreibung des Wachstumsmodus liefert ein Modell, welches von Ernst, Ludviksson, Zhang, Yoshihara und Campbell [ELZ1993] für das System Cu/ZnO(0001) vorgeschlagen wurde. Dieser "vierte" Wachstumsmodus ist charakteristisch für das Schichtwachstum von Metallen auf einer Oxidoberfläche bei Raumtemperatur und wird als „pseudo Lagenwachstum“ oder „2D Insel Wachstum“ bezeichnet [CaL1994]. Zu Beginn des Schichtwachstums liegt ein Wachstum zweidimensionaler Inseln vor. Ab Erreichen einer kritischen Substratbedeckung, welche zwischen 15 und 85 % liegen kann, findet ein Lagenwachstum auf bestehenden Inseln statt. Diffusion von Atomen von der Oxidfläche auf bestehende Inseln führt zu einer Verlangsamung der Auffüllung von Inselzwischenräumen.

Eine Erklärung dieses Verhaltens liefert die Betrachtung der Potentialverhältnisse beim Schichtwachstum, welche die Oberflächendiffusion beeinflussen [ELZ1993]. Die schematischen Energiediagramme in Bild 2.3 dienen zur Veranschaulichung der im folgenden vorgestellten Situation. Für Metallatome ist es energetisch günstiger sich auf einer bestehenden Insel von Metallatomen anzulagern als auf der Oxidoberfläche [Cam1997]. Die Schwöbel-Barriere E_1 wirkt einer Diffusion auf der Insel ankommender Atome über den Inselrand hinweg entgegen. Schon bei Raumtemperatur kann diese Barriere aufgrund der thermischen Energie der Atome überwunden werden. Eine Anlagerung am Inselrand ist energetisch günstig (E_1), da hier mehr nächste Nachbarn für eine Bindung zur Verfügung stehen. Hierdurch kann sich die Insel zweidimensional ausbreiten. Die Aktivierungsenergie für Diffusion der Metallatome

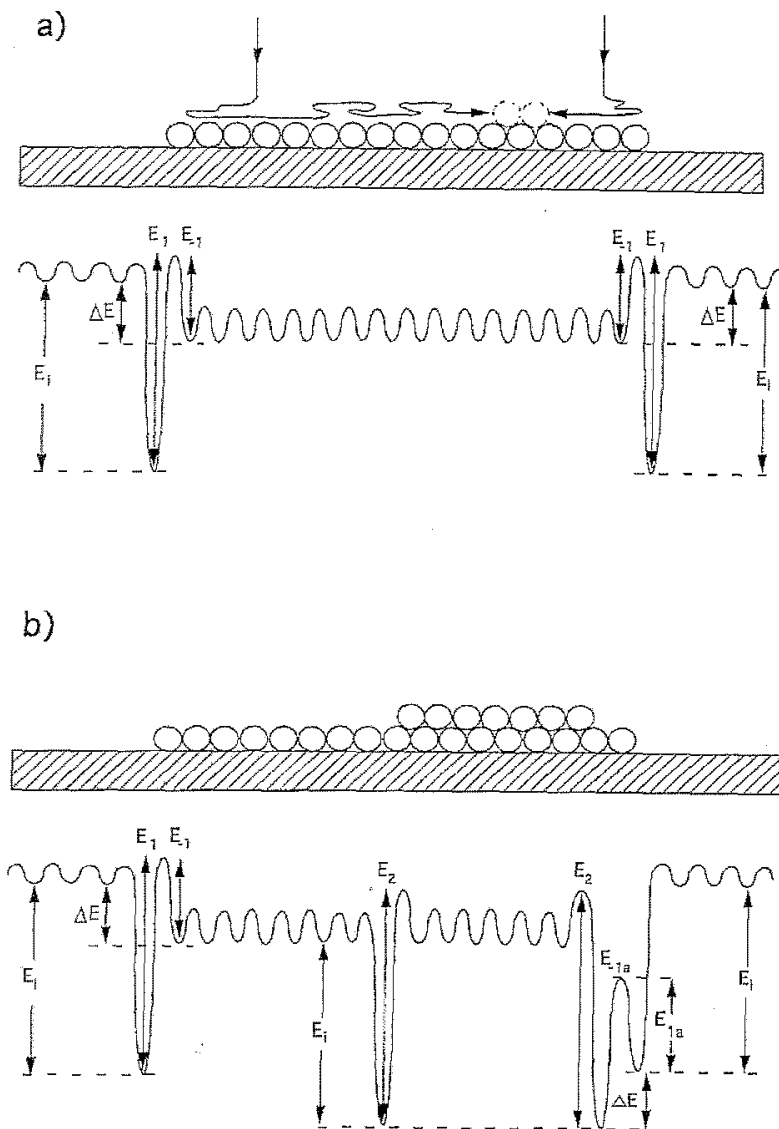


Bild 2.3 Potentialverhältnisse beim Übergang vom 2D- zum 3D-Wachstum [Cam1997].

vom Substrat auf eine Insel entspricht E_i und ist größer als die thermische Energie der Metallatome. Dies behindert das Wachstum der Inseln in ihrer thermodynamisch günstigsten Struktur. Mit zunehmender Inselgröße nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines stabilen Keims durch die Kollision diffundierender Atome auf der Inseloberfläche zu. Dieser Keim führt durch die Anlagerung weiterer Atome zum Aufbau der zweiten Lage. Die Aktivierungsenergie für Diffusion von Atomen auf die höher gelegene Terrasse ist relativ zum Fall ohne diese Lage reduziert [ELZ1993]. Dies führt zu einer Verringerung des lateralen Inselwachstums. Die zweite Lage wird bis zum Erreichen der Kante der ersten Lage aufgefüllt, woran sich der Aufbau der dritten Lage anschließt.

Zusätzlich zum Effekt der Keimbildung in der zweiten Lage ändert sich mit zunehmender Bedeckung auch die Reaktivität des Systems. Dies führt im Fall der reaktiven Benetzung zu einer Verschiebung der relativen Potentialniveaus von der Insel zum Substrat und begünstigt ein Wachstum in der zweiten Lage [PDZ1993].

2.1.2 Gleichgewichtsform kristalliner Teilchen

Eine Beschreibung der Gleichgewichtsform kristalliner Teilchen erhält man über die Wulff-Konstruktion, welche in Bild 2.4 skizziert ist [Wul1901]. Das Verhältnis der unterschiedlichen Oberflächenenergien $\gamma_{(hkl)}$ zu einer Distanz $h_{(hkl)}$ vom Zentrum bis zur entsprechenden Oberfläche des Teilchens ist für jedes Kristallgitter eine Konstante. Es bilden sich hierbei nur Facetten mit der niedrigst möglichen Oberflächenenergie aus. Befinden sich die kristallinen Partikel auf einem Substrat, so werden diese über die Wulff-Kaichew-Konstruktion beschrieben, bei der die Adhäsionsenergie E_{adh} zu berücksichtigen ist

$$\frac{\Delta h_s}{h_{(hkl)}} = \frac{E_{adh}}{\gamma_{(hkl)}} \quad (2.2)$$

Wie in Bild 2.4 dargestellt, bezeichnet Δh_s die Distanz senkrecht zur Substratoberfläche, um welche das Teilchen durch den Substrateinfluss reduziert wird. Die Adhäsionsenergie, welche

benötigt wird um das Metall/Oxid-System an der Grenzfläche zu trennen, ist gegeben durch die Dupré-Gleichung [Dup1869]

$$E_{adh} = \gamma_{Me} + \gamma_{Ox} - \gamma_{GF} . \quad (2.3)$$

Hierbei müssen neben der Grenzflächenenergie die beiden Oberflächenenergien der entstehenden Oberflächen berücksichtigt werden. An Gleichung 2.1 ersieht man, daß sich mit steigender Metall/Oxid-Wechselwirkung der Kontaktwinkel reduziert. Im Nanometerbereich dürfen Kanten und Ecken der Teilchen nicht mehr vernachlässigt werden. Hier besitzen die Atome eine niedrigere Koordination und eine erhöhte Oberflächenenergie. Dies beeinflusst wiederum die Gleichgewichtsform.

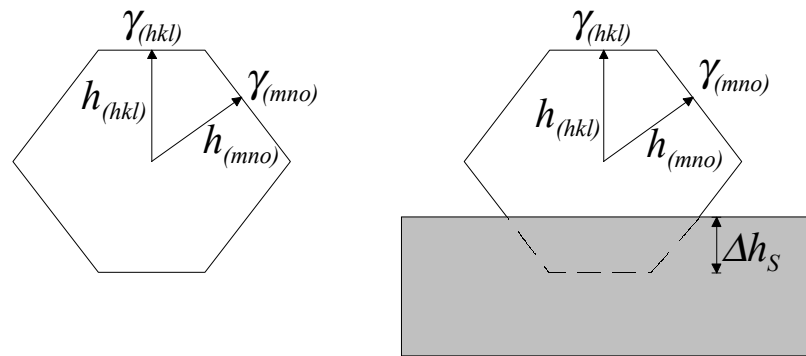


Bild 2.4 Schematische Darstellung der (a) Wulff- und der (b) Wulff-Kaichew-Konstruktion

2.1.3 Elementare Prozesse bei der Schichtabscheidung

Im Folgenden erfolgt eine Beschreibung der Bedeutung von Substrattemperatur und Aufdampftrate beim Inselwachstum. Zur Abschätzung der Einflusses dieser Parameter auf die Schichtstruktur ist es notwendig, die auf atomarer Ebene ablaufenden Prozesse bei der Schichtabscheidung in die Betrachtung mit einzubeziehen. In Bild 2.5 sind die möglichen Prozesse zusammengestellt. Beim Schichtwachstum mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie werden Atome bzw. Moleküle mit thermischer Energie auf einer Substratoberfläche abgeschieden. Diese Atome diffundieren bis zur Einnahme energetisch günstiger Positionen auf der Substratoberfläche. Die Kollision diffundierender Atome kann zur Bildung eines stabilen

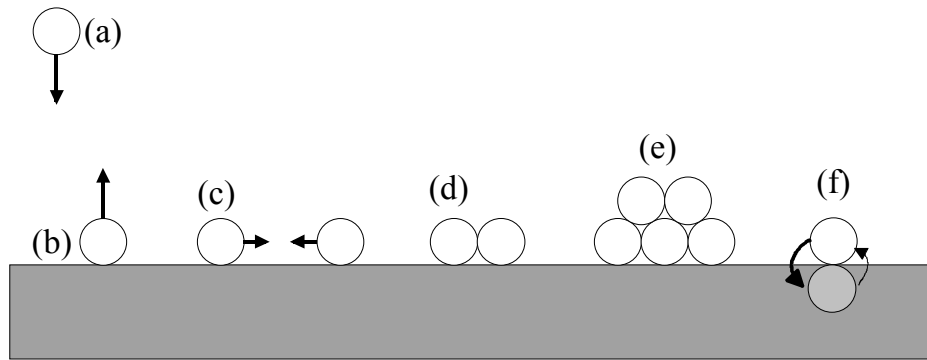


Bild 2.5 Elementare Prozesse, die beim Schichtwachstum ablaufen: (a) Adsorption, (b) Desorption, (c) Diffusion, (d) Bildung eines Dimers, (e) Bildung eines Clusters, (f) Interdiffusion.

Dimers führen. Dieser dient als Keim für die weitere Anlagerung von Atomen. Die so auf der Substratoberfläche entstehenden Inseln werden auch als Cluster bezeichnet. Eine Gitterfehlpassung der beiden Materialien führt zu Anpassungsspannung. In vielen Fällen wird hierdurch die Clustergröße begrenzt [Iba1997], [CBH2000]. Mit steigender Bedeckung nimmt auch die Inselzahl pro Substratoberfläche bis zum Erreichen einer kritischen Inseldichte weiter zu. Für diese Sättigungsdichte N läßt sich der folgenden Zusammenhang

$$N \propto \left(\frac{F}{D}\right)^p \quad (2.4)$$

bei homogener Keimbildung herleiten [Cam1997], [Ven1994]. Der Exponent p hängt von dem Haftkoeffizienten der auf die Substratoberfläche auftreffenden Atome ab und nimmt Werte im Bereich von $1/3$ bis $1/2$ an [VPW1992]. Hierbei bezeichnet D die Diffusionskonstante und F den Atomfluß, d.h. die pro Sekunde auf eine Flächeneinheit auftreffenden Atome. Da die Diffusionskonstante über die Beziehung

$$D = v \cdot a^2 \exp\left(-\frac{E_{Akt}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

definiert ist, sinkt die Sättigungsdichte mit steigender Temperatur T und steigt mit zunehmender Aktivierungsenergie E_{Akt} [Cam1997]. Die Aktivierungsenergie ist durch die Adsorptions-, die Diffusions- und die Keimbildungsenergie bestimmt. Der Faktor a steht für die Sprungweite und v für die Schwingungsfrequenz des diffundierenden Atoms. R ist die Gaskonstante

($R = 8,314 \text{ kJ/mol}$). Aus den Zusammenhängen 2.4 und 2.5 erkennt man, daß die Sättigungsdichte mit dem Atomfluß zunimmt und mit steigender Temperatur abnimmt.

Mit steigender Schichtdicke tritt Koaleszenz von bestehenden Clustern durch plastische Verformung und Oberflächendiffusion auf. Die Koaleszenz bewirkt eine Abnahme der Inseldichte. In ihrem Anfangsstadium kommt es zur einer Umordnung der beteiligten Atome, wobei die energetisch günstigste Konfiguration eingenommen wird [ZhA1996]. Die Inseldichte wird zudem durch den Prozeß der Ostwald-Reifung verringert. Bei diesem Vorgang, der durch die Minimierung der freien Oberflächenenergie voran getrieben wird, findet ein Materialtransport von kleinen Insel in Richtung größerer Inseln statt. Dies endet schließlich in der Auflösung der kleineren Inseln.

Ab einer bestimmten Temperatur besitzen die Atome die kinetische Energie zur Überwindung der Energiebarriere für Diffusion über Stufenkanten auf höher bzw. niedriger gelegene Terrassen. Dies fördert das vertikale Wachstum der Inseln. Die gesteigerte Oberflächendiffusion führt zur Ausbildung der Gleichgewichtsform der Cluster. Das Wachstum bestehender Inseln durch Temperaturerhöhung in Abwesenheit des Atomflusses führt ebenfalls zur Reduktion der lateralen Ausdehnung, sobald die Aktivierungsenergie für Diffusion über Stufenkanten auf höher gelegene Terrassen überwunden werden kann.

2.1.4 Grenzflächenreaktionen

Die Sauerstoffaffinität sowohl des aufwachsenden Metalls als auch der Oxidoberfläche hat einen großen Einfluß auf den Wachstumsprozeß. Sie entscheidet, ob bei einem System eine Reaktion an der Grenzfläche stattfindet. Ist die Sauerstoffaffinität des Metalls größer, so kommt es zur Grenzflächenreaktion. Dies führt bei Metallen mit einer hohen Sauerstoffaffinität zu einer starken Oxidations/Reduktionsreaktion an der Grenzfläche. Das Metall wird hierbei oxidiert und das Substrat an der Grenzfläche reduziert. Für die erste Monolage wird daher ein gutes Benetzungsverhalten erwartet. Nicht reaktive Metalle tendieren hingegen schon im Anfangsstadium des Wachstums zu Inselwachstum, da hier eine geringere Wechselwirkung mit dem Substrat besteht.

Die Sauerstoffaffinität, welche das Benetzungsverhalten beeinflusst, läßt sich über den pO -Wert eines Metalls beschreiben [Ree1971]. Dieser pO -Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus des Sauerstoff-Partialdrucks bei einer bestimmten Temperatur T für ein Gleichgewicht zwischen dem Metall und seinem niedrigsten Oxid. Mit der freien Gibbs'schen Enthalpie des Oxides ΔG_f^0 ergibt sich der pO -Wert aus dem Zusammenhang

$$pO = -\frac{\Delta G_f^0}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (2.6)$$

Hierbei ist R die allgemeine Gaskonstante mit $R = 8,31441 \text{ J}/(\text{mol K})$. So liegt der pO -Wert für Cu bei 9,6; während er für das sauerstoffaffinere Cr bei einer Temperatur von 1000 K 30,1 beträgt [Ree1971].

In der Gruppe der 3d-Übergangsmetalle findet man von Sc nach Cu eine Abnahme der Sauerstoffaffinität. Die Grenze für ein Ablaufen einer Reaktion zwischen der Metallbedeckung und der TiO_2 (110)-Oberfläche findet sich bei Fe. So bleibt die TiO_2 -Oberfläche gegenüber Elementen, die im Periodensystem rechts der Eisengruppe stehen, stabil [DPM1995]. Links der Eisengruppe stehende Übergangsmetalle zeigen hingegen eine Grenzflächenreaktion. Diese führt zu einer Zwischenschicht mit einer hohen Defektdichte an der Grenzfläche [PaM1993], [DPM1995], [MWD2000]. Reaktionen an der Grenzfläche werden durch die Aktivierungsbarriere der Redoxreaktion und/oder der Diffusionsprozesse begrenzt. Dies bedeutet, daß zur genauen Beschreibung der Reaktion neben thermodynamischen Betrachtungen auch die kinetischen Beschränkungen in eine Betrachtung mit einbezogen werden müssen.

2.2 Kristallographie von Metall/Keramik-Grenzflächen

Die Orientierungsbeziehung einer ebenen Heterogrenzfläche zwischen zwei Kristallen läßt sich durch die Angabe von fünf makroskopischen Parametern beschreiben. So definieren drei Parameter die Orientierung beider Kristalle zueinander und zwei die Richtung der Grenzflächennormalen. Die Orientierungsbeziehung wird allgemein in der Form

$$\{(abc) [def]\}_A \parallel \{(hkl) [mno]\}_B \quad (2.7)$$

angegeben. In runden Klammern stehen die Miller'schen Indizes der kristallographischen Grenzflächenebenen beider Materialien. Die eckigen Klammern geben parallele Gitterrichtungen der beiden Kristalle an, die in der Grenzflächenebene liegen.

Gewöhnlich liegt eine Fehlpassung des Gitterparameters der Schicht und des Substrats in der Grenzflächenebene vor. Zur Beschreibung dieser Fehlpassung wird der Fehlpassungsparameter ε gemäß

$$\varepsilon := \frac{a_{Sub} - a_{Schicht}}{a_{Schicht}} \quad (2.8)$$

eingeführt. Hierbei geht man davon aus, daß die Schicht so dünn ist, daß sich homogene Anpassungsdehnungen im Substrat vernachlässigen lassen [RoW2001]. Die Aufhebung einer Fehlpassung erfolgt durch eine homogene Dehnung ($\varepsilon > 0$) bzw. Kompression ($\varepsilon < 0$) der Schicht parallel zur Grenzfläche.

Liegt nur ein kleine Fehlpassung zwischen Schicht und Substrat oder eine dünne Schicht vor, so kommt es, wie in Bild 2.6 (a) skizziert, zur Ausbildung einer kohärenten Grenzfläche. Bei dieser gehen die Netzebenen beider Materialien direkt ineinander über, wobei eine vorhandene Fehlpassung durch homogene Dehnung oder Stauchung ausgeglichen wird. Übersteigt die hierfür nötige elastische Energie die Energie zur Erzeugung einer Versetzung, so erfolgt der Ausgleich einer Verspannung in der Schicht durch Einbau einer Fehlpassungsversetzung [Mer1991]. Da die Fehlpassungsversetzung zwischen kohärenten Bereichen vorliegt, wird die

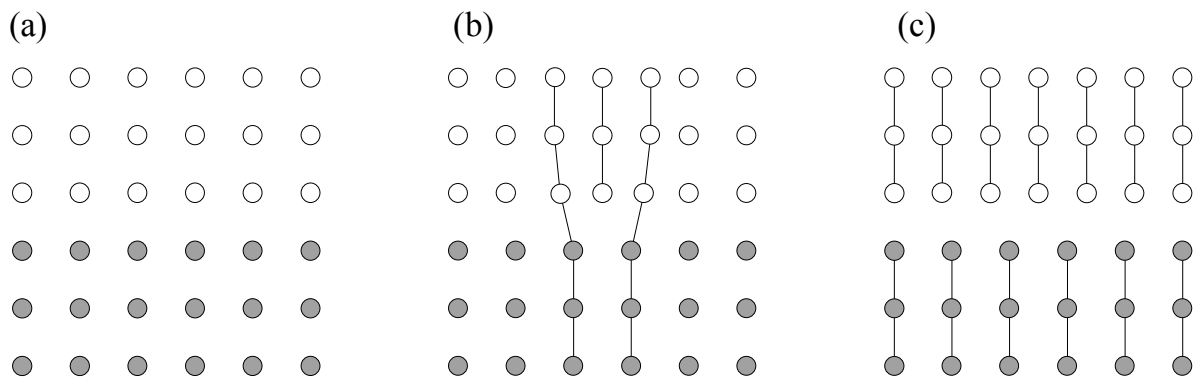


Bild 2.6 Modell einer (a) kohärenten, (b) semi-kohärenten und (c) inkohärenten Grenzfläche.

Grenzfläche als semi-kohärent bezeichnet (Bild 2.6 (b)). Große Fehlpasungsparametern ($>10\%$) führen zu einer Überlappung der Kernbereiche der Fehlpasungsversetzung. Die Grenzfläche besitzt eine eigene Struktur. Es kann hierbei zu einer Ausbildung von sekundären Fehlpasungsversetzungen kommen [Ern1995], [Mat1975]. Liegt keine Verspannung an der Grenzfläche zwischen zwei Kristallen mit einer Fehlpassung vor, so wird diese als inkohärente bezeichnet. Wie in Bild 2.6 (c) dargestellt existiert hierbei keinerlei Periodizität entlang der Grenzfläche.

Kapitel 3 Literaturübersicht

3.1 Eigenschaften von TiO_2

3.1.1 Kristallstruktur

TiO_2 besitzt in der Natur drei unterschiedliche Kristallstrukturen. Die Modifikationen des tetragonalen Anatase und des orthorombischen Brookit wandeln sich oberhalb einer Temperatur von 800 °C in die thermodynamisch stabilere tetragonale Rutilstruktur um. In allen drei Modifikationen ist das Ti^{+4} -Ion ($r = 0,75\text{ Å}$) oktaedrisch zu O^{2-} -Ionen ($r = 1,26\text{ Å}$) koordiniert. Ein Netzwerk von TiO_6 -Oktaedern, die sich an Ecken berühren, baut den Kristall auf. Der Unterschied zwischen den Modifikationen besteht nur in der Art der Verknüpfung der Oktaeder im Kristallgitter. So sind die Oktaeder beim Rutil über jeweils zwei, beim Anatase über vier und beim Brookit über drei gemeinsame Kanten verbunden.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Kristalle der thermodynamisch stabilsten TiO_2 -Struktur, des Rutils, verwendet. In Bild 3.1 findet sich eine Darstellung der tetragonalen Einheitszelle (Raumgruppe $P4_2/mnm$) mit den Gitterparametern $a = b = 4,5937\text{ Å}$ und $c = 2,9618\text{ Å}$ [Car2000]. Die Ti^{+4} -Ionen befinden sich an den Positionen $\text{Ti}: [0; 0; 0]$ und $\text{Ti} [1/2; 1/2; 1/2]$. Die O^{2-} -Ionen nehmen die Positionen $\text{O}: [0,3; 0,3; 0]$, $\text{O}: [-0,3; -0,3; 0]$, $\text{O}: [0,8; 0,2; 0,5]$ sowie $\text{O}: [0,2; 0,8; 0,5]$ ein. Der TiO_6 -Oktaeder im Zentrum der Einheitszelle ist verzerrt.

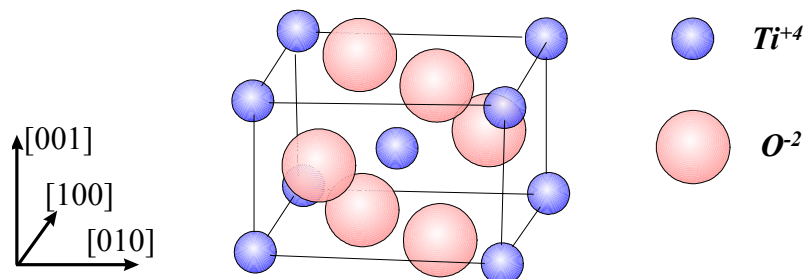


Bild 3.1 Tetragonale Einheitszelle des rutilen TiO_2 mit charakteristischer oktaedrischer Koordination des Ti^{+4} -Ions mit O^{2-} -Ionen.

Jedes Ti^{+4} -Ion wird von vier Nächstennachbar- O^{2-} -Ionen (Bindungslänge = 1,95 Å) und zwei leicht entfernt liegenden O^{2-} -Ionen (Bindungslänge = 1,97 Å) umgeben.

3.1.2 Elektronische Struktur

Übergangsmetalloxide sind Halbleiter, welche eine Bandlücke in der Größenordnung von 2 bis 4 eV aufweisen. Die Leitfähigkeit liegt allgemein unter der von gewöhnlichen Halbleitern. Die ionische Bindung führt zu einer Koexistenz von Orbitalen extrem unterschiedlicher Natur in der Nähe der Fermi-Energie.

Die elektronische Struktur des TiO_2 wird durch Hybridisierung bzw. Kovalenz geprägt. So tragen die Ti-Ionen zu den O 2p-Energien und die O-Ionen zu den Ti 3d-Energien bei. In Bild 3.2 ist die mit Dichtefunktionaltheorie in lokaler Näherung berechnete Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus aufgetragen [PaT1998]. Das Leitungsband resultiert von unbesetzten Ti 3d-Zuständen [GIC1992]. Die oktaedrische Koordination der Ti-Ionen mit O-Ionen führt zu einer Kristallfeldaufspaltung des Leitungsbandes in t_{2g} - und e_g -Niveaus. Diese Kristallfeldaufspaltung läßt sich an dem in Bild 3.3 gezeigten Molekülorbital-Energiediagramm verdeutlichen

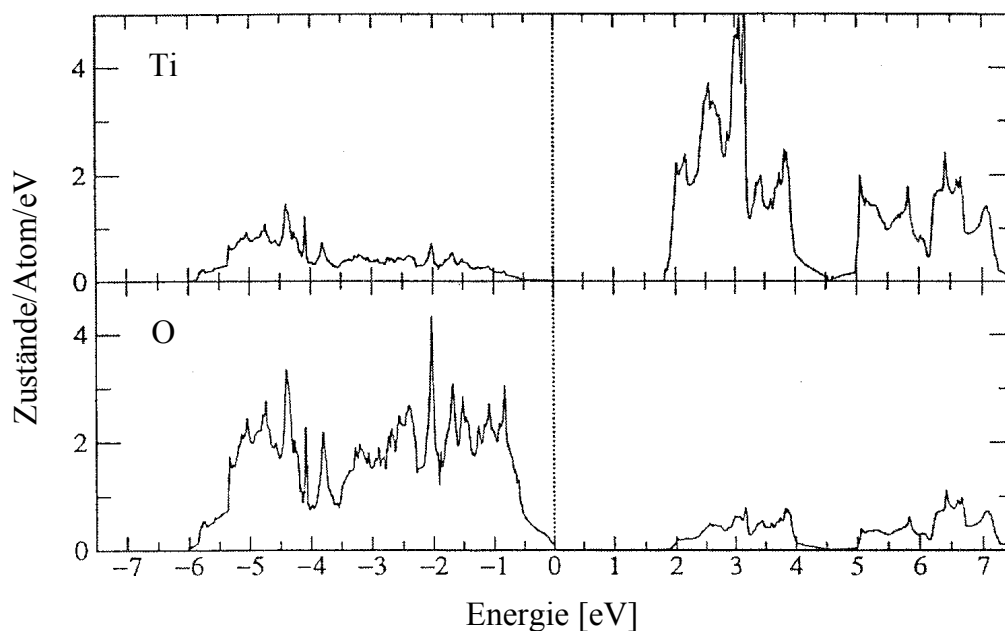


Bild 3.2 Mit Dichtefunktionaltheorie in lokaler Näherung berechnete Zustandsdichte von rutilem TiO_2 [PaT1998]

[Fis1972]. Die t_{2g} -Zustände liegen im Bereich von 3,0 eV bis 4,4 eV und bestehen aus Ti 3d-Zuständen, die nichtbindend zu O 2p-Orbitalen oder nichtbindend durch $pd\pi$ -Wechselwirkung sind. Eine Energielücke von 2,4 eV trennt t_{2g} - und e_g -Zustände. Letztere haben ihren Ursprung in der antibindenden $pd\pi$ - oder $sd\sigma$ -Wechselwirkung der Ti 3d-Zuständen. Wie man an der berechneten Zustandsdichte in Bild 3.2 erkennt, wird das Valenzband durch O 2p-Orbitale bestimmt. Bänder mit O 2p-Charakter im Bereich von 0 eV bis -2,7 eV sind entweder antibindend oder π -bindend zu Ti 3d-Orbitalen. Energetisch tiefer liegende Bänder sind durch die $pd\sigma$ -Wechselwirkung moduliert. Das Leitungsband hat eine Breite von mehr als 3 eV, während das Valenzband annähernd 6 eV breit ist. Bei Raumtemperatur liegt der Bandabstand bei 3,0 eV, was bei undotiertem Material zur Transparenz führt [Gra1959]. Die Austrittsarbeit des TiO_2 -Kristalls beträgt 5,5 eV.

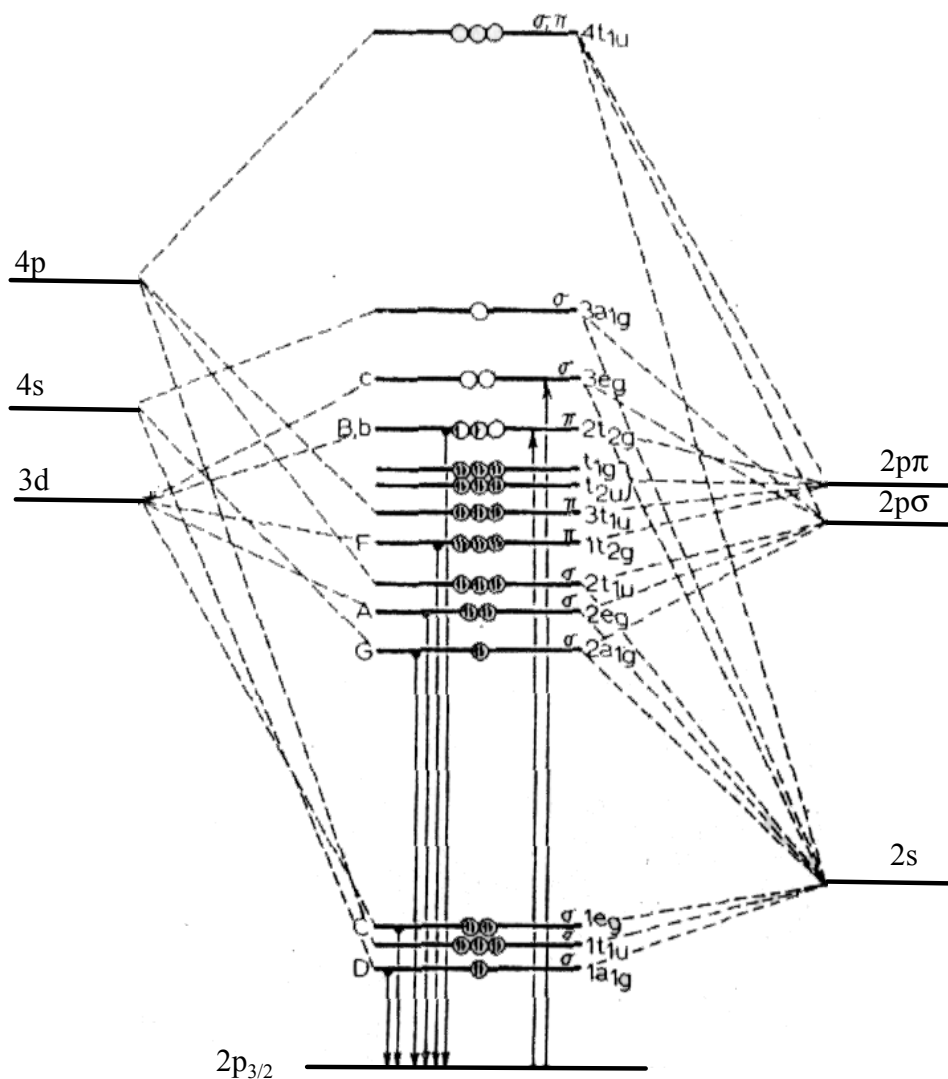


Bild 3.3 Molekülorbital-Energiediagramm für ein Ti-Atom in einer oktaedrischen Koordination zu O [Fis1972]

3.1.3 Defektchemie des TiO₂-Festkörpers

Die vorherrschende Defektart im TiO₂-Kristall hängt vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab. Bild 3.4 zeigt ein Phasendiagramm, welches die Präsenz dominierender Defektmechanismen als Funktion von Temperatur und Stöchiometrie wiedergibt [BBL1990]. In Phase A liegen Punktdefekte im Kristall vor [MBT1987], [AoH1993], [BuS1984a]. Diese Phase läßt sich in drei charakteristische Bereiche unterteilen. Punktdefekte in Gebiet I sind überwiegend intersitielle Ti⁺³ und/oder Ti⁺⁴-Kationen. Die entsprechenden Defektreaktionen lassen sich unter Verwendung der Kröger-Vink-Notation [KrV1956] mit



beschreiben. Zweifach und einfach geladene Sauerstoffleerstellen ($V_o^{\bullet\bullet}$ bzw. V_o^\bullet) dominieren den Bereich II bei niedrigeren Temperaturen und höherem Sauerstoffpartialdruck des Oxids gemäß

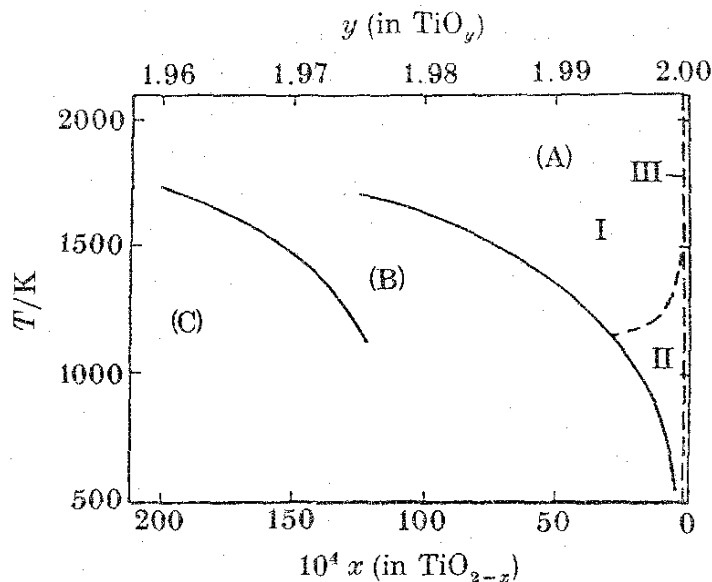


Bild 3.4 Phasendiagramm mit Existenzbereichen der unterschiedliche Defekte, welche bei Abweichung der TiO₂-Stöchiometrie auftreten. (A) TiO_{2-x} (B) TiO_{2n-1} + TiO_{2-x} (C) TiO_{2n-1} [BBL1990]



Der Punktdefekte-Bereich III ist durch eine Stöchiometrie TiO_{2-x} mit Werten für x zwischen 0 und $6 \cdot 10^{-4}$ gekennzeichnet [AoH1993]. Für diesen Bereich konnten unterhalb von einer Temperatur von 400 K keine diffundierende Spezies nachgewiesen werden [Hen1999]. Im Temperaturbereich zwischen 400 und 700 K liegt gleichermaßen Diffusion von interstitiellen Ti-Ionen und Sauerstoffleerstellen vor [Hen1999]. Oberhalb von 700 K ist die Ti-Zwischengitter-Diffusion schneller als die Diffusion der Sauerstoffleerstellen [Hen1999].

Eine weitere Defektart stellen natürliche Verunreinigungen wie beispielsweise Cr^{+3} -Ionen dar, deren Einbau in TiO_2 mit folgender Defektreaktion beschrieben werden kann:



Diese Akzeptorverunreinigungen substituieren das Ti-Ion und erreichen in Verbindung mit Sauerstoffleerstellen Ladungsneutralität. Die extrinsischen Punktdefekte in Phase A sind unabhängig von Temperatur und Reduktionsgrad. Neben Punktdefekten können im reduzierten Kristall auch kristallographische Scherebenen vorliegen, deren Entstehungsmechanismus temperaturabhängig ist. Phase C gibt deren Existenzbereich an. Mit fortschreitender Reduktion des Kristalls werden zunehmend mehr Punktdefekte erzeugt. Im Temperaturbereich unterhalb von 900 °C sind Sauerstoffleerstellen die vorherrschende Defektart [MGL1981], [GML1981]. Bei einer stärkeren Reduktion ordnen sich diese entlang einer Ebene an. Dies führt zu Stapelfehlern in Abhängigkeit des Reduktionsgrades und hat eine Scherung der Kristallstruktur zur Folge.

Oberhalb einer Temperatur von 900 °C sind Ti-Zwischengitterionen die bestimmende Defektart [MGL1981], [GML1981]. Mit zunehmender Konzentration von Zwischengitterionen kommt es zum Zusammentreffen von Ti^{+3} -Ionen, welche sich zu Liniendefekten anordnen. Diese setzen sich aus Zwischengitter- und Frenkel-Defekten zusammen. Eine weitere Konzentrationserhöhung führt zur Ausbildung von Defektebenen, welche den kristallographischen Scherebenen entsprechen [BuB1983], [BuS1984]. Die entstehenden Scherebenen erfüllen die Beziehung

$$(hkl) = p \cdot (121) + q \cdot (011), \quad (3.6)$$

wobei p und q positive ganze Zahlen sind [BuH1972].

Die in beiden Temperaturbereichen entstehenden Phasen können in ihrer Zusammensetzung variieren und werden als Magnéli-Phasen bezeichnet [Mag1953]. Diese setzen sich aus TiO_6 -Oktaedern zusammen. Im Gegensatz zum stöchiometrischem Rutil sind die einzelnen Oktaedern nicht mehr über gemeinsame Kanten miteinander verbunden, sondern teilen sich gemeinsame Oktaederflächen [BuH1972]. Es können zwei gleichwertige Serien von Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-p}$ ($4 \leq n \leq 9$, $p=1$ und $14 \leq n \leq 50$, $1 < p < \infty$) entstehen [BBL1990]. Je nach Zusammensetzung verlaufen diese Scherebenen entlang der kristallographischen (121)- oder (132)-Ebene [BPS1999] des TiO_2 . Benachbarte Phasen sind durch Rutil-Ebenen über einen Verschiebungsvektor von $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ miteinander verknüpft. Der Volumenanteil der Magnéli-Phasen nimmt mit zunehmendem Reduktionsgraden des Kristalls zu und findet seinen Abschluß in der Bildung der Oxide Ti_3O_5 und Ti_2O_3 .

Im Bereich B koexistieren Punktdefekte und kristallographische Scherebenen.

3.2 Die $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

3.2.1 Geometrische Struktur

Stöchiometrische $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche

Wie zahlreichen Veröffentlichungen über die ladungsneutrale (110)-Oberfläche des Rutils folgt, daß diese Oberfläche zu den meist untersuchten Übergangsmetalloxid-Oberflächen gehört [CLS1977], [GRF1983], [EEF1986], [HeC1994], [LHD2000]. Im Rutil stellt die (110)-Ebene die thermodynamisch stabilste Oberfläche des TiO_2 -Kristalls dar [HDZ1976].

Henrich und Kurtz [HeK1981] entwickelten das Sauerstoffbrücken-Modell zur Beschreibung der (1x1)-Rekonstruktion der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche (Bild 3.5). Im Zentrum der rechteckigen Einheitszelle befindet sich ein fünffach koordiniertes Ti-Atom. Die Ecken der $2,96 \text{ \AA} \times 6,49$

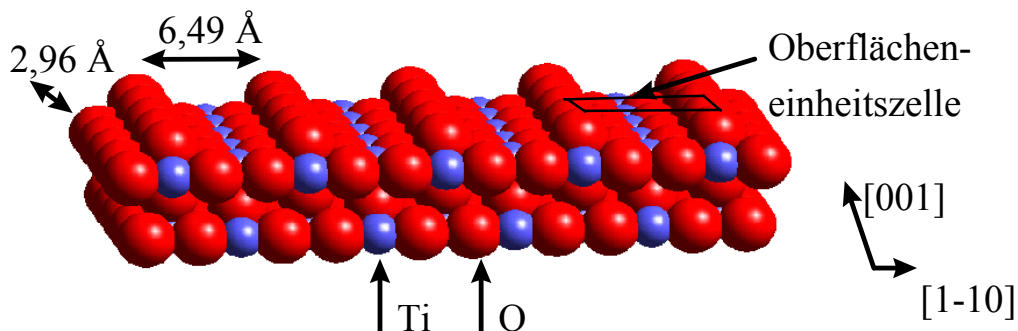


Bild 3.5 Modellvorstellung der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche. Charakteristisch sind die entlang der [001]-Richtung verlaufenden Brückensauerstoffreihen.

Å großen Einheitszelle werden von sechsfach koordinierten Ti-Atomen eingenommen. Die kürzere Seite zeigt entlang der [001]-Richtung, während die längere entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Festkörpers gerichtet ist. Die äquatoriale Ebene des Sauerstoffoktaeders, welcher die sechsfach koordinierten Ti-Atome umgibt, steht senkrecht zur Oberfläche. Die für die (110)-Oberfläche charakteristischen Sauerstoffbrückenreihen liegen parallel zu der [001]-Richtung. Dreifach koordinierte Sauerstoffatome liegen in der Ebene der Ti-Atome und verbinden Reihen von sechsfach- und fünffach-koordinierten Ti-Atomen [FMS1995]. Die Relaxation der Sauerstoffbrückenreihen gegenüber der Oberfläche ist nur sehr gering und somit mit der Position im Kristall vergleichbar [ASS2000]. Ab-initio Rechnungen der Relaxation der TiO_2 (110) (1x1)-Oberfläche gegenüber dem Festkörper zeigen eine Auswärtsverschiebung der sechsfach koordinierten Ti-Atomen und eine zum Kristall gerichtete Verschiebung von fünffach koordinierten Ti-Atomen [CHN1997], [RVK1994].

Reduzierte TiO_2 (110)-Oberfläche

Die Oberfläche von Übergangmetalloxiden wird empfindlich durch eine vorangegangene thermo-chemische Behandlung beeinflusst. Hieraus ergeben sich die vielfältigen Oberflächenstrukturen, welche trotz der unterschiedlichsten Zusammensetzungen stabil sind. Auf Oberflächen, welche starken kovalenten Charakter oder „unterkoordinierte“ Kationen besitzen, treten Rekonstruktionen auf. Die Rekonstruktion auf der Oberfläche ist abhängig vom Reduktionsgrad des Festkörpers [BSP1999]. Auf der TiO_2 (110)-Oberfläche konnte eine (1x2)-Rekonstruktion [AsS2000], [BSP1999], [PHR1998], [SaE1994], [KTB1980], eine (2x1)-Re-

konstruktion [SaE1994], eine (1x3)-Rekonstruktion [BSP1999], [PHR1998], [KTB1980], eine (2x2)-Rekonstruktion [MCT1995] und eine (3x2)-Rekonstruktion [WBR1998] nachgewiesen werden.

Neben Wachstumsstudien auf der (1x1)-Oberfläche wurde in der vorliegenden Arbeit das Schichtwachstum auf der (1x2)-rekonstruierten Oberfläche untersucht, welche im folgenden detailliert beschrieben wird.

Während sich die (1x1)-Rekonstruktion durch das Sauerstoffbrücken-Modell beschreiben lässt, existieren zur Beschreibung der (1x2)-Rekonstruktion zwei Modelle (Bild 3.6). Nach Bennett, Stone, Price und Bowker [BSP1999] hängt auch die Struktur der (1x2)-Oberflächenrekonstruktion von der Stöchiometrie des TiO_2 -Kristalls ab. So kommt es zu einer Terminierung der Oberfläche mit Ti_2O_3 auf stöchiometrischen TiO_2 -Kristallen, bei welchen die Reaktivität der Oberfläche gegenüber Sauerstoff gering ist. Die Ti_2O_3 -Phase lagert sich auf Terrassen mit (1x1)-Rekonstruktion entlang der [001]-Richtung an [OnI1994]. Sauerstoffbrückenreihen verlaufen zwischen den Ti_2O_3 -Reihen [ASS2000]. Die Ausbildung des Oxids Ti_2O_3 erfolgt durch den Transport von interstitiellen Ti^{n+} -Ionen zur Oberfläche, welche in den zusätzlichen Strukturen oxidiert werden [OnI1996], [OnI1994].

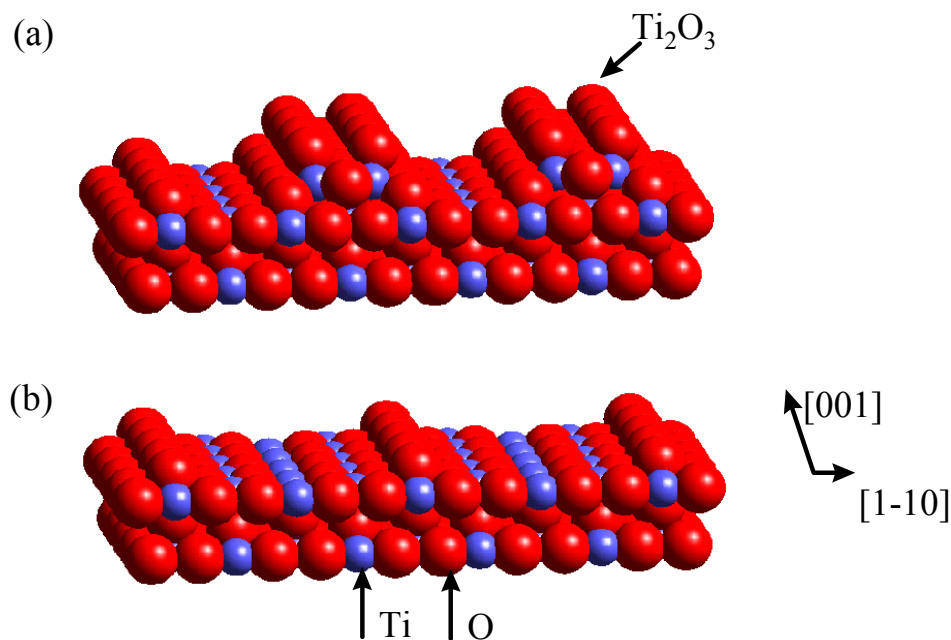


Bild 3.6 Die (1x2)-Rekonstruktion der TiO_2 (110)-Oberfläche hängt von der vorangegangenen Präparation ab und lässt sich durch die Bildung von Ti_2O_3 -Reihen (a) bzw. das Fehlen jeder zweiten Sauerstoffbrückenreihe (b) erklären.

Møller und Wu [MøW1989] beschrieben erstmals die (1x2)-Struktur, welche sich auf (110)-Oberflächen von stark reduzierten Substraten (TiO_{2-x} , $x \approx 10^{-3}$) ausbildet. Die Rekonstruktion entsteht hierbei durch ein Fehlen jeder zweiten Sauerstoffbrückenreihe der (1x1)-Rekonstruktion. Diese Reihen werden durch Querverbindungen im Abstand von einigen nm zwischen den Reihen stabilisiert [SaE1994], [SzE1995], [MCT1995]. Es wird angenommen, daß diese Querverbindung von einem Ti-Ion stammt, welches sich auf einem Sauerstoffbrückenatom anlagert. Dieses Ti-Ion wird wiederum von O-Ionen umgeben, wobei beide Spezies Positionen besetzen, die sie auch im Kristallgitter einnehmen [SzE1995].

Pang und Mitautoren [PHR1998] vertreten die Auffassung, daß die (1x2)-Rekonstruktion aus Reihen einer komplett reduzierten Ti_3O_5 -Terminierung des Festkörpers bestehen.

Neben der Rekonstruktion der Oberflächenstruktur kommt es bei reduzierten TiO_2 -Kristallen zur Ausbildung kristallographischer Scherebenen, welche die Oberfläche schneiden. Die Schnittpunkte mit der TiO_2 (110)-Oberfläche ergeben sich aus dem Zusammenhang $[hkl] \times [110]$. Hierbei kann der Einbau einer Scherebenen stabilisierend auf Stufenkanten wirken, da dies die frei Energie der Stufenkante reduziert. Je nach Stöchiometrie variiert der Abstand der einzelnen Scherebenen über die Oberfläche. So läßt sich aus Messungen des Abstandes benachbarter Schnitte von Scherebenen mit der Oberfläche die vorliegende Magnéli-Phase ermitteln.

Für die Familie der (132)-Scherebenen findet man Stufen entlang der $[1\bar{1}2]$ - und $[\bar{1}12]$ -Richtung [BPS1999]. (121)- oder $(1\bar{2}1)$ -orientierte kristallographische Scherebenen führen zu $[1\bar{1}1]$ bzw. $[\bar{1}13]$ orientierten Stufen auf der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche [RHB1990], [RHB1992]. Von Nörenberg, Tanner, Schierbaum, Fischer und Briggs [NTS1998], [NöB1998] werden zusätzlich Schnitte einer $\{112\}$ -Scherebenenfamilie entlang der $[\bar{1}10]$ -, $[\bar{1}1\bar{1}]$ - und $[\bar{1}11]$ -Richtung beschrieben. Diese Scherebenen lassen sich nicht über die Beziehung (3.6) beschreiben.

3.2.2 Elektronische Struktur

Sechsfach koordinierte Ti-Ionen der (110)-Oberfläche haben eine andere Zustandsdichte als fünffach koordinierte Ti-Ionen. Dies führt zu einer elektrostatischen Verschiebung von Va-

lenzzuständen und Rumpfniveaus. Die elektronische Struktur der Oberfläche ist von deren Präparation abhängig. Für eine defektfreie Oberfläche existieren keine Oberflächenzustände oberhalb der Valenzbandkante [MuS1984]. Wie Berechnungen der Oberflächenbandstruktur zeigen, ist die elektronische Struktur der ideale TiO_2 -Oberfläche ähnlich der des TiO_2 -Kristalls [MuS1984], [MuS1985]. Orbitale der Kationen und Anionen treten als Oberflächenresonanzen der perfekten TiO_2 -Oberfläche auf und überdecken das Valenz- bzw. Leitungsband. Während das Valenzband durch O 2p-Zustände bestimmt ist, werden die unbesetzten Zustände durch Ti 3d-Orbitale dominiert.

Eine Reduktion der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche führt zum Auftreten von zusätzlichen Zuständen in der Bandlücke [PaT1998]. Die überschüssigen Elektronen nehmen Leitungsbandzustände der Ti 3d- Niveaus ein, wobei deren energetische Lage vom Grad der Reduktion abhängt. Bei niedriger Defektkonzentration sind diese Zustände bei 2,3 eV oberhalb der Valenzbandkante zentriert. Mit zunehmender Defektkonzentration verschiebt sich dieses Maximum zur Fermi-Energie, liegt aber immer in der oberen Hälfte der Bandlücke [PaT1998], [MuS1984], [LHG1997], [RKV1994].

3.2.3 Abbildung der TiO_2 (110)-Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop

Die ersten RTM-Bilder von einer TiO_2 (110)-Oberfläche mit atomarer Auflösung stammen aus dem Jahr 1994 von Novak, Garfunkel und Gustafsson [NGG1994], Onishi und Iwasawa [OnI1994] und Sander und Engel [SaE1994]. Bei der Bildinterpretation muß berücksichtigt werden, daß das gemessene Bild die Kontur konstanter Zustandsdichte über der Probe wieder gibt. So haben *first principle* Pseudopotential-Rechnungen gezeigt, daß die Konturen konstanter Ladungsdichte des Leitungsbands weiter ins Vakuum reichen (Bild 3.7), als die oberhalb der (110)-Ebene liegenden Sauerstoffbrückenreihen [DAN1996]. Dies hat zur Folge, daß Ti-Atome, welche sich 1,1 Å weiter von der Tunnelspitze entfernt befinden, als ein Sauerstoffbrückenatom, bei positiver Spannung der Probe in der RTM Topographie als helle Linien oder Spots erscheinen [OnI1994], [DLM1998]. Im Fall der TiO_2 (110)-Oberfläche dominieren elektronische Effekte und nicht die geometrische Struktur den RTM-Bildkontrast.

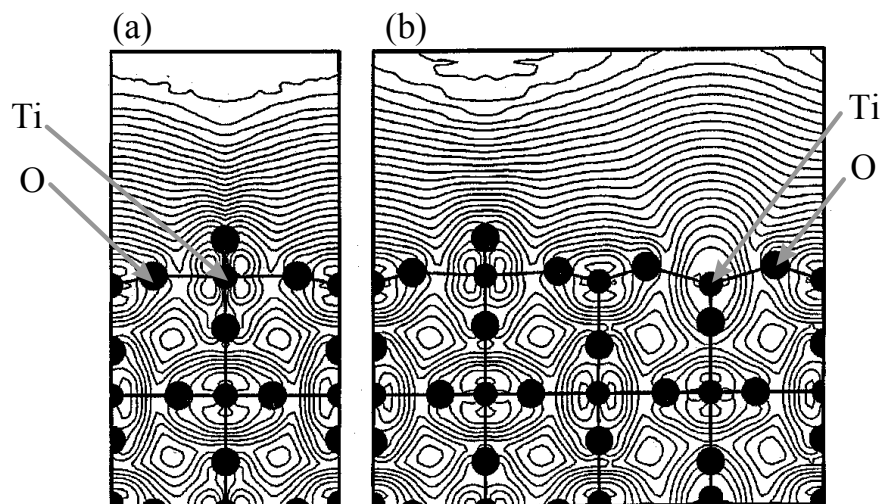


Bild 3.7 In $[001]$ -Richtung projizierte Konturen der berechneten Ladungsdichteverteilung der stöchiometrischen (a) und (1×2) -rekonstruierten (b) TiO_2 (110)-Oberfläche [DAN1996].

3.3 Untersuchungen von Metall/ TiO_2 -Systemen

Für das Verständnis des in dieser Arbeit untersuchten Systems Cr/TiO_2 ist es hilfreich, einen Vergleich zu dem Wachstumsverhalten weiterer Metalle auf der TiO_2 (110)-Oberfläche zu ziehen. Hierdurch lassen sich Tendenzen erkennen, die Vorhersagen des Wachstumsverhaltens von Metallen auf Oxidoberflächen erlauben. So skaliert die Schichtmorphologie und die Stärke der Bindung an der Grenzfläche mit der Sauerstoffaffinität des abgeschiedenen Materials [Cam1997], [DPM1995]. Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, läßt sich mit Hilfe der Sauerstoffaffinität eine Unterteilung in Metalle die ein reaktives und Metalle die kein reaktives Wachstum zeigen, vornehmen.

Bei Metallen mit einer hohen Sauerstoffaffinität erfolgt ein Ladungstransfer, bei welchem Elektronen an das TiO_2 -Substrat abgegeben werden [CBH2000]. Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Al [DaL1993], [LXG1998]; K [HaN1992]; Na [OAE1988]; Ti [RoG1987]; Hf [DPM1995], V [SSG1996], [ZhH1992], [BBW2000], [BWM1999], [GLG1999]; Cr [PDZ1993]; Mn [DiS1995]; Fe [DWW1991], [PaM1993], [MDB1999]; Nb [MWD2000] und Mo [DPB2000]. Zwischen Adsorbatatomen und dem Sauerstoff der Substratoberfläche bilden

sich starke ionische Bindungen aus [CBH2000]. Bei Raumtemperatur präparierte Schichten zeigen eine Reduktion des Ti^{+4} -Kation und eine Störung der Struktur der Oberfläche. An der Grenzfläche bildet sich eine Oxidschicht des Adsorbates, die auf einer reduzierten TiO_2 -Oberfläche aufwächst. Mit zunehmender Schichtdicke findet ein Wachstum dreidimensionaler, metallischer Insel im dieser oxidierten Schicht statt. Im Fall von Cr und V führt Heizen des präparierten Schichtsystems zu einer Diffusion der Schichtatome in das Substrat.

Metalle mit geringer Sauerstoffaffinität zeigen keine nachweisbare Änderung der Austrittsarbeit oder einen Ladungstransfer an der Grenzfläche im Anfangsstadium des Schichtwachstums. Bisher liegen hierfür Untersuchungen zu den Metallen Rh [EHM1992]; Ni [KTB1980]; Pd [EHL1996], [JKK2000], [BrP1999], [LCV1998], [XLZ1997]; Pt [PSM1995], [SWF1993], [DHD2000]; Cu [WWC1997], [MøK1993], [MøW1989], [CBH2000]; Au [ZPM1997], [LCV1998] und Ag [LCL2000], [LCV1998] vor. Schon bei Abscheidung geringer Mengen des Metalls findet eine Formation dreidimensionaler Inseln statt. Die Inselhöhe steigt mit zunehmender Abscheidetemperatur. Nachträgliches Heizen führt zu einer Abnahme der Inselhöhe und der Ausbildung der dreidimensionalen Gleichgewichtsform. Im Fall von Ni, Rh, Pt, Pd oder Ir kann es zu einer Bedeckung der Cluster mit einem TiO_x ($x < 2$) Oxid kommen. Der Begriff für dieses Phänomen ist der heterogenen Katalyse entlehnt und wird nach einem Bericht von Tauster, Fung und Garten [TFG1978] mit *strong metal support interaction* (SMSI) bezeichnet. In dieser Gruppe bildet nur Ni eine Ausnahme, da sich hier eine relativ starke Metall-Sauerstoffbindung ausbildet.

3.4 Das Modellsystem Cr/TiO₂

3.4.1 Untersuchungen an dem System Cr/TiO₂

Über das Anfangsstadium des Schichtwachstums von Cr auf der TiO_2 (110)-Oberfläche ist bisher wenig bekannt. Der Wissensstand über das System ist in den Veröffentlichungen der Autoren Diebold, Pan, Zhang und Madey [PMD1993], [PDZ1993], [DPM1995], [PaM1993] festgehalten und wird im Folgenden wiedergegeben.

Wachstumsuntersuchungen mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Ionen (LEIS) zeigen, daß Cr bei Raumtemperatur auf dem stöchiometrischen TiO_2 -Substratkristall zweidimensional aufwächst. Erst ab einer Substratbedeckung von 80 % kommt es zum Beginn von dreidimensionalem Wachstum. Über Photoelektronenspektroskopie an Rumpfständen (XPS) wurde eine Änderung der Oxidationszustände von Ti-Oberflächenatomen und Cr-Atomen der ersten Lage während des Filmwachstums nachgewiesen. Eine Abnahme des Oxidationszustands von ursprünglich Ti^{4+} auf Ti^{2+} konnte anhand von XPS-Spektren des Ti 2p-Zustandes beobachtet werden. Dies ist ein Indiz für eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche. Der Übergang von einem anfänglich zweidimensionalen Wachstum einer oxidierten Cr-Schicht zum dreidimensionalen Wachstum einer metallischen Cr-Schicht, läßt sich durch die Sättigung der Reduktion aller Ti-Atome in der TiO_2 -Oberfläche erklären. Für Cr-Schichten, welche dicker als 10 Å sind, besteht zum TiO_2 -Substrat eine Orientierungsbeziehung gemäß

$$(110) [001] \text{TiO}_2 \parallel (100) [010] \text{Cr} . \quad (3.7)$$

Wie Bild 3.8 schematisch zeigt, führt das Anlassen einer 10 Å dicken Cr-Schicht auf der TiO_2 (110)-Oberfläche bei 500 °C zu einer Clusterbildung von metallischem Cr auf einer oxidierten Cr-Schicht und außerdem zu der Diffusion von Cr-Atomen in das Substrat. Bei Temperaturen von 600 °C liegt die Schicht im vollständig oxidierten Zustand vor.

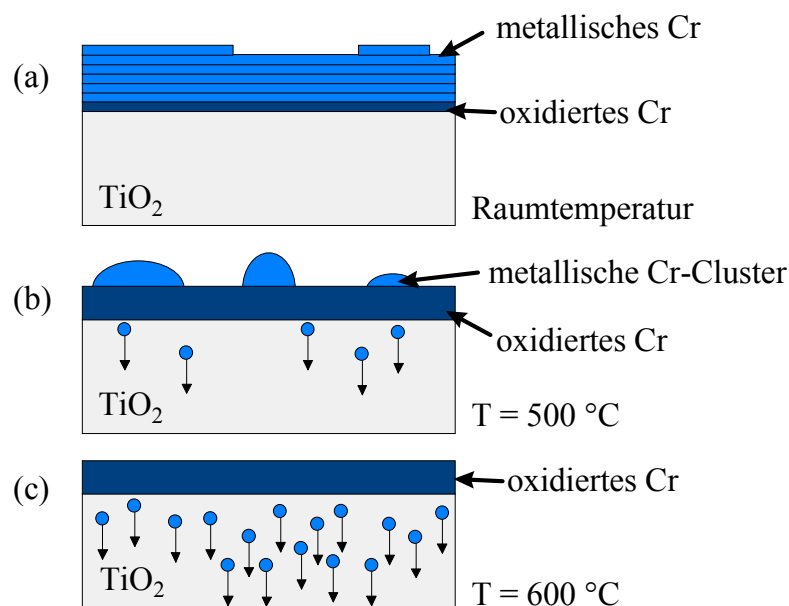


Bild 3.8 Schematische Darstellung der thermischen Stabilität einer 10 Å dicken Cr-Schicht auf einer stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche nach Pan et al. [PDZ1993].

Pan, Diebold, Zhang und Madey [PDZ1993] liefern auch die ersten Erkenntnisse über das Schichtwachstum auf einer durch Ionenbeschuss strukturell stark gestörten TiO_2 (110)-Oberfläche. Auf diesen Oberflächen liegt schon im Anfangsstadium des Filmwachstums dreidimensionales Wachstum vor.

Die Ergebnisse bisheriger Messungen waren von spektroskopischer Natur. Es existierten keine Erkenntnisse aus Untersuchungen mit abbildenden Methoden über Schichtstruktur und Grenzflächenstruktur von auf der TiO_2 (110)-Oberfläche abgeschiedenen Cr-Schichten. Ebenso ist wenig über die chemische Zusammensetzung der Cr/ TiO_2 -Grenzfläche und des grenzflächennahen Bereichs bekannt. Bisher wurde das Schichtwachstum des reaktiven Metalls Cr auf einer definiert eingestellten (1x2)-Rekonstruktion der TiO_2 (110)-Oberfläche noch nicht charakterisiert. Die vorhandenen Studien beziehen sich auf bei Raumtemperatur präparierte Cr/ TiO_2 -Systeme. Der Einfluß einer erhöhten Substrattemperatur bei der Abscheidung auf die Struktur und Zusammensetzung von Schicht und Grenzfläche wurde bislang nicht untersucht. Diesen offenen Fragestellungen soll in der vorliegenden Arbeit nachgegangen werden.

3.4.2 Thermodynamik des Systems Cr/ TiO_2

Bild 3.9 zeigt ein pseudo-binäres Phasendiagramm des Systems TiO_2 - Cr_2O_3 . In Abhängigkeit des Cr-Gehalts im TiO_2 kommt es zur Ausbildung einer Serie von Phasen der Stöchiometrie $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ ($n = 3, 6, 7, 8, 9$) [AnJ1964], [SHK1978]. In dem Konzentrationsbereich oberhalb eines Anteils von 50 Gew. % Cr_2O_3 liegt die sogenannte "E-Phase" mit einer Zusammensetzung von $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ vor. "E-Phase" und Cr_2O_3 existieren in diesem Bereich nebeneinander, zeigen beide aber keine Löslichkeit in TiO_2 [FöL1970]. Die sich ergebenden Strukturen folgen den allgemeinen Prinzipien der von Magnéli [Mag1953] berechneten Serien. Analog den Magnéli-Phasen des Rutil werden sie durch Platten rutiler Struktur aufgebaut. Diese Platten besitzen eine unendliche Ausdehnung in zwei Raumrichtungen und eine endliche charakteristische Breite in der dritten Richtung. Eine Verbindung der Platten erfolgt entlang von Scherebenen, wobei die Verbindung aus MO_6 -Oktaedern besteht, die sich gemeinsame Flächen teilen und somit eine der Korundstruktur ähnlich Anordnung einnehmen.

Kapitel 3 Literaturübersicht

Aufgrund vergleichbarer Ionenradien von Cr^{3+} -Ionen (0,69 Å) und Ti^{4+} -Ionen (0,68 Å) bleibt das TiO_2 -Gitter bei einer Cr-Dotierung weitgehend unbeeinflusst [SBS1997]. So liegt die Löslichkeit von Cr^{3+} in TiO_2 bei 1770 K bei 7,5 mol. % $\text{CrO}_{1,5}$, ohne daß es zum Auftreten von meßbaren Ausscheidungen zweidimensionaler Defekte kommt. Die entstehenden Defekte besitzen die strukturelle Anordnung von Cr_2O_3 , wobei ein Cr-Ionen den Gitterplatz innerhalb eines Sauerstoffoktaeders im Rutil besetzt. Diese Defekte stehen in einer zweidimensionalen Kohärenz mit der Ausgangsstruktur und werden Wadsley-Defekte genannt. Oberhalb einer kritischen Cr-Konzentration ordnen sich die willkürlich verteilten Wadsley-Defekte zu einer langreichweitigen Ordnung von abwechselnden Blöcken der Rutilstruktur mit Scherebenen der Cr_2O_3 -Struktur, den sogenannten Andersson Phasen [FöL1970].

Die Löslichkeit von Cr im Rutil ist in Bild 3.10 aufgetragen [ShB1986a], [ShB1986b]. In Region (i) liegt eine nicht stöchiometrische Phase $(\text{Ti,Cr})\text{O}_{2-x}$ vor, welche lokale Wadsley-Defekte beinhaltet, die kohärent mit dem Rutilgitter und hoch beweglich in diesem sind [BuS1984b]. Der Bereich I wird durch Kationen-Zwischengitteratome dominiert, während im Bereich II Sauerstoffleerstellen die bestimmende Defektart sind. In Region (ii) des Bereichs I jenseits der Cr-Löslichkeitsgrenze kommt es zur Bildung von $\{121\}$ -Scherebenen-Serien für

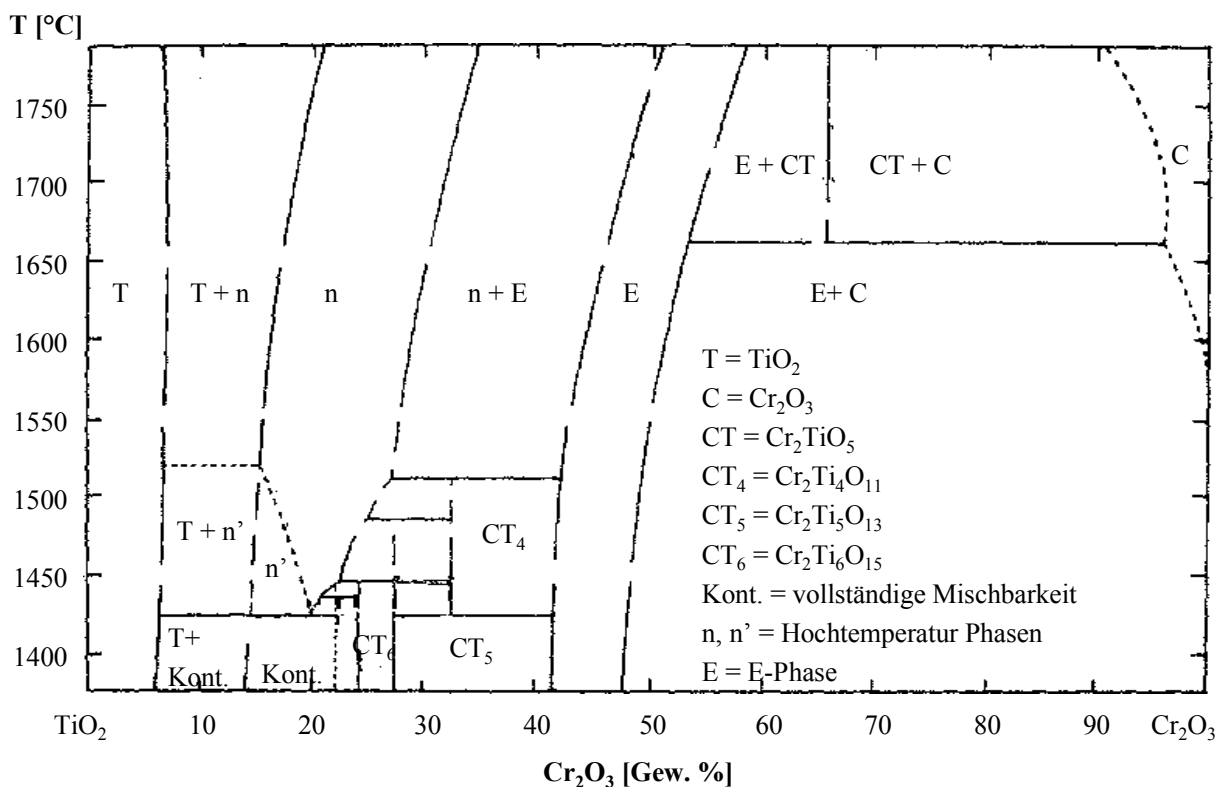


Bild 3.9 Pseudo-binäres Phasendiagramm des Systems $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ [SHK1978]

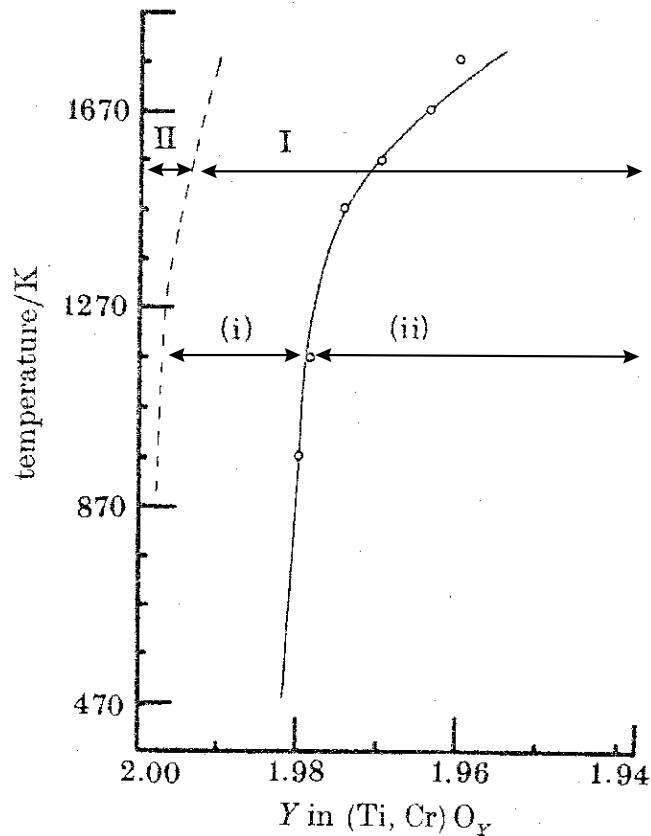


Bild 3.10 Löslichkeit von Cr_2O_3 in rutilem TiO_2 [ShB1986a], [ShB1986b].

eine Stöchiometrie die $\text{Cr}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ ($6 \leq n \leq 8$) entspricht. Andere Zusammensetzungen führen zu einer Ausbildung von $\{253\}$ Scherebenen.

Untersuchungen an diffusionsverschweißtem TiO_2 mit $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, zeigen, daß bei kleinen Cr-Konzentrationen der Interdiffusionskoeffizient proportional zur Cr-Konzentration ist [OKR1972]. Zwischen den Diffusionskoeffizienten senkrecht (D_{\perp}) und parallel (D_{\parallel}) zur Rutil c-Achse besteht eine geringe Anisotropie. So sinkt das D_{\parallel}/D_{\perp} -Verhältnis von 4 bei 990°C mit steigender Temperatur auf 1,75 bei 1520°C ab. O'Keeffe und Ribble [OKR1972] sehen die Ursache dieser Anisotropie in der Diffusion der Kationen über Oktaederplätze entlang der $\langle 00c \rangle$ - und $\frac{1}{2} \langle a0c \rangle$ -Richtung des TiO_2 -Kristalls. Während die Verschiebung entlang der ersten Richtung ausschließlich zu D_{\parallel} beiträgt, trägt die zweite zu D_{\perp} und D_{\parallel} bei. Die Aktivierungsenergie für Cr-Diffusion liegt bei 116 kJ/mol senkrecht zur c-Achse des TiO_2 und bei 86 kJ/mol parallel zu dieser [OKR1972].

In Tabelle 3.1 sind einige ausgewählte Materialparameter des Übergangsmetalloxids TiO_2 und des Metalls Cr aufgelistet.

Tabelle 3.1 Materialparameter von Cr [Bla1998] und TiO₂ [Car2000]

	Cr	TiO₂ (Rutil)
Raumgruppe	Im-3m	P4 ₂ /mnm
Gitterkonstante [Å]	$a = 2,8847$	$a = 4,593$ $c = 2,959$
Kernladungszahlen Z	24	22,8
thermischer Ausdehnungs- koeffizient α [10^{-6} 1/C°]	6,2	$c_{\parallel} : 9,943$ $c_{\perp} : 7,192$
E -Modul [GPa]	279	248-282
Schermodul G [GPa]	115	111
Poisson-Zahl ν	0,245	0,278
Schmelzpunkt [°C]	1850	1855
spezifischer Widerstand [$n\Omega m$]	127	10^{20}

Kapitel 4 Probenpräparation und experimentelle Techniken

4.1 Die Ultrahochvakuum-Apparatur

Die in dieser Arbeit vorgestellten Oberflächenuntersuchungen erfolgten in einer Ultrahochvakuum-Apparatur (Autoprobe VP, Park Scientific Instruments), welche im Bild 4.1 dargestellt ist. Diese Apparatur ermöglicht das Arbeiten bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Pumpsystem besteht aus einer Drehschieberpumpe ($12 \text{ m}^3/\text{h}$), welche das Vorvakuum der Turbomolekularpumpe (330 l/s) liefert, einer Ionegetterpumpe (230 l/s) und einem Titansublimator.

Die UHV-Kammer ist in eine Meß- und Präparationsebene, eine Transferebene und ein Ebene, in welcher sich das Rastertunnelmikroskop (AutoProbe VP, Park Scientific Instruments) befindet, eingeteilt. In der Meß- und Präparationsebene sind ein 4-Gitter-LEED-System (SpectraLEED, Omicron), ein Zylinder-Spiegel-Analysator (PHI Model 10-155, Physical Electronics Industries Inc.) und ein Verdampferofen (EGN4, Oxford Applied Research) angebracht. Die Kalibrierung des Verdampferofens erfolgt über eine Schwingquarzmessung. Hierbei läßt sich der Schwingquarz (STC 200, Sycon Instruments) mit Hilfe einer z-Verschiebung an den Probenort vor dem Verdampferofen in der Präparationsebene positionieren. In der Transferebene befindet sich die Ar^+ -Ionenquelle (PS-IQP 10/63, Leybold-Heraeus GmbH), die Probenparkstation und der Transferarm. Mit dem Transferarm können Proben und Rastertunnelspitzen zwischen der durch ein Plattenventil getrennten Vor- und Hauptkammer ausgetauscht werden.

Über einen Manipulator (HPT125, Vacuum Generators) läßt sich eine Probe in allen drei Raumrichtungen bewegen. Zudem ist die Drehung um die vertikale Achse möglich. Hiermit erfolgt die Positionierung der Probe in den unterschiedlichen Ebenen. Eine Elektronenstoßheizung bietet die Möglichkeit den Substratkristall von der Rückseite bis zu Temperaturen von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu heizen. Zur Temperaturbestimmung wird ein Chromel-Alumel Thermoelement verwendet, welches am Probenhalter angebracht ist. Ein Dosierventil ermöglicht die zur Präparation benötigte Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes.

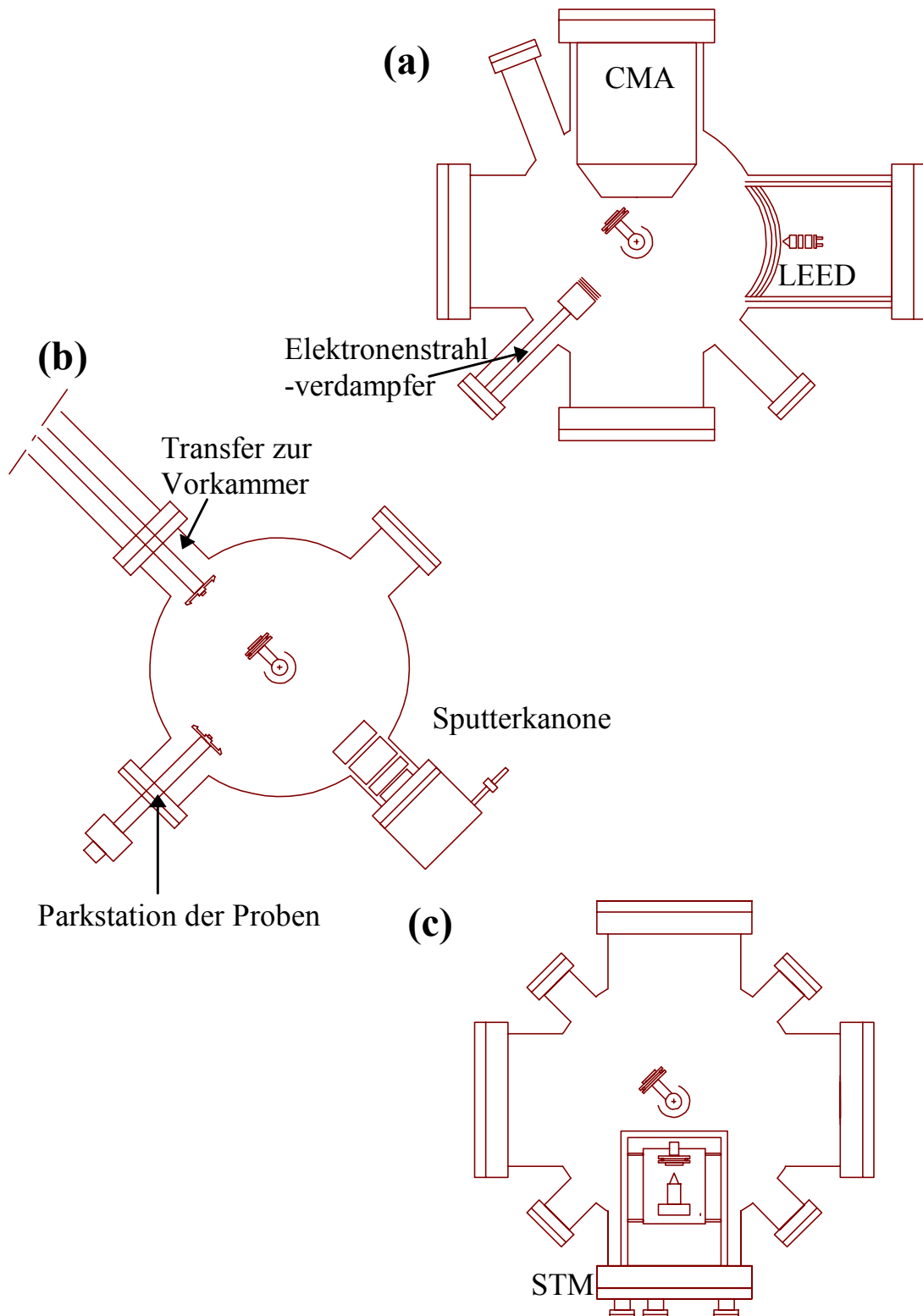


Bild 4.1 Skizze der UHV-Anlage von (a) Meß- und Präparationsebene), (b) der Transferebene und (c) der Ebene, in welcher sich das Rastertunnelmikroskop befindet.

4.2 Probenpräparation

4.2.1 Präparation der TiO₂ (110)-Substratoberfläche

Das Substratmaterial (4,5 x 3 x 1 mm³) wird aus einer mit 0,1 Gew. % Nb dotierten TiO₂-Einkristallbirne (Frank & Schulte GmbH, Essen) gewonnen. Die Nb-Dotierung (Ladungsträgerkonzentration: $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) garantiert die für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen nötige Leitfähigkeit. Zur Analyse des Substratmaterials wurden Röntgenfluoreszenzmesungen und optische Emissionsspektroskopie durch Anregung eines induktiv gekoppelten Plasmas durchgeführt. Diese Untersuchungen erfolgten an der ZWE "Analytische Chemie" des Institutes. Neben der Nb-Dotierung mit (0,1 ± 0,01) Gew. % konnte nur Al als einzige meßbare Verunreinigung mit (0,07 ± 0,01) Gew. % nachgewiesen werden. Die Orientierung der Kristalle erfolgt nach dem Laue Reflexionsverfahren, so daß die Oberflächennormale in [110]-Richtung und die Kanten des TiO₂-Einkristalls in [1 $\bar{1}$ 0]- und [001]-Richtung liegen. Eine Politur mit fortlaufend geringer werdenden Körnung liefert eine spiegelnde TiO₂ (110)-Oberfläche. Die anschließende Reinigung mit Äthanol und Trichlorethylen gewährleistet die Beseitigung von Politurverunreinigungen, für die sich anschließende Präparation unter UHV Bedingungen.

Durch gezielte Präparation läßt sich die Rekonstruktion der TiO₂ (110)-Oberfläche festlegen. Die in das UHV eingeschleusten Proben werden durch ein 10-minütiges Aufheizen auf 700 °C von vorhandenen Verunreinigungen befreit. Die Präparationsprozedur zum Erhalt der (1x1)-Rekonstruktion der Oberfläche entspricht der in der Literatur Angegebenen [PMD1992]. Zum Erreichen der reproduzierbaren, stöchiometrischen Ordnung wird der Kristall mit Argon-Ionen der Energie 1 keV und der Ionenstromdichte 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 5 min. bei Raumtemperatur beschossen. Im nächsten Schritt erfolgt ein 10-minütiger Aufheizvorgang ausgehend von Raumtemperatur auf 400 °C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$ mbar. Nach 10-minütiger Heizdauer wird der TiO₂-Kristall wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Sauerstoffangebot wird nach weiteren 30 min. reduziert. Unmittelbar vor einer Messungen oder vor der Schichtpräparation wird der Kristall kurz auf 400 °C geheizt. Die Einstellung einer (1x2)-Oberflächenstruktur erfolgt analog der für die (1x1)-Rekonstruktion durch Ionenbeschuß. Daran schließt sich ein halbstündiges Heizen bei 700 °C des Substrates bei einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar an.

Nach Abschluß der Präparationsschritte werden Struktur und Stöchiometrie der Oberfläche begutachtet. Die Struktur der Oberfläche wird über die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) bestimmt. Anschließend erfolgt die Überprüfung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche mit AES. So lassen sich vorhandene Verunreinigungen des Kristalls, wie beispielsweise CO aus dem Restgas, nachweisen. Bei Abweichungen der gemessenen Stöchiometrie oder unzureichender Ordnung der TiO_2 (110)-Oberfläche werden die genannten Präparationsschritte so lange wiederholt, bis mittels AES keine Verunreinigungen mehr nachweisbar sind und die entsprechende Oberflächenrekonstruktion im LEED-Bild erscheint.

4.2.2 Präparation der Chromschicht

Die Herstellung der Chromschichten erfolgt durch die Verdampfung aus einem Ofen. Hierbei wird das zu verdampfende Chrom mit einer Reinheit von 99,995 % (JMC (USA), Inc.) aus einem Wolframtiegel durch Elektronenbeschuß verdampft. Die Kalibrierung der Schichtdicke

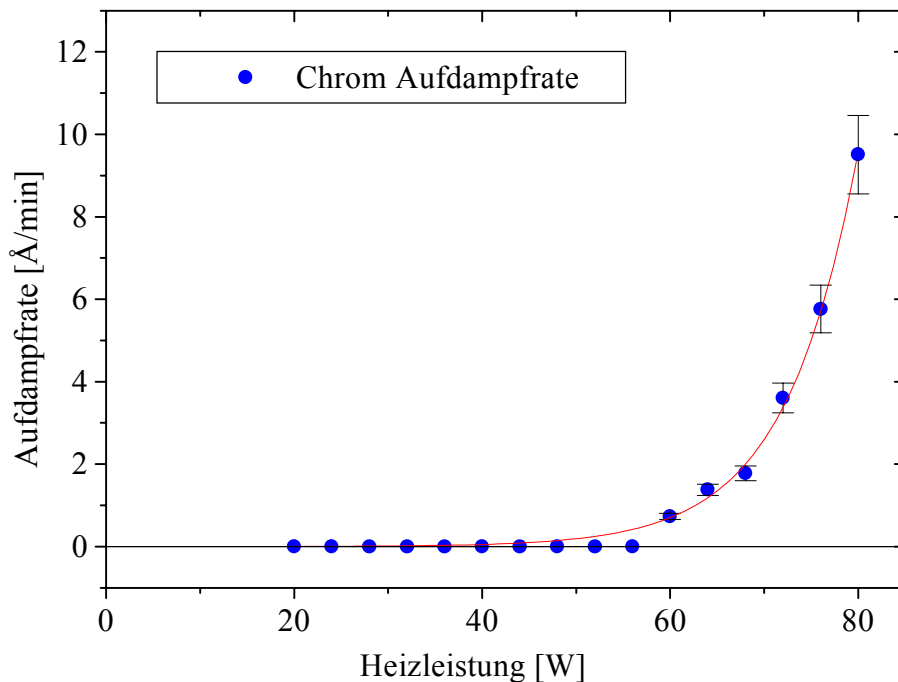


Bild 4.2 Kalibrierung des Verdampferofens für Chrom. Bei einer Heizleistung von 64 W erhält man ein Schichtwachstum von $1,4 \pm 0,1 \text{ Å/min}$.

erfolgt mit einer Schwingquarzwaage. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht läßt sich über die Verdampferleistung regeln. Die Einstellung der gewünschten Heizleistung erfolgt über die Regelung des Emissionsstroms des Wolfram-Filaments, bei einer am Tiegel anliegenden Beschleunigungsspannung von 1,8 kV. Die Heizleistung ergibt sich als Produkt von anliegender Hochspannung und Emissionstrom des Filaments. Die Aufdampftrate besitzt die in Bild 4.2 gezeigte Abhängigkeit von der Heizleistung. Um den Einfluß von Schwankungen bei Hochspannung und Emissionstrom zu minimieren werden die Präparationsparameter im flachen Anstieg der Kurve gewählt. So wird bei einer Heizleistung von 64 W gearbeitet, was einem Schichtwachstum von $1,4 \pm 0,1 \text{ \AA}/\text{min}$. entspricht. Der Restgasdruck während der Schichtpräparation liegt unterhalb von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

4.2.3 Herstellung von TEM-Querschnittsproben

Die Herstellung von elektronentransparenten TEM-Querschnittsproben der Cr/TiO₂-Grenzfläche wird durch die unterschiedlichen mechanischen und chemischen Eigenschaften der beiden Materialien erschwert. Die Präparation erfolgt nach einem von Strecker, Salzberger und Mayer [SSM1993] angegebenen Verfahren, welches sich für Metall/Keramik-Grenzflächen bewährt hat.

Die mit Molekularstrahlepitaxie angefertigten Proben werden entlang der $\langle 001 \rangle$ -Zonenachse des TiO₂ Substrates in zwei gleich große Plättchen geschnitten. Das Verkleben der beschichteten Seiten erfolgt mit Epoxy-Kleberstoff (M-Bond 615). Für TEM-Querschnittsproben, welche einer Wärmebehandlung ausgesetzt werden, wird hierfür ein Hochtemperatur Graphit-Klebstoff (Graphi-Bond 551-R) verwendet. Dieses Sandwich läßt sich nach Schleifen auf eine Dicke von 350 μm in ein Keramikröhrchen mit Epoxid-Kleber (M-Bond AE15), beziehungsweise mit Graphit-Klebstoff, für Proben die eine Wärmebehandlung erfahren, einbetten. Nach Aushärtung des Klebers werden aus dem Zylinder 300 μm dicke Scheiben geschnitten, die mit Schleifplatten auf eine Dicke von 100 μm abgeschliffen und anschließend poliert werden. Mit einem Konkavschleifgerät (Gatan Dimple Grinder, Modell 656) erfolgt beidseitiger Materialabtrag im Zentrum der Probe auf eine Restdicke von 20 μm . Die weitere Dünnung der TEM-Querschnittsprobe bis hin zur Transparenz für Elektronen erfolgt durch beidseitige Proben-

dünnung mit Ar^+ -Ionen unter einem Einfallswinkel von 6° zur Oberfläche (Gatan 691, $U_{\text{HV}} = 3,5 \text{ kV}$, $I_{\text{Ion}} = 10\text{-}16 \mu\text{A}$). Durch Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff ($T_{\text{Probe}} \approx -100 \text{ }^\circ\text{C}$) läßt sich eine vom einfallenden Ionenstrahl hervorgerufene lokale Erwärmung minimieren. In TEM-Untersuchungen konnte jedoch kein Einfluß der Präparationstemperatur während der Ionendünnung auf die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Grenzflächen nachgewiesen werden.

4.3 Rastertunnelmikroskopie

4.3.1 Der Tunneleffekt

Das physikalische Prinzip auf welchem die Funktion des Rastertunnelmikroskops basiert ist der Tunneleffekt. Die Beschreibung dieses quantenmechanischen Phänomens erfolgt anhand des in Bild 4.3 illustrierten eindimensionalen Tunneleffektes. Bei rein klassischer Betrachtungsweise würde ein Elektron, welches mit der Energie E auf die Potentialbarriere V_0 trifft, für den Fall $E < V_0$ reflektiert werden. Ein Übergang vom Bereich A nach C wäre nicht möglich. In der Quantenmechanik wird jedem Teilchen eine Wellenfunktion zugeordnet. So läßt sich ein Elektron innerhalb eines Metalls durch eine periodische Funktion beschreiben, welche ins Vakuum exponentiell abfällt. Nähert man nun einen zweiten Leiter in einem Abstand d , so überlappen sich die Wellenfunktionen beider Materialien und es besteht eine Wahrnehmlich-

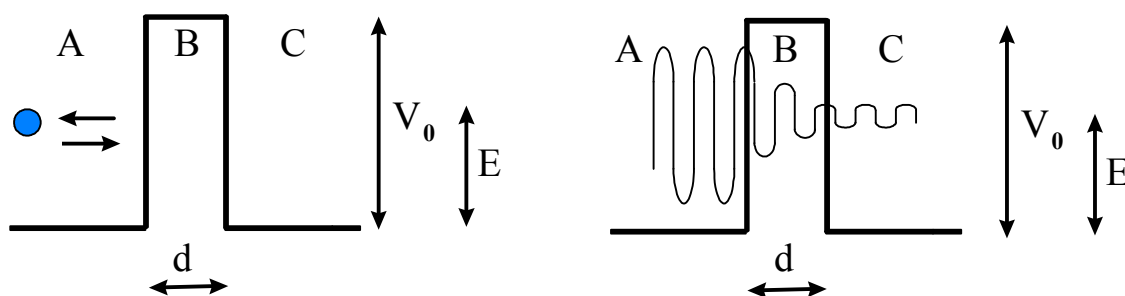


Bild 4.3 Der eindimensionalen Tunneleffekt - Gegenüberstellung von (a) klassischer und (b) quantenmechanischer Betrachtungsweise eines auf eine rechteckige Potentialbarriere auftreffenden Teilchens.

keit für den Übergang durch die Potentialbarriere. Lösen der Schrödinger Gleichung liefert für den Tunnelstrom den Zusammenhang

$$I_T \propto \exp\left\{-4\sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{d}{\hbar}\right\}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist m die Ruhemasse des Elektrons und \hbar beschreibt das Planck'sche Wirkungsquantum. Bezeichnet V_0 das Vakuumpotential, entspricht die Differenz von V_0 und E der Austrittsarbeit. Diese Betrachtungen zeigen, daß erst die Quantenmechanik eine Erklärung des Tunneleffekts liefert. Im Rahmen der klassischen Physik ist dies nicht möglich.

4.3.2 Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer [BiR1982] 1981 wurde 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Das Ausnutzen des Tunneleffekts in Kombination mit dem Einsatz eines piezoelektrisches Positioniersystems eignet sich zur Untersuchung von Oberflächen. Bei diesem Verfahren wird eine scharfe Metallspitze durch Piezoaktuatoren in einem Raster über eine leitende Oberfläche geführt. Liegt der Abstand beider

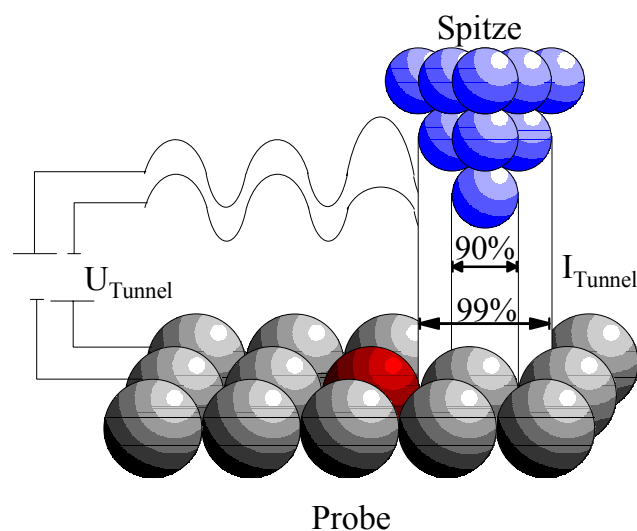


Bild 4.4 Wechselwirkung von Probe und Spitze. Aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit fließen ca. 90 % des Tunnelstroms über das Atom welches, der Probe am nächsten ist. Bei heterogenen Oberflächen kommt es zu einer Faltung von geometrischer und elektronischer Struktur.

Elektroden bei 5 bis 15 Å, so kommt es zum Überlapp ihrer elektronischen Wellenfunktionen. Das Anlegen einer Spannung im Bereich von 0,1 bis 4 V führt zu einem Elektronenfluß aus besetzten Zuständen in der Nähe des Fermi-Niveaus der einen Elektrode in die unbesetzten Zustände der Anderen. Dieser Tunnelstrom liegt in der Größenordnung zwischen 0,1 und 10 nA. Somit kommt es zu einer Faltung der geometrischen und elektronischen Eigenschaften von Spitze und Probe. Das gemessene Bild gibt die Kontur konstanter Zustandsdichte über der Probe wieder, was bei der Bildinterpretation berücksichtigt werden muß. Bild 4.4 gibt dies exemplarisch anhand einer heterogenen Oberfläche wieder. Die elektronische Struktur des Fremdatoms, welche von der der Substratatom abweicht, kann unterschiedliche Tunnelströme in Abhängigkeit Tunnelspannungen liefern. Verantwortlich für die hohe vertikale Auflösung ist die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von einer Abstandsänderung. So führt eine Vergrößerung des Abstandes um 1 Å zu einem Abfall des Tunnelstroms um eine Größenordnung. Dies verdeutlicht, daß annähernd 90 % des Tunnelstroms von dem Atom in der Tunnelspitze stammen, das am dichtesten an der Oberfläche liegt (Bild 4.4).

Das RTM kann in zwei Moden betrieben werden. Im Modus mit konstanter Abtasthöhe wird die Spitze in gleichbleibender Stellung des vertikalen Piezoaktuators über die Probe bewegt und der Tunnelstrom aufgezeichnet. Da die Spitzenposition nicht elektronisch nachgeregelt wird, bietet dies die Möglichkeit einer schnellen Datenerfassung. Jedoch dürfen die Oberflächen hierfür nur eine sehr geringe Reustraughigkeit aufweisen. Beim Modus mit konstantem Tunnelstrom wird der Tunnelstrom über einen elektronischen Regelkreis durch die Abstandsregelung der Spitze konstant gehalten. Dies gestattet auch die Untersuchung rauher Oberflächen.

4.3.3 Das UHV Rastertunnelmikroskop

Die Positioniereinheit des RTM's besteht aus einem piezoelektrischen Röhrenscanner (Bild 4.5). Eine in vier Segmente eingeteilte und an der Außenseite mit je einer Elektrode kontaktierte piezokeramische Röhre gewährleistet die laterale Bewegung der Tunnelspitze. Die Positionierung erfolgt über an diesen Elektroden anliegende Spannungen im Bereich von 0 bis 400 V, welche die piezoelektrischen Elemente zur Dehnung oder Kontraktion bewegen. Im

Inneren der Röhre befindet sich eine Elektrode, die eine Regulierung der vertikale Richtung erlaubt. Der somit zugängliche Rasterbereich erstreckt sich von einigen Å bis zu $2\ \mu\text{m}$.

Zur Kalibrierung der Piezoaktuatoren wird hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) verwendet. Der Vorteil gegenüber anderen Substraten liegt in der unkomplizierten Präparation [SBG1986], [SCT1985], [LaP1990]. Die HOPG Oberfläche wird mit einem Klebestreifen abgezogen. Dies bewirkt das Aufbrechen der senkrecht zur Oberfläche liegenden Bindungen.

Aufgrund des geringen Abstandes zwischen Spitze und Substrat während des Meßbetriebs, ist die RTM-Bildgebung empfindlich gegenüber Vibrationen. Die gesamte UHV-Anlage ist zur Reduzierung mechanischer Schwingungen auf einem pneumatischen Dämpfungssystem (I-100-410, Newport Corporation) gelagert. Das in Bild 4.5 gezeigte Schwingungsdämpfungssystem des RTMs besteht aus einer Federkonstruktion, über welche der RTM-Meßkopf mit der UHV-Kammer verbunden ist sowie einer Wirbelstrombremse. Die Einkopplung von elektronischem Rauschen wird über die Verwendung eines Trenntransformators reduziert.

Die Datenerfassung und Auswertung erfolgt mit der Software ProScan von Park Scientific Instruments.

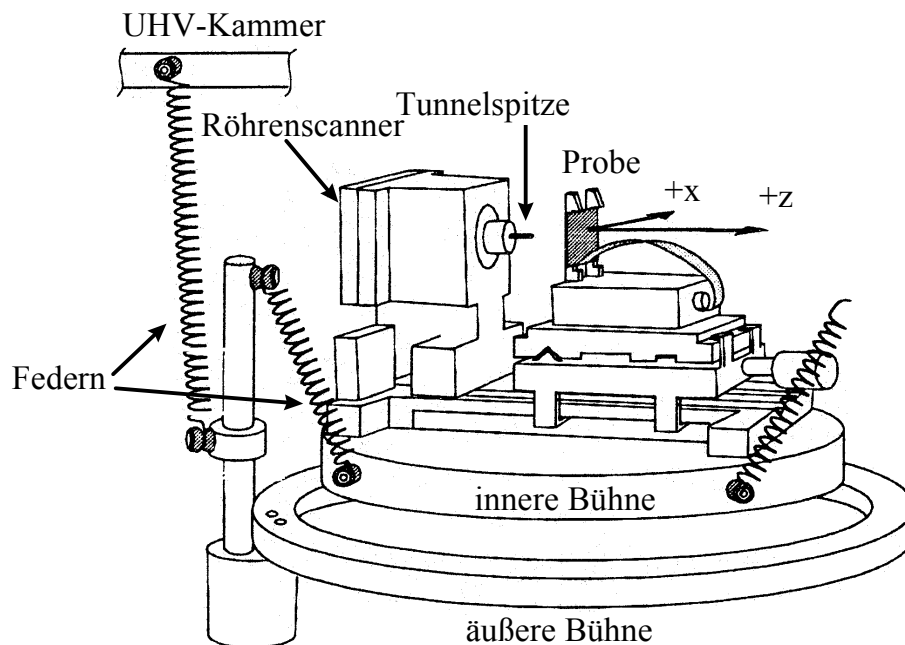


Bild 4.5 Mechanische Erschütterungen der RTM-Positioniereinheit werden über ein Schwingungsdämpfungssystem, besteht aus einer Federkonstruktion und einer Wirbelstrombremse, reduziert [Par1996].

4.3.4 Herstellung von Spitzen für die Rastertunnelmikroskopie

Da das Auflösungsvermögen des RTM direkt mit der Spitzenform zusammenhängt, ist eine sorgfältige Präparation der Tunnelspitzen wichtig. Das Ausgangsmaterial der Spitzen ist polikristalliner Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Dieser wird elektrolytisch in einer Lösung aus 10 mg Kaliumhydroxid (KOH) und 70 ml destilliertem Wasser geätzt. Der Wolframdraht dient als Anode und ein ebenfalls in die KOH-Lösung eintauchendes Edelstahlrohrstück als Kathode. Durch Anlegen einer Spannung von 6 V wird der Ätzvorgang in Gang gesetzt. Der Materialabtrag an der Luft-KOH-Lösungs-Grenzfläche führt zu einer Einschnürung des Wolframdrahtes, welche mit dem Abriß des unteren Drahtendes endet. Das obere Drahtende stellt die fertige Spitze dar, die anschließend mit destilliertem Wasser und Äthanol gesäubert und in die UHV-Kammer eingebaut wird.

4.3.5 Einflußfaktoren auf die RTM-Bildgebung

Die gemessene Kontur einer Oberfläche entspricht der Faltung der Spitzengeometrie mit dem Oberflächenprofil. Dieser Einfluß muß in die Strukturbestimmung aus RTM-Messungen einbezogen werden. Wie dies bei der Auswertung von Clustergrößen zu berücksichtigen ist, soll anhand des Modells in Bild 4.6 demonstriert werden. Passiert die Spitze einen Cluster, so resultiert der Hauptanteil des Tunnelstroms von den Regionen der Spitze und des Clusters, die

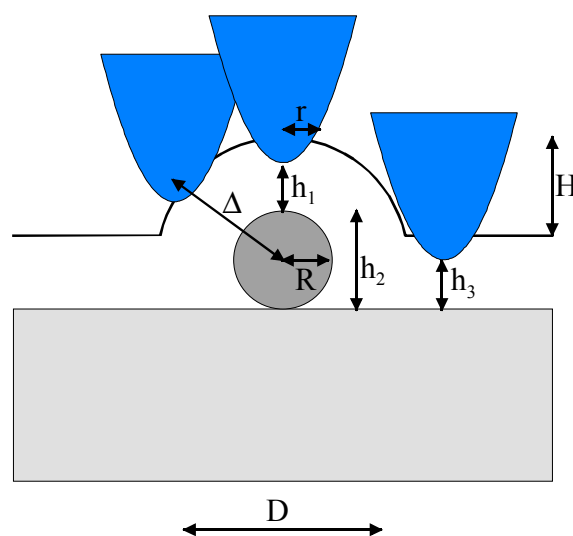


Bild 4.6 RTM-Spitze bewegt sich über einen sphärischen Cluster. Der Tunnelstrom fließt hierbei über die einander nächst gelegenen Elektrodenatome [KIC2000].

sich am nächsten liegen. Unter den Annahmen, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit in das Substrat eine exponentielle Funktion des Abstandes und für Abstände die größer als h_3 vernachlässigbar ist, ergibt sich die gemessene Breite des Clusters bei einer Höhe H zu [KIC2000]

$$D = \sqrt{(4\Delta - H) \cdot H} . \quad (4.2)$$

Der Faktor Δ gibt den Abstand der Zentren der Krümmungsradien von Spitze r und Cluster R wieder ($\Delta = r + R + h_1$). H ist über die in der Zeichnung eingezeichneten Abstände mit $H = h_1 + h_2 - h_3$ definiert und entspricht im Fall $h_1 = h_3$ der Partikelhöhe h_2 . Hieraus läßt sich ersehen, daß eine stumpfe Spitze ($r \gg R$) das Auflösungsvermögen herabsetzt, bzw. zu einer unrealistischen Darstellung von Objekten führt.

Das Auflösungsvermögen des RTM wird neben mechanischen Schwingungen, elektronischem Rauschen und dem Zustand der Spitze durch die Leitfähigkeit der Probe bestimmt. Bei Übergangsmetalloxid-Substraten bildet sich im Bereich unterhalb der Tunnelspitze eine Raumladungszone aus (Bild 4.7). Das Volumen dieser Raumladungszone beeinflusst die lokale elektronische Struktur und reduziert das Auflösungsvermögen des RTM. Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie müssen durch die Raumladungszone und das Vakuum tunneln. Der Radius d der Raumladungszone unter der Spitze läßt sich bei Vernachlässigung der Minoritätsträger über die Lösung der Poisson-Gleichung für einen Metall/Halbleiter-Kontakt in erster Näherung zu

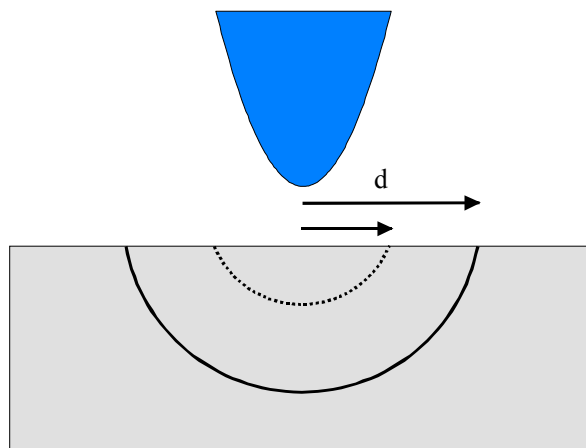


Bild 4.7 Bei Übergangsmetalloxiden kann es aufgrund der geringen Leitfähigkeit zur Ausbildung einer Raumladungszone kommen. Das Volumen dieser Raumladungszone ist hierbei abhängig von der angelegten Spannung [Bon1998].

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon kT}{q^2 N}} \quad (4.3)$$

berechnen [Bon1998a]. Die entscheidenden Materialparameter sind die Dielektrizitätskonstante ϵ und die Ladungsträgerdichte N . k bezeichnet die Boltzmannkonstante, q die Elementarladung eines Elektrons und T die Temperatur.

Steigt die Ladungsträgerkonzentration im Substrat, so verringert sich die Größe der Raumladungszone, wodurch sich das Auflösungsvermögen verbessert [Bon1998]. Der Durchmesser der Raumladungszone ist proportional zu der Beweglichkeit der Ladungsträger.

4.3.6 Rastertunnelspektroskopie

Mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie (RTS) lassen sich orts- und energieaufgelöste Informationen über die Oberflächenzustandsdichte ermitteln [KPV1998]. Somit ist es möglich unterschiedliche Elemente lokal auf der Festkörperoberfläche zu identifizieren; Oberflächenzuständen und Resonanzen, welche aus der gebrochenen Translationssymmetrie resultieren zu analysieren oder die lokale elektronische Struktur einer Überstruktur, welche von interatomaren Abständen abhängig ist, zu charakterisieren.

Im Experiment wird der Tunnelstrom I als Funktion der Spannung V bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Probe gemessen. Der registrierte Tunnelstrom ist eine Faltung der Zustandsdichten von Probe und Tunnelspitze. Unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte der Spitze gilt für den Tunnelstrom die Beziehung

$$I \propto \int_0^{eV} \rho(E) T(E, eV) dE . \quad (4.4)$$

Hierbei ist $T(E, eV) = \exp(-2\kappa d)$ die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons für einen Übergang von der einen Elektrode zu der anderen. Die Größe $\kappa = \kappa(E, eV)$ bezeichnet die Abklingkonstante und d den Abstand zwischen Probe und Spitze. Anhand dieser $I(V)$ -Kennlinie wird über deren Ableitung $dI/dV(V)$ die Zustandsdichte $\rho(E)$ der Probe gemäß

$$\frac{dI}{dV} \propto e\rho(eV)T(eV, eV) + e \int_0^{eV} \rho(E) \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE \quad (4.5)$$

ermittelt. Die exponentielle Spannungsabhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit läßt sich durch eine von Feenstra, Stroscio und Fein [FSF1987] vorgeschlagene Normierung mit der Leitfähigkeit (I/V) eliminieren

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho(eV) + \int_0^{eV} \frac{\rho(E)}{T(eV, eV)} \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE} \quad (4.6)$$

Durch die Quotientenbildung von $T(E, eV)/T(eV, eV)$ hebt sich die exponentielle Abstands- und Spannungsabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit auf. Der erste Term im Zähler der Gleichung (2.3) ist die Zustandsdichte der Probenoberfläche, welche durch den Term im Nenner normiert wird. Der zweite Term im Zähler berücksichtigt die Beeinflussung der Wellenfunktionen durch das elektrische Feld [BiR1986]. Die relative Größenordnungen der einzelnen Terme ist abhängig von der Spannung. Ist die Probe gegenüber der Tunnelspitze positiv geladen, so tragen hauptsächlich Elektronen der Energie $E = eV$ zum Tunnelstrom bei. Die Probenzustandsdichte wird nur geringfügig durch den zweite Term im Nenner der Gleichung überlagert. Bei entgegengesetzter Polarität leisten Elektronen der Energie $E = 0$ den größten Beitrag. Hier dominiert der Untergrundterm die gemessenen Spektren. Dies erschwert die Beobachtung der besetzten Zustandsdichte in der Probe.

4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

4.4.1 Abbildende Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht Strukturuntersuchungen innerer Grenzflächen [Rei1989], [WiC1996]. Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Bild 4.8 schematisch skizziert. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe eines Kondensorsystems parallel gebündelt und trifft auf die Probe, an der er gebeugt wird. In der hinteren Bren-

nebene der Objektivlinse entsteht das Beugungsbild der Probe. Die zur Abbildung verwendete Beugungsordnung wird mit einer Objektivblende in der Objektivbrennebene selektiert. Bei der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie (CTEM) wird nur ein Beugungsreflex zur Bilderzeugung ausgewählt. Trifft der Zentralstrahl durch die Blendenöffnung, so spricht man von einer Hellfeldabbildung. Bei der Dunkelfeldabbildung wird ein gebeugter Strahl zur Abbildung genutzt. Bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) werden mehrere Beugungsordnungen durch die Objektivlinse ausgewählt. Diese interferieren miteinander und führen in der Abbildung zu einem Phasenkontrast im Abbe'schen Sinne. Das mit Hilfe der Objektivlinse in der Bildebene erzeugte Bild wird mit einer Zwischenlinse weiter vergrößert und kann mit einem geeigneten Elektronendetektor beobachtet werden (Bild 4.8 b). Die Abbildung der Brennebene über die Zwischenlinse liefert ein Beugungsbild auf dem Beobachtungsschirm (Bild 4.8 a). Über in der Bildebene angebrachte Blenden läßt sich Feinbereichsbeugung (SAD) an definierten Probenstellen durchführen.

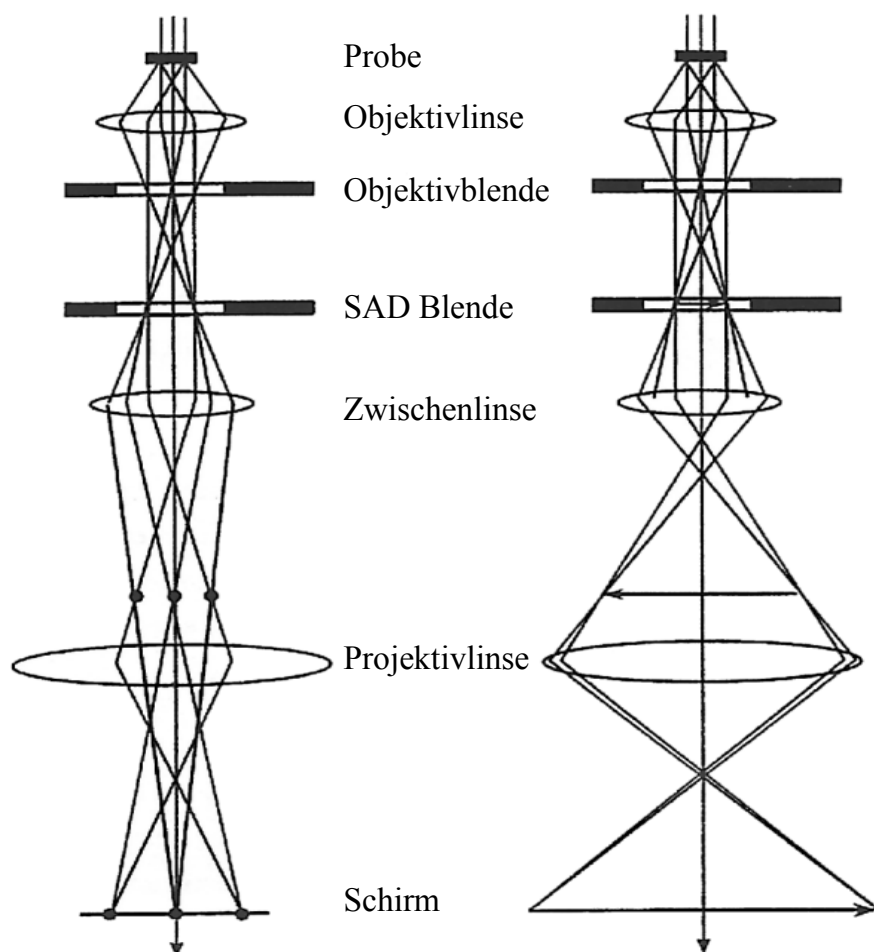


Bild 4.8 Schematische Darstellung des Strahlengangs bei Beugungsbetrieb (a) und bei Hellfeldabbildung (b) im TEM [WiC1996].

Die Qualität der gemäß Kapitel 4.2.3 angefertigten Proben wurde mit konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie überprüft (JEM 2000 FX, JEOL). Zur Untersuchung der Struktur der Cr/TiO₂-Grenzflächen wurde ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (JEM 4000 EX, JEOL) mit einem Punktauflösungsvermögen von 0,175 nm eingesetzt.

4.4.2 Analytische Transmissionselektronenmikroskopie

Die chemische Zusammensetzung der Grenzfläche wurde mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) mit hoher Ortsauflösung (ca. 1 nm) in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (VG HB501 UX, Vacuum Generators) untersucht. Hierbei wird die Energie- und Impulsänderung des anregenden Elektrons bei der Wechselwirkung mit dem Festkörper ausgenutzt um Informationen zu erhalten [Ege1996].

Ein typisches EEL-Spektrum läßt sich in drei Bereiche einteilen (Bild 4.9). Bei $\Delta E = 0$ eV findet sich der zero-loss peak, welcher von ungestreuten bzw. elastisch gestreuten Elektronen (ca. 80%) herrührt. Der Valenzelektronenverlustbereich von $E = 0$ eV bis ca. $E = 50$ eV wird bestimmt durch die inelastische Wechselwirkung der einfallenden Strahlelektronen mit den Valenzelektronen. Die Valenzelektronen werden in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus angeregt. Zusätzlich kommt es in diesem Energieverlustbereich zu kollektiven Eigenschwingungen des Elektronengases. Dies führt zu einer Peakstruktur im Bereich der Plasmonenenergie. Im Energiebereich oberhalb von 50 eV befinden sich elementspezifische Ionisationskanten, welche von Übergängen der Elektronen aus inneren Schalen in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus stammen. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- und Endzustand ist proportional zur Dichte der Endzustände pro Energieintervall und wird allgemein durch Fermis Goldene Regel beschrieben. Aus der Messung der Ionisationskante lassen sich Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte erhalten. Die charakteristischen Modulationen der Ionisationskante werden von der Bindung und der lokalen, atomaren Koordination beeinflusst. Der hierfür empfindliche Bereich der Ionisationskante reicht

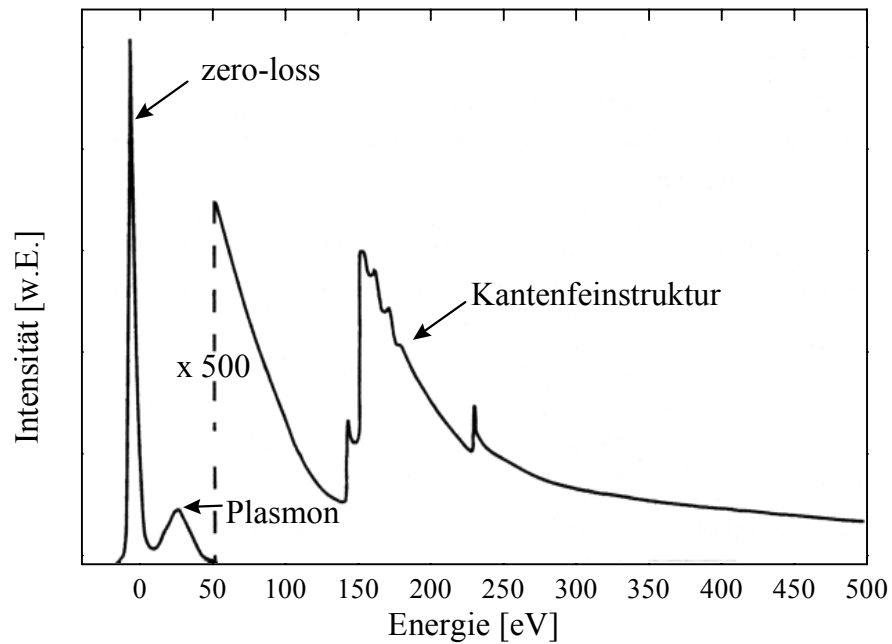


Bild 4.9 Schematische Darstellung eines Elektronenenergieverlustspektrums mit den drei charakteristischen Energieverlustbereichen des zero-loss, des Valenzelektronenverlustbereich und dem Bereich der elementspezifischen Ionisationskanten [Sch1996].

vom Anfang der Kante bis zu ca. 40 eV höheren Energieverlusten und wird als Nahkantenfeinstruktur (ELNES) bezeichnet.

Kapitel 5 Präparation der TiO₂ (110)-Oberfläche

Die Stöchiometrie und Struktur der Oxidoberfläche beeinflusst das Wachstum von Adsorbatschichten. Die Kenntnis des Resultats der Oberflächenpräparation ist Grundvoraussetzung für anschließende Wachstumsstudien. Die nachstehenden Unterkapitel beschäftigen sich mit der Untersuchung von Rekonstruktion und Stöchiometrie der TiO₂ (110)-Oberfläche. Die Rekonstruktion hängt von der vorangegangenen Präparation ab. Die Substratpräparation wurde, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, durchgeführt. Sämtliche RTM-Untersuchungen im Modus des konstanten Tunnelstroms erfolgten bei Raumtemperatur. Die Tunnelspannung U_T wurde zwischen 1,2 und 2,0 V gewählt, wobei eine zufriedenstellende Bildqualität bei einem Tunnelstrom I_T zwischen 0,3 und 1,0 nA erreicht wurde. Die Rasterfrequenz bei den im Folgenden vorgestellten RTM-Bildern betrug 1 Hz.

5.1 Die stöchiometrische TiO₂ (110)-Oberfläche

Mit AES wird die Substratoberfläche während der Präparation auf eventuell vorhandene Verunreinigungen überprüft. In Bild 5.1 sind die Spektren einer TiO₂ (110)-Substratoberfläche, welche eine C-Verunreinigung aufweist und eine saubere Oberfläche einander gegenüber gestellt. C ist eine häufig anzutreffende Verunreinigung, welche aus dem Restgas oder von zur Reinigung verwendeter Lösungsmittel stammen kann (CO, CO₂, Kohlenwasserstoffverbindungen). Sie läßt sich im Spektrum durch die charakteristischen C KLL-Linie bei einer Energie von 272 eV identifizieren. Aufeinander folgende Heiz- und Sputterzyklen liefern eine adsorbatfreie Oberfläche. Der Erfolg der Reinigungsprozedur im UHV läßt sich im Auger-Spektrum dadurch erkennen, daß im gesamten Energiebereich nur die zu erwartenden Ti LMM- und Ti LMV-Linien bei 387 eV bzw. 418 eV und der O LKK-Übergang bei 510 eV auftreten.

Die Strukturbestimmung der Oberfläche vor jeder RTM-Untersuchung erfolgt mit LEED. Eine zufriedenstellende, langreichweitige Ordnung liegt vor, wenn die Beugungsreflexe über einen Bereich der Primärenergie zwischen 20 und 150 eV intensivitätsstark und vor geringem

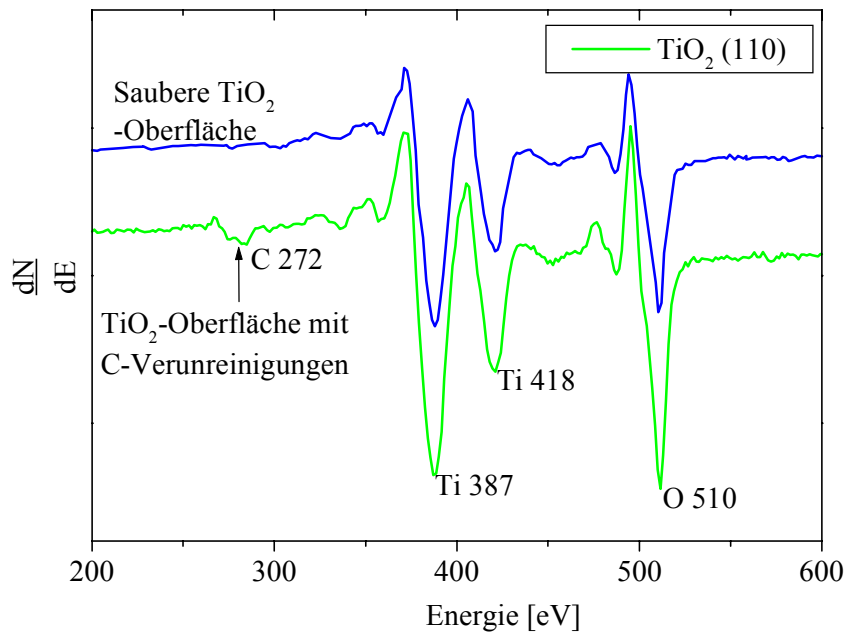


Bild 5.1 Auger-Spektren mit C-Verunreinigung und ohne eine nachweisbare Verunreinigung auf der TiO_2 (110)-Oberfläche.

Untergrund erscheinen. In Bild 5.2 ist ein LEED-Bild einer stöchiometrischen Oberfläche bei einer Primärenergie von 50 eV aufgetragen.

Eine Abbildung einer stöchiometrischen Oberfläche mit dem RTM ist in Bild 5.3 zu sehen. Einzelne Terrassen sind durch Stufen der Höhe $3,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ von einander getrennt. Die Stufenhöhe entspricht exakt dem Ebenenabstand in [110]-Richtung. Die Terrassenbreite der verwendeten Substrate liegt zwischen 100 und 300 \AA und wird durch die Fehlorientierung beim Zuschneiden des Einkristalls festgelegt. Die Stufenkanten verlaufen parallel zu der $[1\bar{1}1]$ - und $[001]$ -Richtung des TiO_2 -Kristalls. Bild 5.4 zeigt eine Aufnahme mit höherer Auflösung.

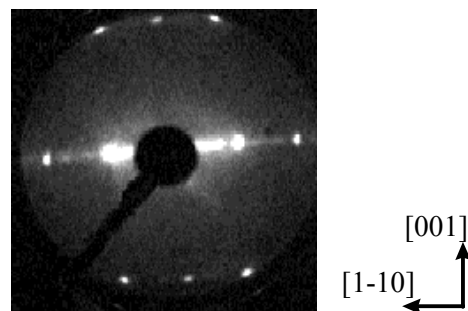


Bild 5.2 LEED-Bild einer stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche bei einer Primärenergie von 50 eV.

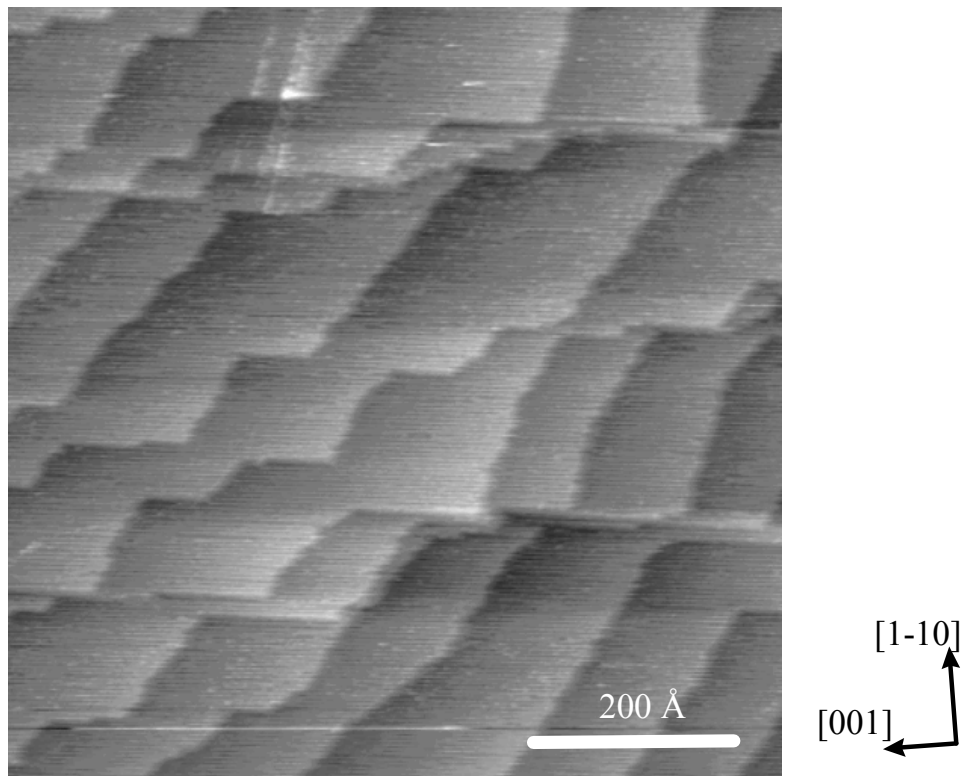


Bild 5.3 RTM-Bild der TiO_2 (110)-(1x1)-Oberfläche.

Es sind Strukturen sichtbar, die entlang der [001]-Richtung verlaufen. Eine Höhenprofilanalyse (Bild 5.5) ergibt, daß diese Strukturen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung einen Abstand von $6,5 \pm 0,2$ Å besitzen. Wie bereits in Kapitel 3.2.3 angemerkt, stellt das RTM-Bild eine Faltung von geometrischer und elektronischer Struktur dar. Im Fall der verwendeten Abbildungsparameter entsprechen die dunklen Reihen den Sauerstoffbrückenreihen. Die hellen Reihen sind den Reihen fünffach koordinierter Ti-Atome in der (110)-Ebene zuzuordnen.



Bild 5.4 RTM-Bild der TiO_2 (110)-(1x1)-Oberfläche. Parallel zur [001] Richtung liegen die Sauerstoffbrückenreihen in einem Abstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung von $6,5 \pm 0,4$ Å.

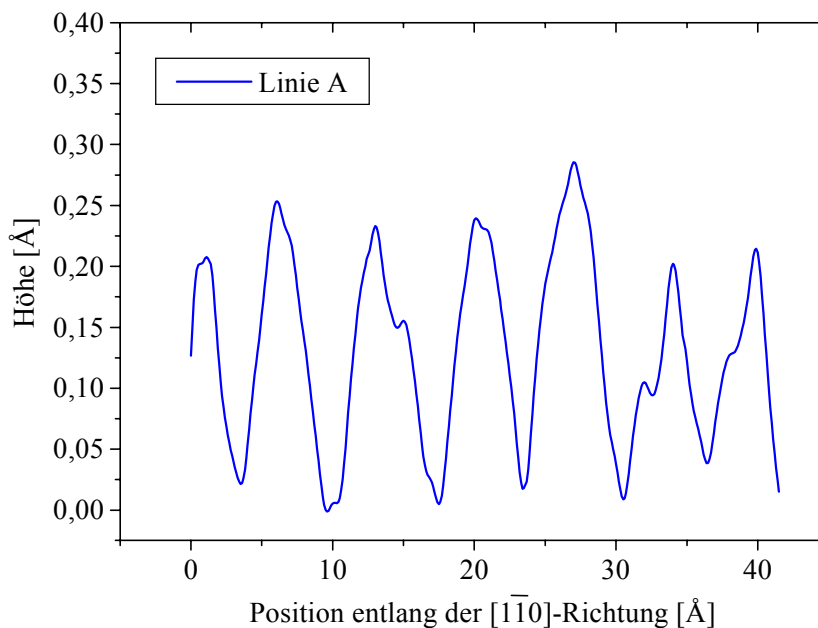


Bild 5.5 Höhenprofil entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Linie A) des Bildes 5.4.

Die elektronische Struktur der Substratoberfläche in der Nähe der Fermi-Energie läßt sich mit Hilfe der RTS untersuchen. Im Experiment erweist es sich als vorteilhaft runde Spitzen einzusetzen. Stumpfe Spitzen repräsentieren eine Mittelung der LDOS über eine Einheitszelle und geben so reproduzierbare und stabilere Spektren wieder. Bild 5.6 zeigt ein typisches I/U-Spektrum einer (1×1) rekonstruierten TiO_2 (110)-Oberfläche. Der Tunnelstrom liegt im Bereich von $-2,16$ bis $1,03$ eV in der Größenordnung des elektronischen Rauschens. Dies beutet, daß weder besetzte noch unbesetzte Zustände in diesem Bereich vorliegen. Der Wert entspricht der Bandlücke von $3,2$ eV, welche man für den TiO_2 -Festkörper erwarten würde.

Aus der Auftragung der normierten differentiellen Leitfähigkeit (Bild 5.7) lassen sich die charakteristischen Energiezustände ermitteln. Deren Berechnung aus den gemessenen Spektren erfolgt nach dem von Strocio und Kaiser [StK1993] vorgeschlagen Verfahren. Der positive Tunnelstrom resultiert von unbesetzten Zuständen der Ti^{+4} -Ionen. Die Merkmale bei $1,3$ eV und $2,4$ eV lassen sich ungefüllten Ti^{+4} -Resonanzen zuordnen und stimmen mit vergleichbaren Untersuchungen von Berkó und Solymosi [BeS1996] überein. Hervorgerufen werden diese Oberflächenresonanzen von den t_{2g} -Niveaus, welche von der Kristallfeldaufspaltung der Ti 3d-Zustände im Festkörper stammen. Im Bereich der besetzten Zustände lassen sich keine reproduzierbaren, charakteristischen Merkmale finden. Die Ursache hierfür liegt in der in Kapitel 4.3.6 diskutierten Problematik, daß bei der Spektroskopie der besetzten Zustandsdichte

der Probe hauptsächlich Elektronen im Bereich des Fermi-Niveaus zum Tunnelstrom beitragen.

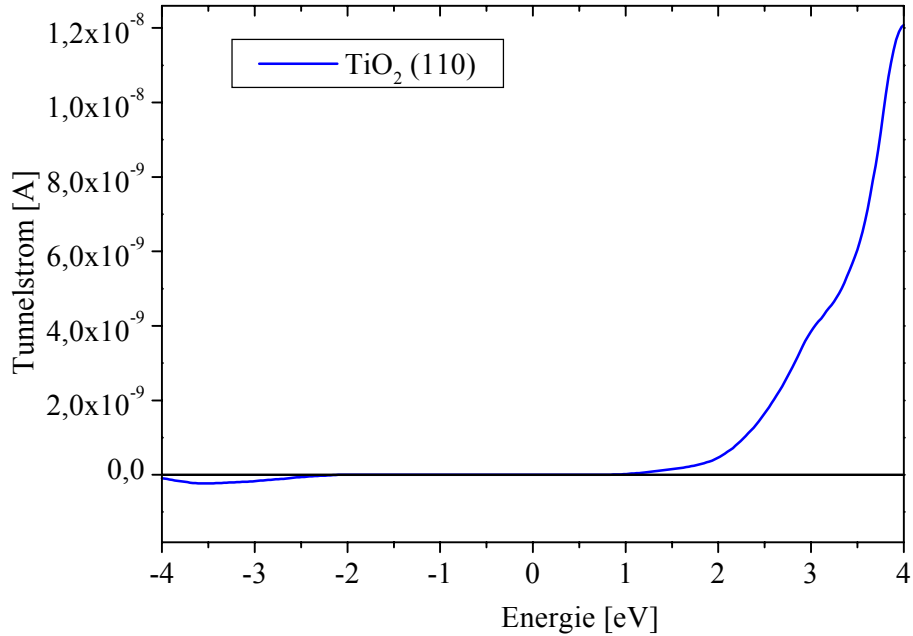


Bild 5.6 I/U -Spektrum einer stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche.

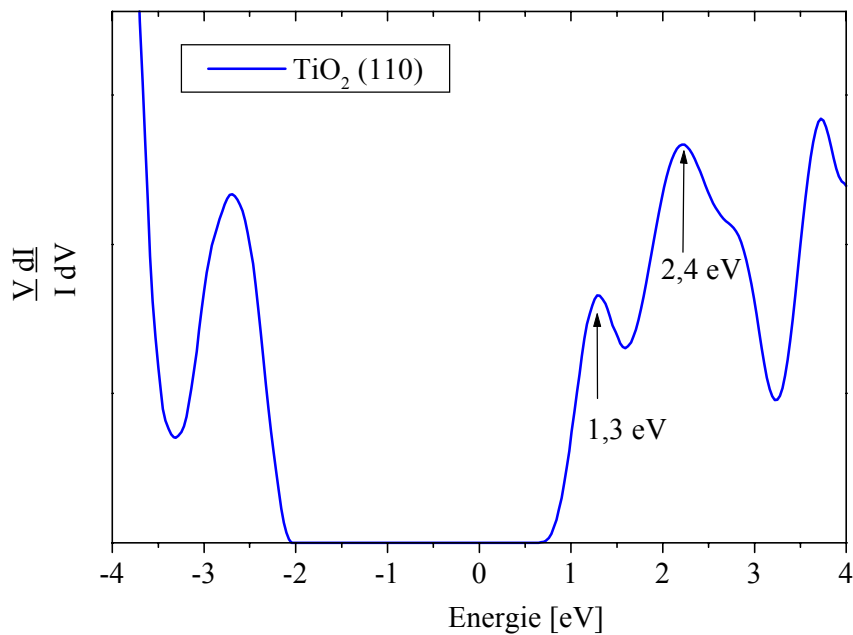


Bild 5.7 Die differentielle Leitfähigkeit gibt die LDOS der TiO_2 (110)-Oberfläche wieder.

5.2 Die reduzierte TiO_2 (110)-Oberfläche

Die Präparation einer (1x2)-Rekonstruktion der TiO_2 (110)-Oberfläche erfolgt nach der unter Kapitel 4.2.1 beschriebenen Vorgangsweise. Wie bei der stöchiometrischen Oberfläche erfolgt die Strukturbestimmung der reduzierten Oberfläche vor jeder RTM-Untersuchung mit LEED. Bild 5.8 zeigt ein LEED-Bild einer (1x2)-Rekonstruktion bei einer Primärenergie von 50 eV. Die deutlichen Beugungsreflexe signalisieren eine geordnete Oberfläche. Zusätzlich zu den Beugungsreflexen einer (1x1)-Oberfläche treten hier Reflexe auf, welche den Abstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung halbieren. Eine Halbierung des Abstandes im reziproken Raum des LEED-Bildes entspricht hierbei der Verdopplung der Periodizität der Oberflächenstruktur in dieser Richtung. Die entstehende Anordnung läßt sich mit den unter Kapitel 3.2.1 besprochenen Modellvorstellungen einer (1x2)-Rekonstruktion erklären.

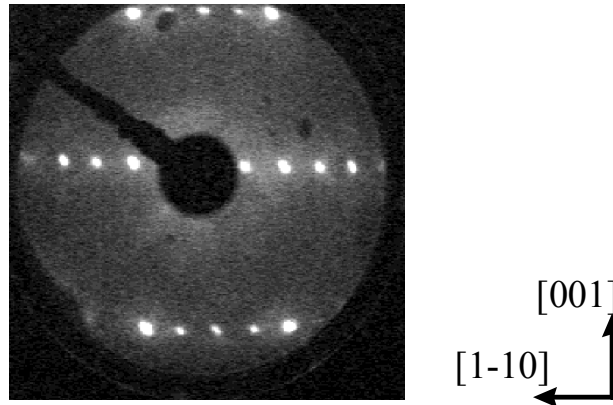


Bild 5.8 LEED-Bild einer (1x2) Rekonstruktion bei einer Primärenergie von 50 eV.

Die zugehörigen RTM-Bilder dieser wohl definierten Oberfläche finden sich in Bild 5.9 und Bild 5.10. Die Stufenhöhe läßt sich ebenfalls zu $3,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$ bestimmen. In Bild 5.10 sind auf der Oberfläche deutlich parallel zueinander verlaufende Reihen zu erkennen. Die in Bild 5.11 aufgetragene Höhenprofilanalyse zeigt, daß die in $[001]$ -Richtung verlaufenden Reihen einen Abstand von $13,6 \text{ \AA}$ in $[1\bar{1}0]$ -Richtung haben. Dies liegt in der Größenordnung des Abstandes, welcher gemäß dem Modell der (1x2)-Rekonstruktion in dieser Richtung zu erwarten ist.

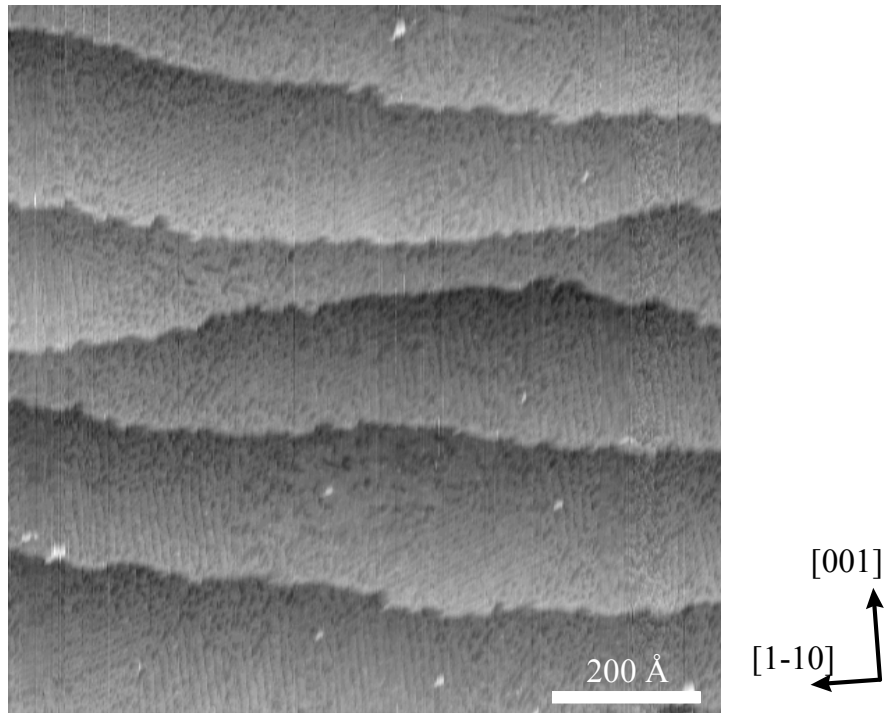


Bild 5.9 RTM-Bild der TiO_2 (110)-(1x2)-Oberfläche zeigt atomar flache und durch Stufen voneinander getrennte Terrassen. (1000 x 1000 Å)

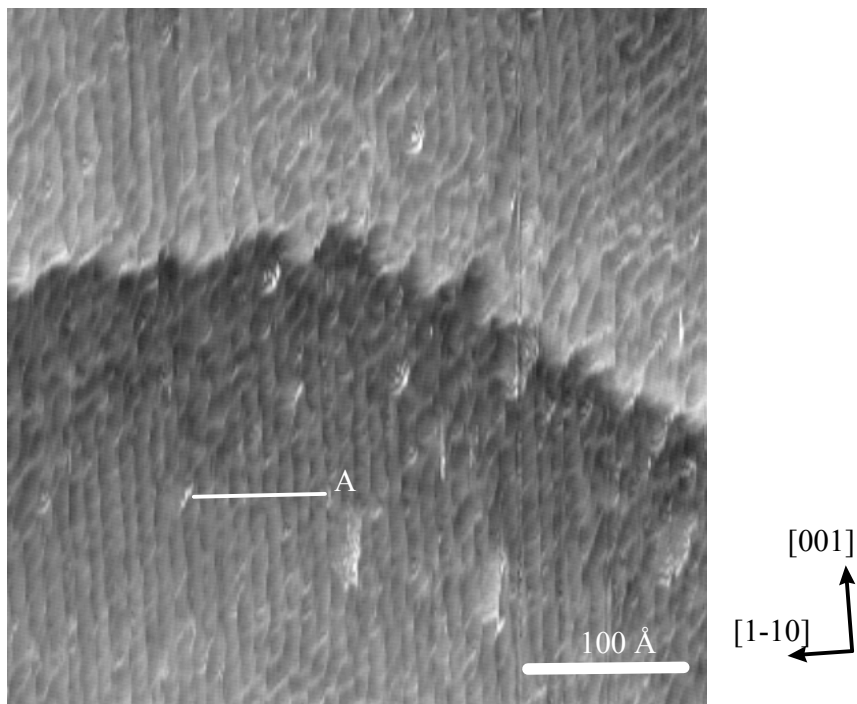


Bild 5.10 RTM-Bild der TiO_2 (110)-(1x2)-Oberfläche. Parallel zur [001] Richtung liegen die Sauerstoffbrückenreihen in einem Abstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung von $13,6 \pm 0,5$ Å.

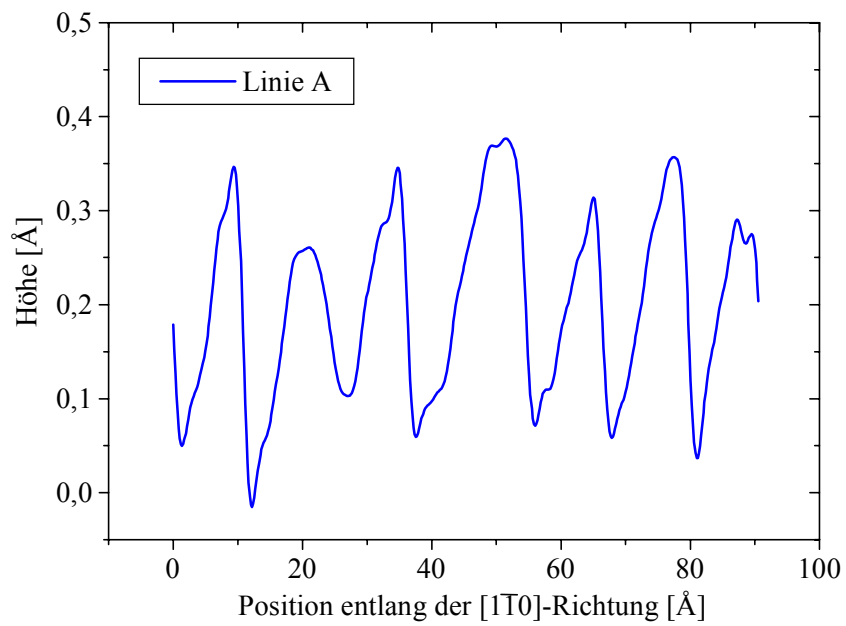


Bild 5.11 Höhenprofil entlang entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Linie A) des Bildes 5.10.

Kapitel 6 Ergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der experimentellen Untersuchungen. Kapitel 6.1 faßt AES-, RTM-, RTS-, HRTEM- und EELS-Studien von bei Raumtemperatur präparierten Cr-Schichten auf der TiO₂ (110)-Oberfläche zusammen. In Kapitel 6.2 sind die Resultate der Messungen des bei einer Temperatur von 417 °C präparierten Cr/TiO₂-Systems aufgeführt. Es wurde sowohl die Struktur der Cr-Schicht, die Struktur der Grenzfläche und die chemische Zusammensetzung der Grenzfläche untersucht. Kapitel 6.3 widmet sich der thermischen Stabilität der bei Raumtemperatur präparierten Cr-Schichten auf dem TiO₂-Substrat. Es werden Studien der Entwicklung von Schichtstruktur und Struktur der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Substrattemperatur vorgestellt.

Soweit im Text nicht gegenteilig darauf hingewiesen wird, erfolgt die Angabe von quantitativen Daten über den statistischen Mittelwert. Der Fehler ergibt sich durch die Standardabweichung. Über das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz werden die Einzelfehler in dem Gesamtfehler einer Messung berücksichtigt.

Bei der Angabe der Schichtdicke in Monolagen (ML) wird angenommen, daß eine ML der Cr-Packungsdichte von $1,2 \cdot 10^{15}$ Cr-Atome/cm² entspricht. Dies ist gleich der Flächendichte von Cr-Atomen in der krz (100)-Ebene des Cr. Unter der Annahme, daß in jeder Einheitszelle der TiO₂ (110)-Oberfläche ein Cr-Atom sitzt, ergibt sich die zugehörige Packungsdichte von $5,2 \cdot 10^{14}$ Cr-Atome/cm². In diesem Fall wird die Schichtdicke der Cr-Bedeckung unterschätzt. Es wird zudem von einem Kondensationskoeffizient von 1 ausgegangen, d.h. jedes auf die Substratoberfläche auftreffende Atom bleibt auf dieser liegen.

Bei den in diesem Kapitel aufgeführten RTM-Bildern handelt es sich um die gemessenen Aufnahmen ohne eine zusätzliche Bildbearbeitung. Durch aufeinanderfolgendes Abbilden desselben Probenbereiches ohne Veränderung der Schichtstruktur konnte nachgewiesen werden, daß Positionen und Größen der Cr-Inseln durch den Rasterprozeß nicht beeinflusst werden.

6.1 Cr-Wachstum bei Raumtemperatur

In diesem Unterkapitel sind die Untersuchungen zum Schichtwachstum des Cr auf der TiO₂ (110)-Oberfläche zusammengestellt. Die Substratpräparation erfolgte nach den unter Kapitel 4.2.1 beschriebenen Präparationsschritten. Die Stöchiometrie wurde über AES und die Rekonstruktion der Oberfläche mit RTM- und LEED-Untersuchungen vor der Schichtpräparation überprüft. Die Schichtabscheidung erfolgte bei Raumtemperatur ($T = 25\text{ °C}$). Die Abscheiderate lag während der Präparation bei $(1,1 \pm 0,1)\text{ Å/min}$.

6.1.1 Cr-Wachstum auf der TiO₂ (110)-Oberfläche

Ergebnisse der Augerelektronenspektroskopie

Auger-Spektren wurden in Abhängigkeit der deponierten Schichtdicke aufgezeichnet. Hierzu wurde die Schichtpräparation während der Aufzeichnung des Auger-Spektrums unterbrochen. Die Überprüfung der Abscheiderate erfolgte zwischen aufeinander folgenden Messungen über eine Schwingquarzwaage. Eine Schwierigkeit der Auger-Spektroskopie liegt in dem starken Untergrund, welcher sich aus rückgestreuten Sekundärelektronen und Augerelektronen, die inelastische Stöße erfahren haben, zusammensetzt [SoB1975]. Aus diesem Grund wird von dem Signal des Elektronendetektors über *lock-in* Technik die erste Ableitung der Intensität gebildet (dN/dE). Die Aufnahme der differenzierten Intensität erleichtert die Identifizierung der charakteristischen Übergänge.

In Bild 6.1 sind die Auger-Spektren der unbedeckten TiO₂-Oberfläche und einer mit einer 0,5 Å; 1,0 Å; 8,0 Å bzw. 40,0 Å dicken Cr-Schicht bedeckten Oberfläche dargestellt. Während bei einer Schichtdicke von 0,5 Å, 1,0 Å und 8,0 Å in den Spektren Ti-Übergänge bei den Energie 387 eV (= LMM) und 418 eV (= LMV) sowie der O-Übergang bei 510 eV (= LKK) auftreten, lassen sich diese nach Abscheidung von 40,0 Å nicht mehr nachweisen. Die für Cr charakteristischen Übergänge liegen bei den Energien 489 eV (= LMM), 529 eV (= LMV) und 571 eV (= LVV). Mit zunehmender Schichtdicke ändert sich die elektronische Struktur von Substrat und Adsorbat. Diese Änderung beeinflusst das Auger-Amplitudenverhältnis der

beiden Ti-Übergänge, welches charakteristisch für den Oxidationszustand des Ti ist [RSH1980]. Ausgehend von einem Auger-Amplitudenverhältnis von 0,57 für das unbedeckte Substrat sinkt das Ti LMV / Ti LMM-Verhältnis bis zu einer Cr-Schichtdicke von 1 Å auf 0,55.

Die Auger-Amplituden von Substrat und Schicht sind empfindlich gegenüber dem Bedeckungsgrad θ der TiO_2 -Oberfläche. Aus der Auftragung des Intensitätsverhältnisses als Funktion der Schichtdicke können Informationen über den Wachstumsmodus gewonnen werden. Eine quantitative Analyse wird jedoch durch die Überlappung der Cr- und O-Auger-Übergänge erschwert. Aus diesem Grund wird die Auger-Amplitude des Cr LVV-Übergangs ($= I_{Cr}$) in die Auswertung einbezogen. Die Substratintensität I_{Sub} wird aus der Summe der beiden Ti-Übergänge ($I_{Sub} = I_{Ti\ LMV} + I_{Ti\ LMM}$) berechnet. Die Normierung erfolgt über die Intensitäten einer unbedeckten TiO_2 -Oberfläche (I_{Sub}^0) bzw. einer dicken Cr-Schicht (I_{Cr}^0). Das Verhalten der Auger-Intensität in Abhängigkeit von der abgeschiedenen Schichtdicke d zeigt Bild 6.2. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt das Verhältnis ab. Aussagen über das Wachstumsver-

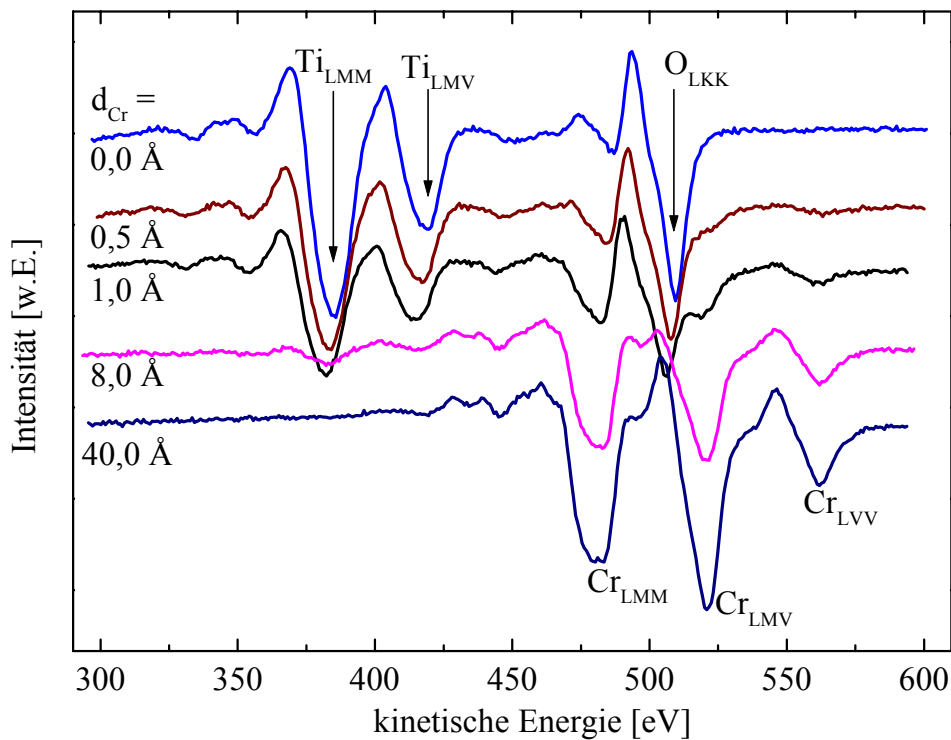


Bild 6.1 Auger-Spektren einer unbedeckten TiO_2 -Oberfläche und einer 0,5 Å; 1,0 Å; 8,0 Å und 40,0 Å dicken Cr-Schicht auf der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche.

halten lassen sich nach Steinrück et al. [SPZ1995] aus der Anpassung der Daten mit der Funktion

$$\frac{\frac{I_{Sub}}{I_{Sub}^0}}{\frac{I_{Cr}}{I_{Cr}^0}} = \frac{1 - \theta + \frac{\theta}{\exp\left(\frac{d}{\lambda_{Sub}}\right)}}{\theta \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Cr}}\right)\right]} \quad (6.1)$$

ableiten. Der einzige freie Parameter in Gleichung 6.1 ist der Bedeckungsgrad θ , der zwischen 0 und 1 variiert werden kann. Die effektive freie Weglänge der Elektronen in der Cr-Schicht (λ_{Cr}) und im Substratmaterial (λ_{Sub}) wird über den von Seah und Dench [SeD1979] angegebenen empirischen Zusammenhang

$$\lambda = \frac{A}{E^2} + B\sqrt{E} \quad (6.2)$$

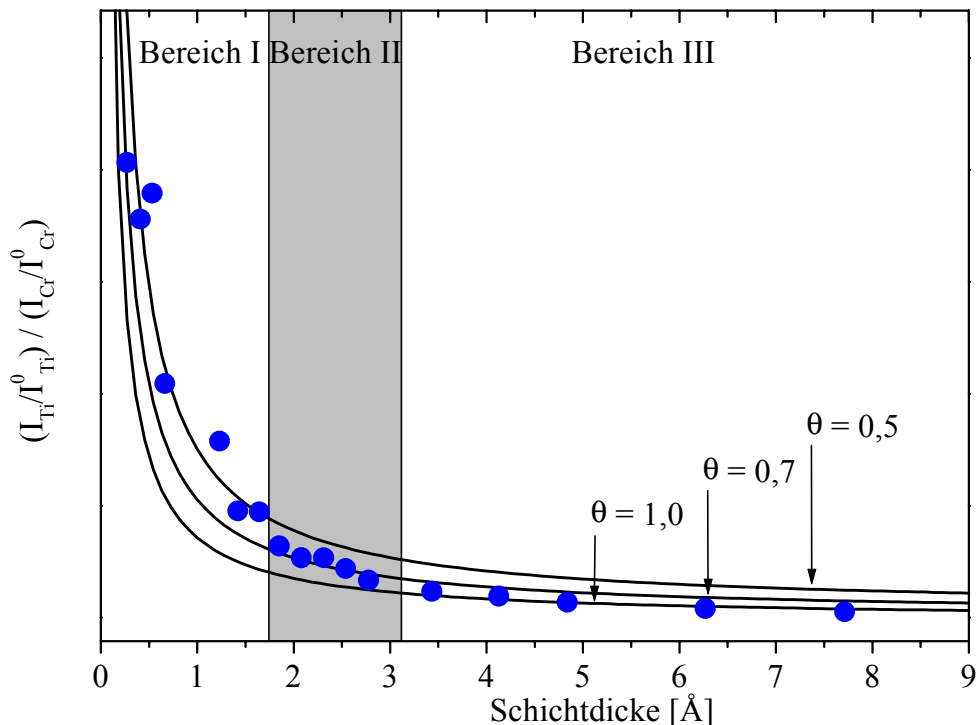


Bild 6.2 Verhältnis des Beitrags der Ti-Augeramplitude zu dem des Cr LVV-Übergangs als Funktion der Schichtdicke. Der theoretische Kurvenverlauf ist für die Bedeckungsgrade $\theta = 0,5$; $0,7$ und 1 eingezeichnet.

bestimmt, wobei die Parameter A und B die Werte 215 bzw. 0,054 haben. Die effektive freie Weglänge ergibt sich zu $\lambda_{Cr} = 13 \text{ \AA}$ ($E_{Cr\text{-}LVV} = 571 \text{ eV}$) und $\lambda_{Sub} = 11 \text{ \AA}$ ($E_{Ti\text{-}LMM} = 418 \text{ eV}$). Für Schichtdicken von 1,8 bis 2,8 \AA (Bereich II) gelingt die beste Anpassung der Funktion 6.1 an die Datenpunkte bei einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,7$. Zusätzlich ist der zu erwartenden Kurvenverlauf des Frank-van der Merwe-Wachstums ($\theta = 1$) und für einen Bedeckungsgrad von $\theta = 0,5$ in dem Graphen in Bild 6.2 aufgetragen. Oberhalb einer Cr-Schichtdicke von 2,8 \AA (Bereich III) nähert sich der Verlauf der Datenpunkte der theoretischen Kurve von $\theta = 1$ an. Im Bereich I zwischen 0,4 und 1,6 \AA streuen die einzelnen Meßpunkte stark. In diesem Bereich läßt sich der Bedeckungsgrad θ anhand Bild 6.2 nicht ermitteln.

Charakterisierung der elektronischen Struktur von Cr-Schichten mit RTS

Die elektronische Struktur von Cr-Schichten auf der TiO_2 (110)-Oberfläche wurde mit RTS untersucht. Das Ergebnis der RTS-Messung an einer 10,0 \AA dicken Cr-Schicht ist in Bild 6.3 dargestellt. Das Spektrum gibt die aus der I/U-Kurve berechnete normierte differentielle Leit-

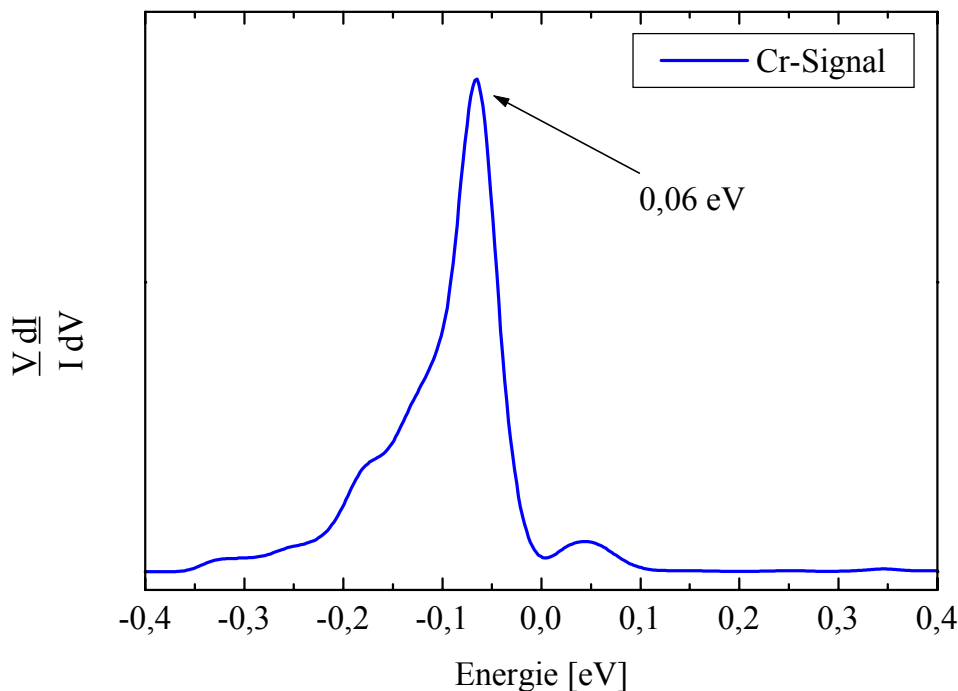


Bild 6.3 Normierte differentielle Leitfähigkeit einer 10 \AA dicken Cr-Schicht auf der TiO_2 (110)-Oberfläche.

fähigkeit wieder. Wie Gleichung 4.6 in Kapitel 4.3.6 zeigt, ist diese proportional zur LDOS. Die normierte differentielle Leitfähigkeit besitzt 0,06 eV unterhalb der Fermi-Energie einen reproduzierbaren, charakteristischen Zustand. In Bild 6.4 ist die LDOS aufgetragen, welche bei einer Schichtdicke von 1,7 Å Cr gemessen wurde. Die normierte differentielle Leitfähigkeit weist bei 0,5 und 1,0 eV reproduzierbare, charakteristische Strukturen auf. Im Bereich von -0,36 bis 0,21 eV befindet sich die Energielücke, in welcher keine Zustände liegen.

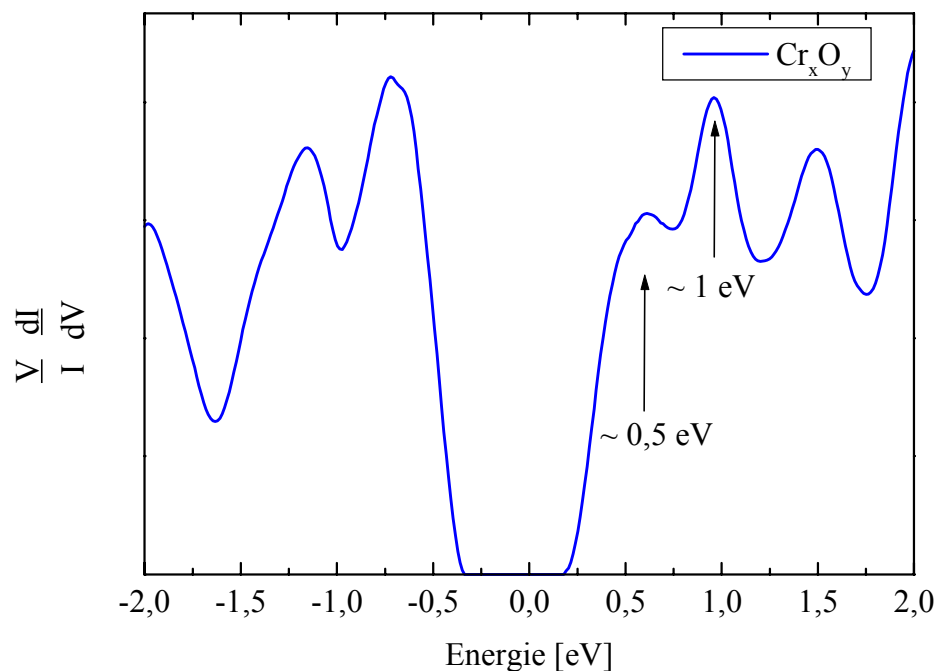


Bild 6.4 Normierte differentielle Leitfähigkeit einer 1,7 Å dicken Cr-Schicht auf der TiO_2 (110)-Oberfläche.

Wachstum von Cr auf der stöchiometrischen TiO_2 -Oberfläche

Zur Charakterisierung der Schichtstruktur von Cr-Schichten unterschiedlicher Dicke auf einem stöchiometrischen Substrat wurden RTM-Untersuchungen im Modus des konstanten Tunnelstroms vorgenommen. Die Aufnahme der RTM-Daten erfolgte bei Raumtemperatur, wobei die Rasterfrequenz zwischen 1 und 2 Hz lag. Die Tunnelspannung wurde im Bereich von $U_T = 0,8$ bis 1,7 V variiert und ein Tunnelstrom zwischen $I_T = 0,2$ und 0,6 nA gewählt.

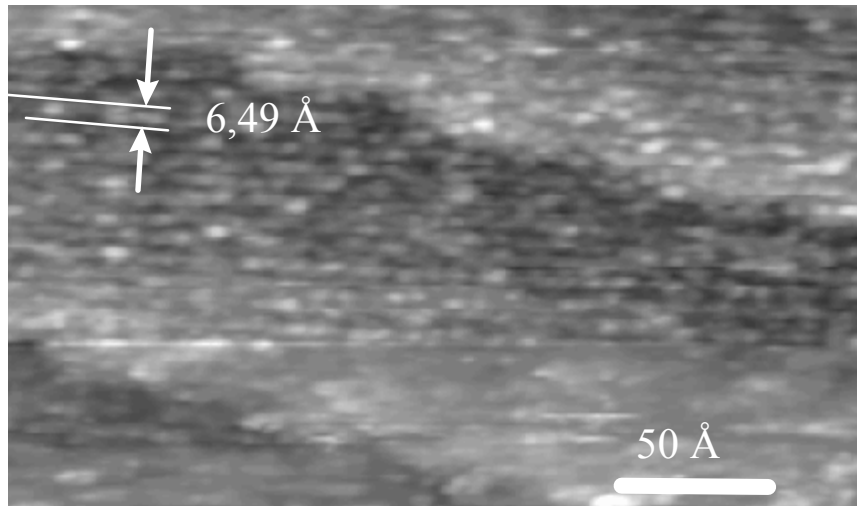


Bild 6.5 RTM-Bild einer 0,3 Å dicken Cr-Schicht auf der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche. Auf den Reihen fünffach koordinierter Ti-Atome (helle Reihen) lagern sich Cr-Atome ab. Die dunklen Reihen entsprechen bei den verwendeten Abbildungsparametern den Sauerstoffbrückenreihen des rutilen TiO_2 .

Bild 6.5 zeigt eine Cr-Schicht mit der nominellen Schichtdicke von 0,3 Å auf der Substratoberfläche. Die Reihenstruktur der Substratoberfläche ist deutlich sichtbar. Im Vergleich zur unbedeckten Oberfläche (Bild 5.4) zeigen sich Störungen durch verbindende Elemente zwischen einzelnen Reihen. Auf den Reihen der fünffach koordinierten Ti-Kationen der (110)-Oberfläche, lagern sich Partikel an. Die laterale Ausdehnung dieser Strukturen liegt mit $(6,7 \pm 0,4)$ Å in der Größenordnung des Abstandes zweier Sauerstoffbrückenreihen. Dies entspricht der Größe, welche für ein einzelnes Cr-Atom oder ein Cr-Dimer zu erwarten ist.

LEED-Untersuchungen des Wachstumsverhaltens zeigen ab Schichtdicken von 0,3 Å eine Störung der langreichweitigen Ordnung durch den Einfluß der Cr Bedeckung. Die Beugungsmaxima im LEED verschwinden für alle Primärenergien vollständig und gehen in einen diffusen Untergrund über. Mit zunehmender Bedeckung kommt es oberhalb von 30 Å zu einem Wiederauftreten von Beugungsmaxima mit einer breiten Intensitätsverteilung (Bild 6.6). Die diffusen Beugungsspotts entsprechen denen der Cr (100)-Oberfläche. Anhand der stark verbreiterten Cr-Beugungsmaxima läßt sich die Orientierungsbeziehung von Schicht und Substrat zu

$$\{\text{TiO}_2: (110), [001]\} \parallel \{\text{Cr}: (100), [010]\} \quad (6.3)$$

ermitteln.

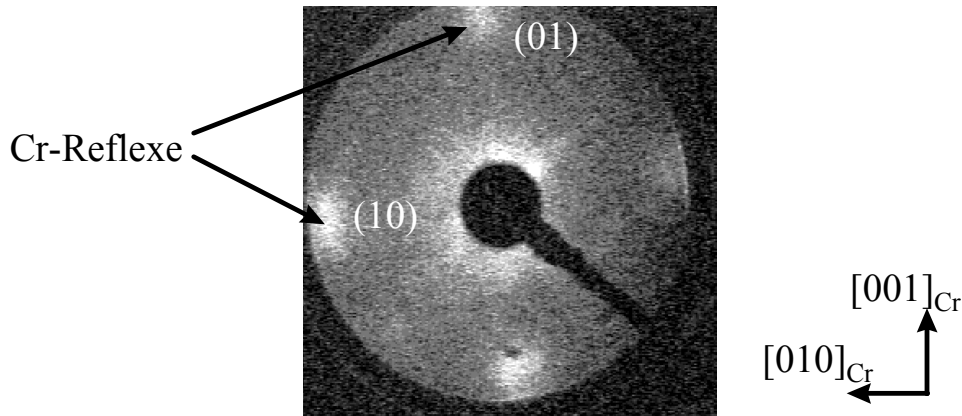


Bild 6.6 Das LEED-Bild einer 30 Å Cr-Schicht. Das Beugungsbild ist diffus ($E_{\text{Primär}} = 40$ eV).

In Bild 6.7 sind die Untersuchungen der Oberflächenstruktur verschiedener Cr-Schichten zwischen 0,5 Å und 10,0 Å Dicke dargestellt. Bei einer Schichtdicke von 0,5 Å Cr ist die TiO₂-Oberfläche gleichmäßig mit stabilen Keimen bedeckt, wobei sich stellenweise die Reihenstruktur der Substratoberfläche erkennen läßt. Ab einer nominellen Schichtdicke von 1,0 Å ist die gesamte Oberfläche gleichmäßig durch Cluster bedeckt. Höhenprofilmessungen bei dieser Schichtdicke liefern eine Clusterhöhe von $(1,7 \pm 0,6)$ Å. Bei der Dicke einer Monolage von 1,44 Å, welche dem Abstand der (100)-Ebenen des krz-Cr entspricht, sind Inseln mit einer Höhe von 1 bis 2 Å als zweidimensional anzusehen. Eine Formation der Cluster findet hierbei durch Anlagerung weiterer Atome an bestehende Keime statt. Es ist keine bevorzugte Keimbildung an Stufen oder Kanten zu erkennen. Inseldurchmesser und Inselfläche variieren im Bereich der Schichtdicke von 1,0 bis 5,0 Å nur geringfügig. Ab einer Schichtdicke von 10,0 Å führt die Koaleszenz der Inseln zu einer Abnahme der Inseldichte und einer Zunahme von Inseldurchmesser und Inselfläche. Die einzelnen Inseln sind entlang der [001]-Richtung des Substrates verlängert. Bei der vorliegenden Auflösung ist bei einzelnen Clustern im RTM-Bild keine Facettierung zu erkennen. Die Cluster zeigen eine ovale Form. Das Verhältnis von Länge entlang der [001]-Richtung zu Breite entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Cluster liegt im dargestellten Schichtdickenbereich bei $1,78 \pm 0,05$. In Bild 6.8 ist die Struktur einer dicken Cr-Schicht ($d_{\text{Cr}} = 30$ Å) zu sehen. Diese setzt sich aus Clustern zusammen, welche einander überlagern.

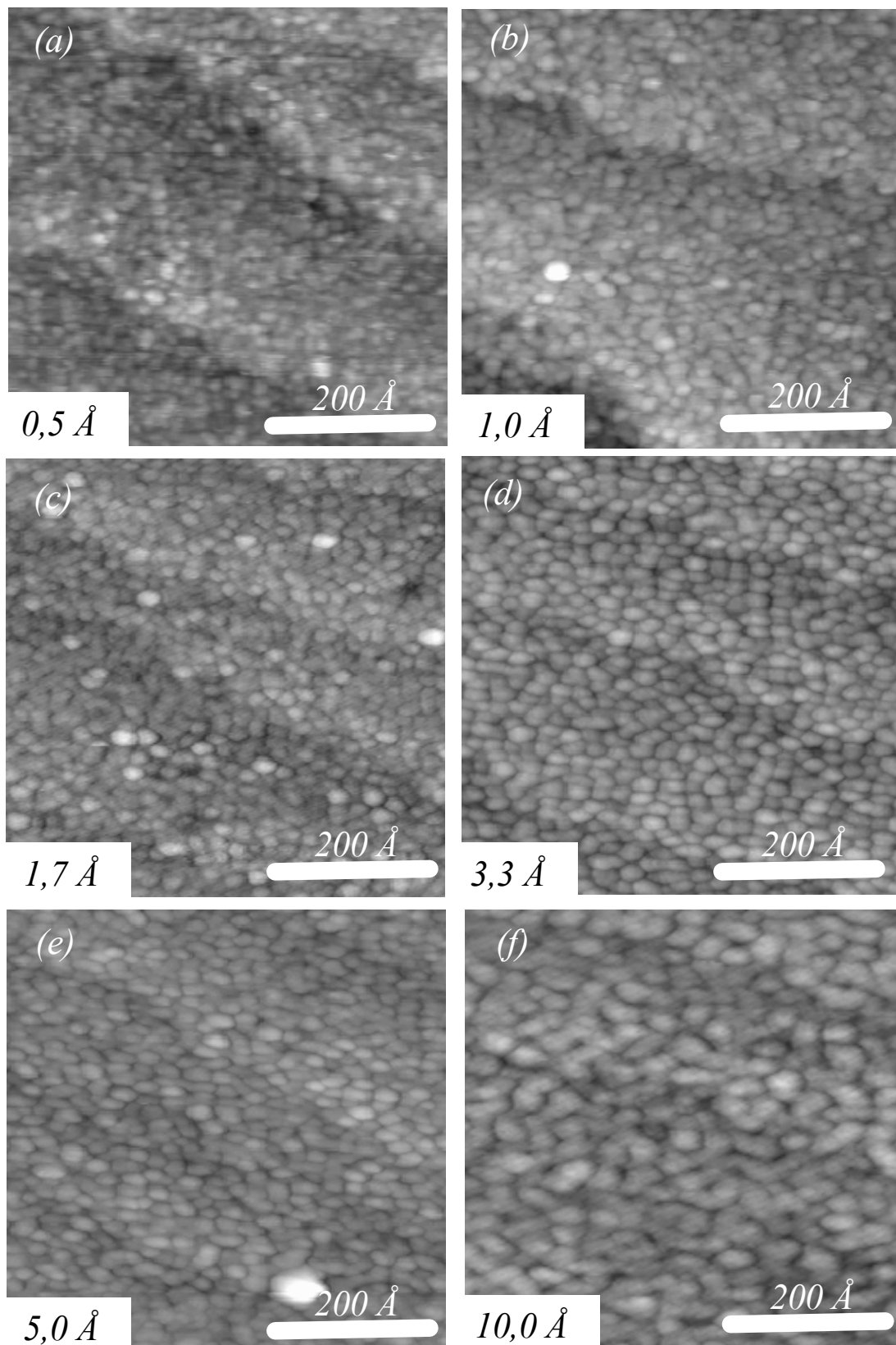


Bild 6.7 RTM-Aufnahmen von Cr-Schichten der Dicke 0,5 Å (a), 1,0 Å (b), 1,7 Å (c), 3,3 Å (d), 5,0 Å (e) und 10,0 Å (f) auf der TiO₂ (110) (1x1)-Oberfläche.

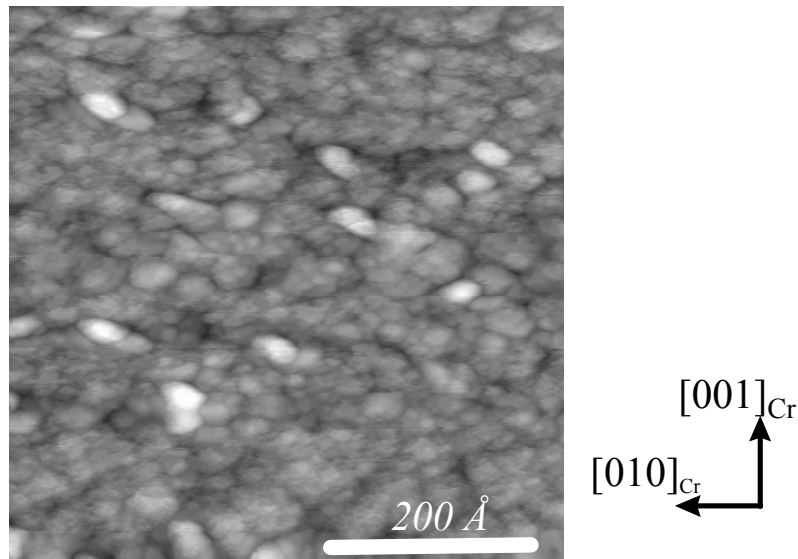


Bild 6.8 RTM-Aufnahme einer 30 Å dicken Cr-Schichten auf der TiO₂ (110)-Oberfläche.

Wachstum von Cr auf der (1x2)-rekonstruierten TiO₂-Oberfläche

Dieser Abschnitt beinhaltet Untersuchungen des Einflusses von Stöchiometrie und Rekonstruktion auf das Schichtwachstum von Cr auf TiO₂ (110)-Oberflächen. Hierzu wurde gemäß den unter Kapitel 4.2.1 beschriebenen Verfahren eine (1x2)-rekonstruierte TiO₂ (110)-Oberfläche präpariert. Analog zu den Wachstumsstudien auf der stöchiometrischen Oberfläche erfolgte eine Charakterisierung der geometrischen Struktur der Cr-Schichten mit unterschiedlichen Dicken mit dem RTM. Die Untersuchungen wurden bei konstantem Tunnelstrom bei Raumtemperatur und einer Rasterfrequenz von 1 bis 2 Hz durchgeführt. Die Abbildung der Oberflächenstruktur mit dem RTM wurde unter den im letzten Abschnitt angegebenen RTM-Parametern vorgenommen.

Die Serie von RTM-Aufnahmen in Bild 6.9 zeigt die Schichtstruktur von verschiedenen dicken Cr-Schichten im Bereich von 0,5 Å bis 10 Å. Während sich bei 0,5 Å diffuse Strukturen auf der Oberfläche formieren, lassen sich bei einer Bedeckung von 1,0 Å einzelne Cluster erkennen. Diese zeigen eine willkürliche Verteilung auf der Substratoberfläche. Eine bevorzugte Anlagerung an Terrassenkanten oder Terrassenstufen wird nicht beobachtet. Die Ermittlung der Clusterhöhe erfolgte anhand von Linienprofilen und ergibt sich zu $(1,9 \pm 0,4)$ Å.

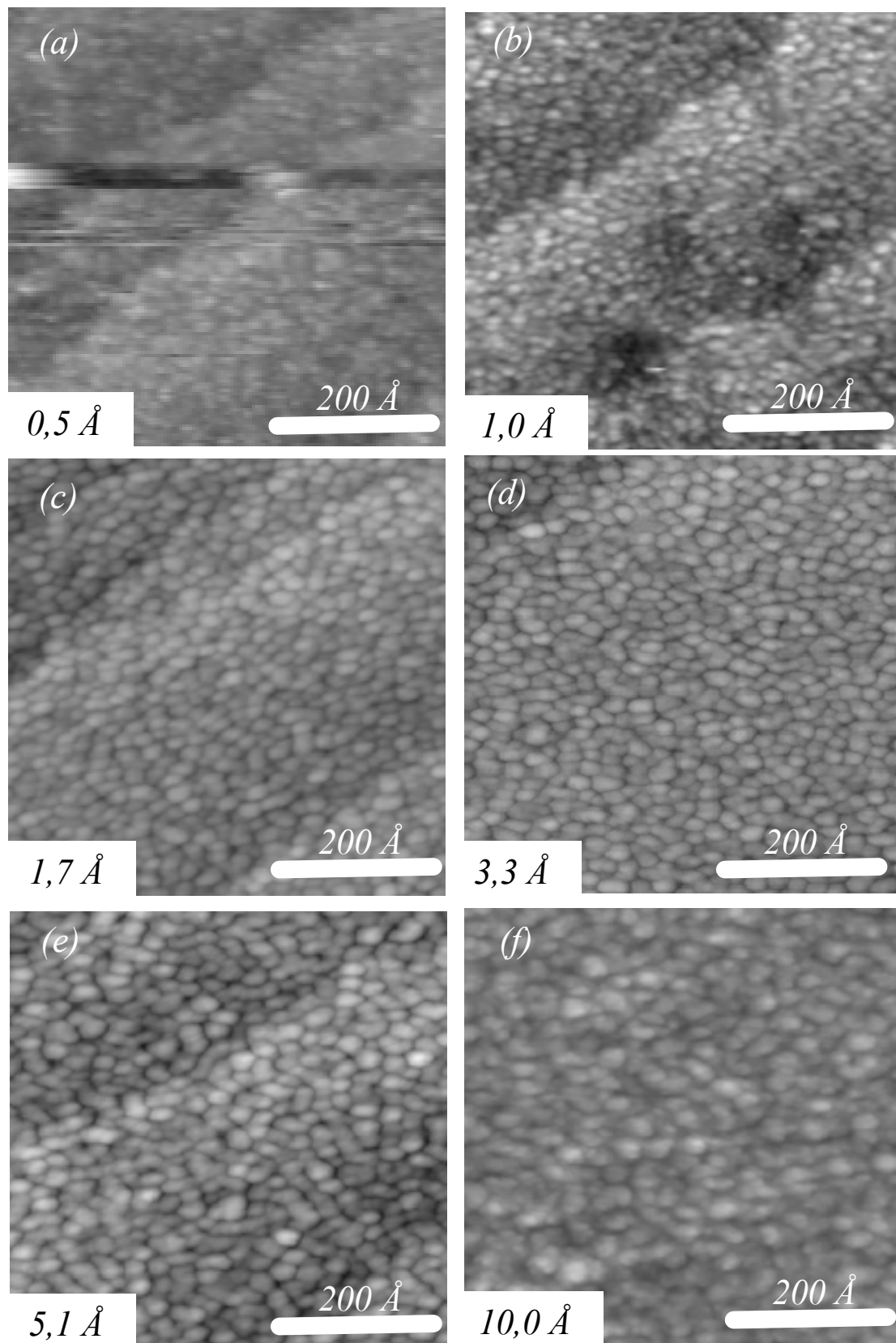


Bild 6.9 RTM-Bilder von Cr-Schichten der Dicke 0,5 Å (a), 1,0 Å (b), 1,7 Å (c), 3,3 Å (d), 5,1 Å (e) und 10,0 Å (f) auf der TiO_2 (110) (1x2)-Oberfläche. Die horizontalen Streifen in (a) sind das Resultat eines Kontakts von Probe und Rastertunnelspitze während der Bildaufnahme.

Dies entspricht einer Inselhöhe von ein bis zwei Lagen Cr. Clusterdurchmesser und Clusterfläche variieren im Schichtdickenbereich von 1,7 bis 5,0 Å nur schwach. Ab 10 Å reduziert sich die Inseldichte. Das Verhältnis der Ausdehnung der Cluster von [001]- zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegt bei $1,80 \pm 0,06$ und ändert sich mit zunehmender Schichtdicke nicht. Der Verlauf der Stufen des Substrates ist bei dem in den Bildern 6.9 (a) bis 6.9 (e) dargestelltem Schichtdickenbereich zu erkennen.

Auswertung der RTM-Bilder

Anhand der RTM-Bilder läßt sich die Abhängigkeit der durchschnittlichen Inseldichte, des Inseldurchmessers, der Inselfläche, der Schichtrauhigkeit, des Seitenverhältnisses und des Bedeckungsgrades der Substratoberfläche von der abgeschiedenen Cr-Schichtdicke auswerten. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmpaket *analySIS 3.0* der Firma *Soft Imaging System*. In Bild 6.10 sind diese Parameter als Funktion der Schichtdicke für die beiden untersuchten Oberflächenrekonstruktionen aufgetragen.

Qualitativ zeigt sich auf der stöchiometrischen und der (1x2)-rekonstruierten Oberfläche das selbe Wachstumsverhalten der Cr-Schicht. So stimmen die Ergebnisse der Studien auf beiden Oberflächenrekonstruktionen innerhalb des statistischen Fehlers überein. Der Verlauf von Inseldurchmesser und Inselfläche deutet eine Begrenzung der Clustergröße im Schichtdickenbereich von 1,7 bis 5,0 Å an. In diesem Bereich verläuft auch die Inseldichte annähernd konstant. Erst ab einer Dicke der Cr-Schicht von 10,0 Å nimmt die Inseldichte durch Koaleszenz ab. Hierdurch vergrößert sich auch der Durchmesser und die Fläche der Cluster. Die TiO₂-Oberfläche ist bei einer Schichtdicke von 1,0 Å zu $(75 \pm 2) \%$ bedeckt. Der Bedeckungsgrad nimmt mit der Schichtdicke zu. Bis zu einer Schichtdicke von 10,0 Å werden $(87 \pm 2) \%$ der stöchiometrischen bzw. $83 \pm 2 \%$ der (1x2)-rekonstruierten Oberfläche von Cr-Inseln bedeckt. Die Inseln sind um den Faktor 1,8 in [001]-Richtung des Substrates gegenüber der hierzu senkrechten $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlängert. Das Seitenverhältnis besitzt keine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Angabe der Oberflächenrauhigkeit erfolgt über die Standardabweichung der gemessenen Datenpunkte von der mittleren Höhe, dem sogenannten rms-Wert (rms: *root mean squared*). Die Rauigkeit der Cr-Schichten auf den beiden Oberflächenrekonstruktionen liegt im Mittel bei $(1,0 \pm 0,3) \text{ Å}$.

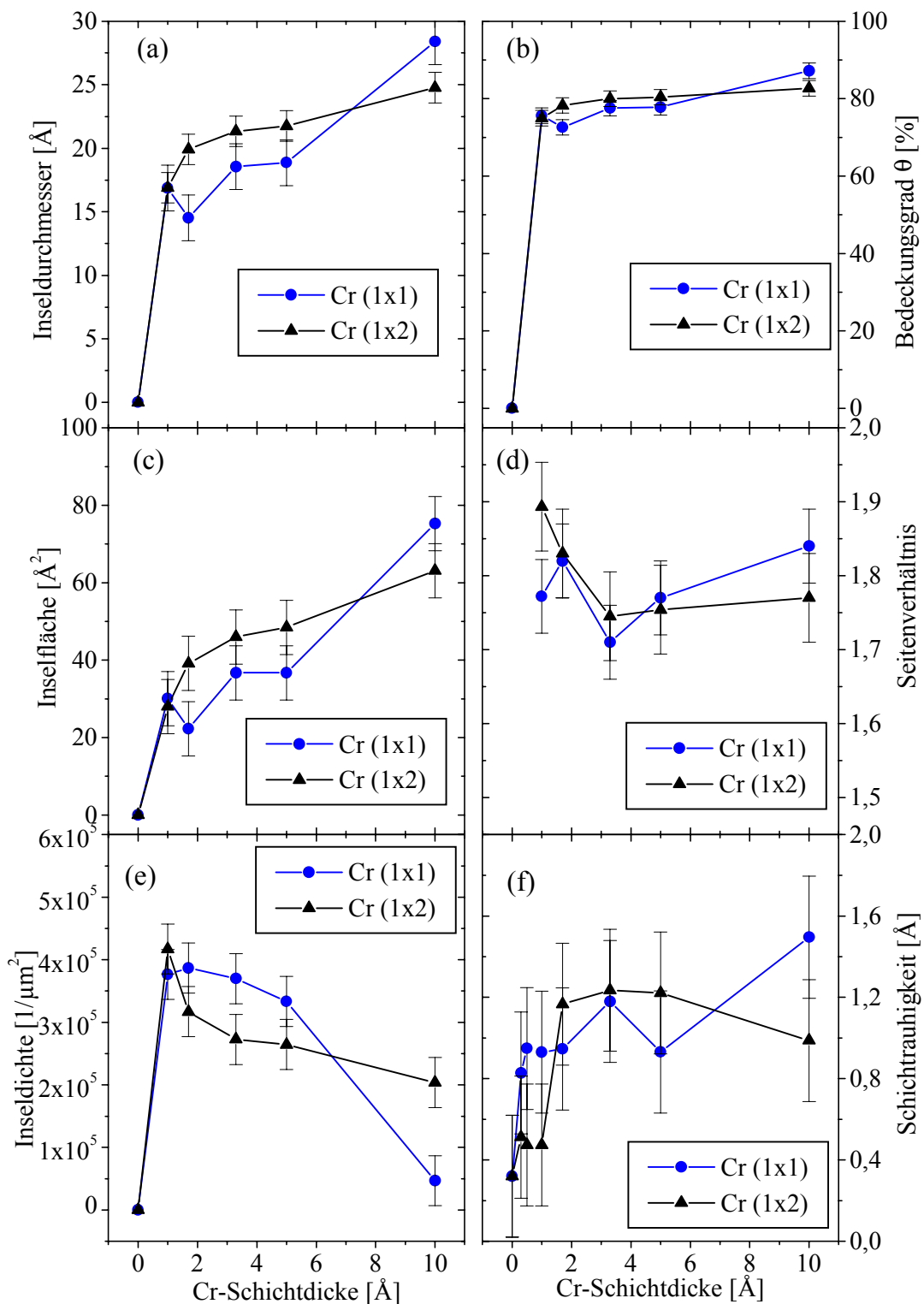


Bild 6.10 Verlauf von mittlerem Inseldurchmesser (a), Bedeckungsgrad der Substratoberfläche (b), Inselfläche (c), Seitenverhältnis (d), Inselfichte (e) und Schichtrauhigkeit (f) als Funktion der abgeschiedenen Cr-Schichtdicke auf der stöchiometrischen und (1x2)-rekonstruierten TiO_2 (110)-Oberfläche.

6.1.2 Struktur der Cr/TiO₂-Grenzfläche

Die atomare Struktur der Grenzfläche, der bei Raumtemperatur auf einem TiO₂ (110)-Substrat abgeschiedenen 20 nm dicken Cr-Schichten, wurde mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die HRTEM-Untersuchungen an Querschnittsproben zeigen, daß die Cr-Schichten über den gesamten Bereich eine konstante Schichtdicke besitzen. Bild 6.11 zeigt eine HRTEM-Aufnahme. Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls liegt parallel zu der [001]-Richtung des TiO₂-Kristalls. Lokale Schwankungen des Bildkontrastes sind vermutlich auf die Schädigung der Probe bei der Präparation durch den Ionenstrahl zurückzuführen. Diese führt zu lokalen Dickenschwankungen und zu einer teilweisen Zerstörung der Gitterstruktur in den Oberflächenbereichen der Probe. Während sich in Substrat und Schicht die Gitterabstände auflösen lassen, gelingt dies an der Grenzfläche nicht. An dieser liegt eine Schicht mit zahlreichen strukturellen Defekten. Das diffuse Bildmuster ist auf Abweichungen von der Anordnung der Atomsäulen in beiden Materialien an der Grenzfläche entlang der Projektionsrichtung zurückzuführen. In der Übergangsschicht lassen sich lokal einzelne Atomsäulen auflösen. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich bei der Zwischenschicht nicht

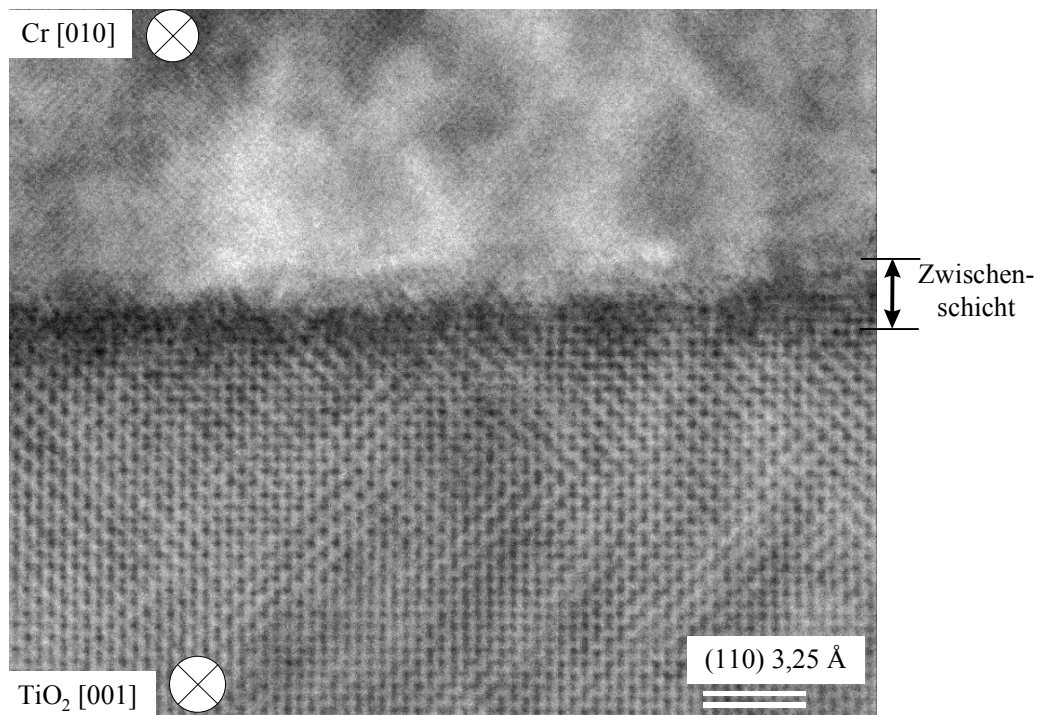


Bild 6.11 HRTEM-Bild einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cr-Schicht auf der TiO₂ (110)-Oberfläche. Der Bereich der Grenzfläche ist durch zahlreiche strukturelle Defekte charakterisiert. Die über Gleichung 2.8 definierte Fehlpassung parallel zu der im Bild festgehaltenen Grenzfläche beträgt 0,127.

um eine rein amorphe Phase handelt. Die Dicke dieser Zwischenschicht liegt bei (15 ± 5) Å. Bei einer realistischen Probendicke von 10 nm ist zu beachten, daß es bei einer mittleren Terrassenbreite der Substratoberfläche von 20 nm zur Überlagerung von Stufen in Projektionsrichtung kommen kann. Die hierdurch in Projektionsrichtung hintereinander liegenden unterschiedlichen Materialien rufen ebenfalls eine Abweichung von der Säulenordnung der Atome an der Grenzfläche vor.

Durch Feinbereichsbeugung läßt sich die Orientierungsbeziehung zwischen Cr-Schicht und Substrat bestimmen (Bild 6.12). Die Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls liegt parallel zur [001]-Richtung des TiO_2 . Anhand der zusätzlich zu den TiO_2 -Beugungsreflexen auftretenden Cr-Reflexen läßt sich die Orientierungsbeziehung zu

$$\{\text{TiO}_2: (110), [001]\} \parallel \{\text{Cr}: (100), [010]\} \quad (6.3)$$

bestimmen. Dies stimmt mit dem unter Kapitel 6.1.1 vorgestelltem Ergebnis der LEED-Untersuchung an einer 10 Å dicken Cr-Schicht überein.

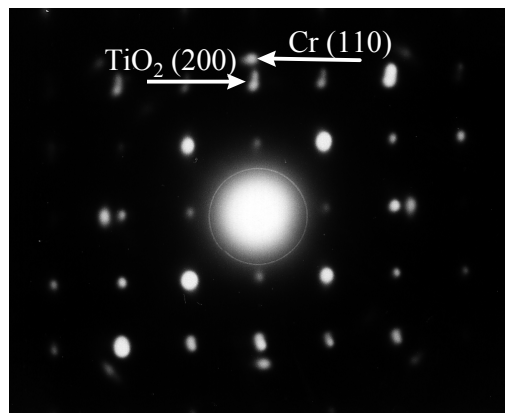


Bild 6.12 Das Feinbereichsbeugungsbild der Cr/TiO₂-Grenzfläche zeigt die epitaktische Orientierungsbeziehung der beiden Materialien an. Der Elektronenstrahl liegt in [001]-Richtung des TiO₂ und parallel zur [010]-Zonenachse der Cr-Schicht.

6.1.3 Bindung an der Cr/TiO₂-Grenzfläche

Der Bindungszustand und die chemische Zusammensetzung der Cr/TiO₂-Grenzfläche lassen sich aus Messungen der Nahkantenfeinstruktur von Ionisationskanten in Elektronenenergieverlustspektren bestimmen. Hierzu wurden Messungen mit Hilfe eines dedizierten Rastertransmissionselektronenmikroskops durchgeführt. Die Rasterfläche betrug 1,6 x 20,0 nm². Da das Meßfenster senkrecht zur Grenzfläche die selbe Ausdehnung wie die Übergangsschicht (1,5 nm) besitzt, ist es möglich die grenzflächenspezifischen Signale nachzuweisen. Zu deren Interpretation ist die Aufnahme von Referenzspektren in Substrat und Cr-Schicht nötig. In Bild 6.13 sind drei charakteristische EEL-Spektren gezeigt, die in der Cr-Schicht, im TiO₂ und an der Grenzfläche aufgenommen wurden. Die Beiträge im Bereich von 450 bis 480 eV stammen von der Ti L_{2,3}-Kante. Die Strukturen von 520 bis 570 eV resultieren von der O K-Kante und die Strukturen der Cr L_{2,3}-Kante liegen im Bereich von 570 bis 590 eV. Zur Auswertung wurde von den gemessenen Spektren das Detektorsignal bei Abwesenheit des Elektronenstrahls, der sogenannte Dunkelstrom und die charakteristische Apparaturfunktion des

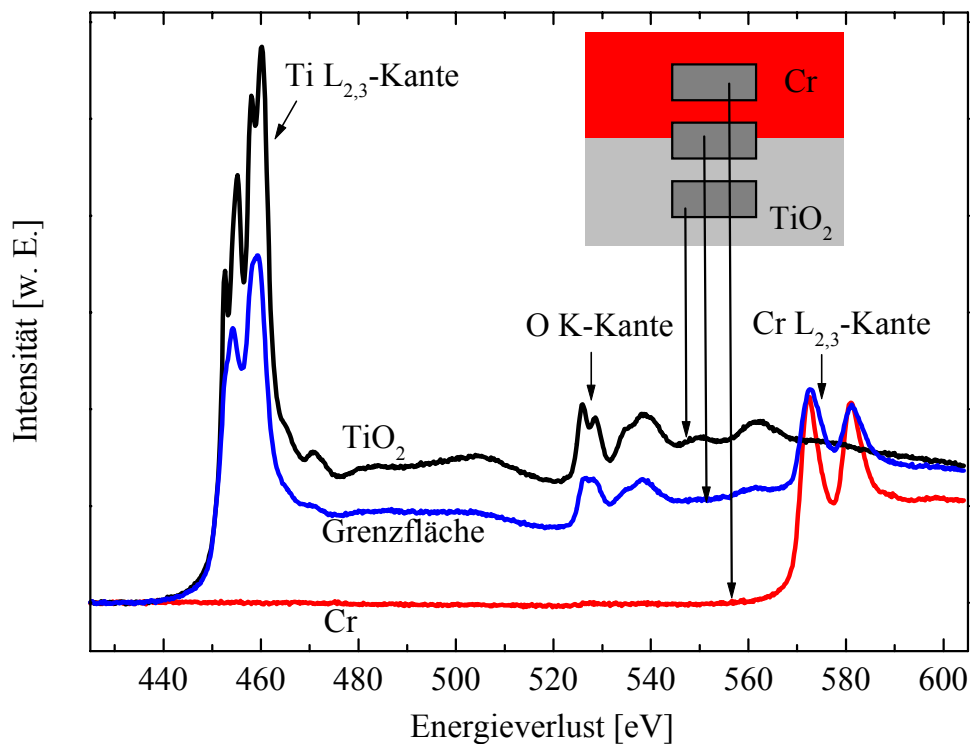


Bild 6.13 Charakteristische EEL-Spektren aufgenommen im Substrat, in der Chromschicht und im Bereich, der die Grenzfläche enthält, zeigen die Ti-L_{2,3}, O-K und die Cr-L_{2,3}-Kante.

Signalverstärkers, abgezogen. Anschließend erfolgte der Untergrundabzug über die Anpassung des Signalverlaufs vor der Kante durch eine Potenzfunktion. Der Kantenanstieg ist definiert, als der Energieverlust, in welchem die Kantenintensität die Hälfte der Zählrate des ersten Maximums erreicht hat. Die Lage eines Peaks ist durch den Energieverlust der höchsten Zählrate gegeben.

Die Dicke der TEM-Proben hat einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der EEL-Spektren, da mit zunehmender Dicke die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung zunimmt. Hierdurch können bei Energieverlusten, die vom Kantenanstieg um den Betrag der Plasmonenenergie bei höheren Energieverlusten liegen, zusätzliche Intensitätsmodulationen auftreten. Die Probendicke d_{probe} läßt sich aus dem Verhältnis des Signals von Valenzelektronenverlustbereich I_{ll} zu Intensität des Maximums bei $\Delta E = 0$ eV I_0 über die Beziehung $d_{probe} = d_{mfw} \ln(I_{ll}/I_0)$ berechnen [Ege1996]. Die Größe d_{mfw} bezeichnet die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe. Die zur Auswertung verwendeten Spektren stammen von Proben, deren Probendicke mit $\ln(I_{ll}/I_0) < 0,7$ deutlich unter der mittleren freien Weglänge der Elektronen liegt. Dies gewährleistet einen zu vernachlässigenden Einfluß durch Vielfachstreuungseffekte der Elektronen.

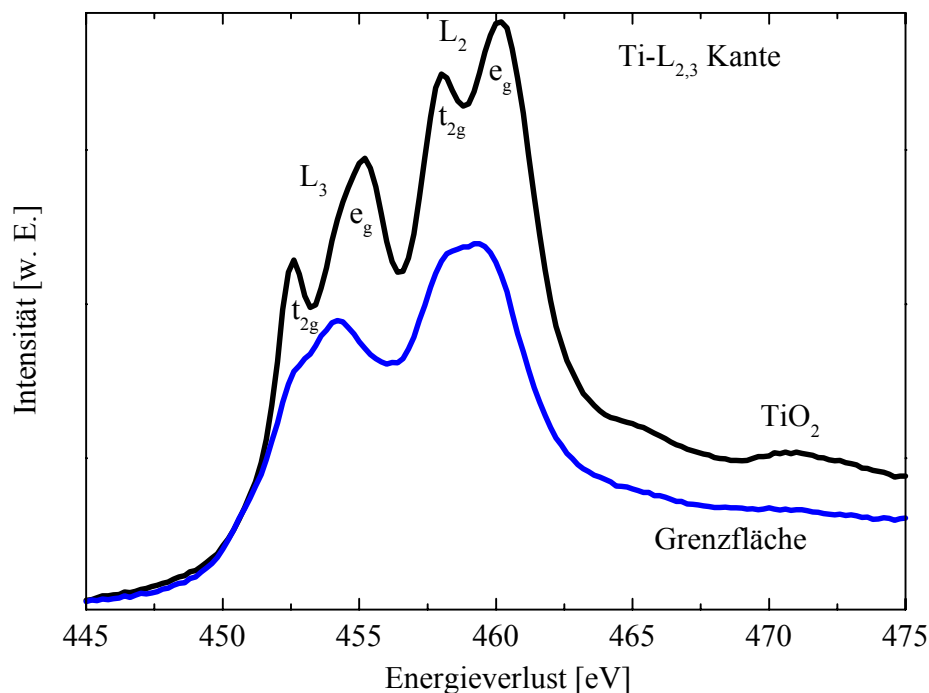


Bild 6.14 ELNES der Ti-L_{2,3} Kante im Substrat und an der Cr/TiO₂-Grenzfläche.

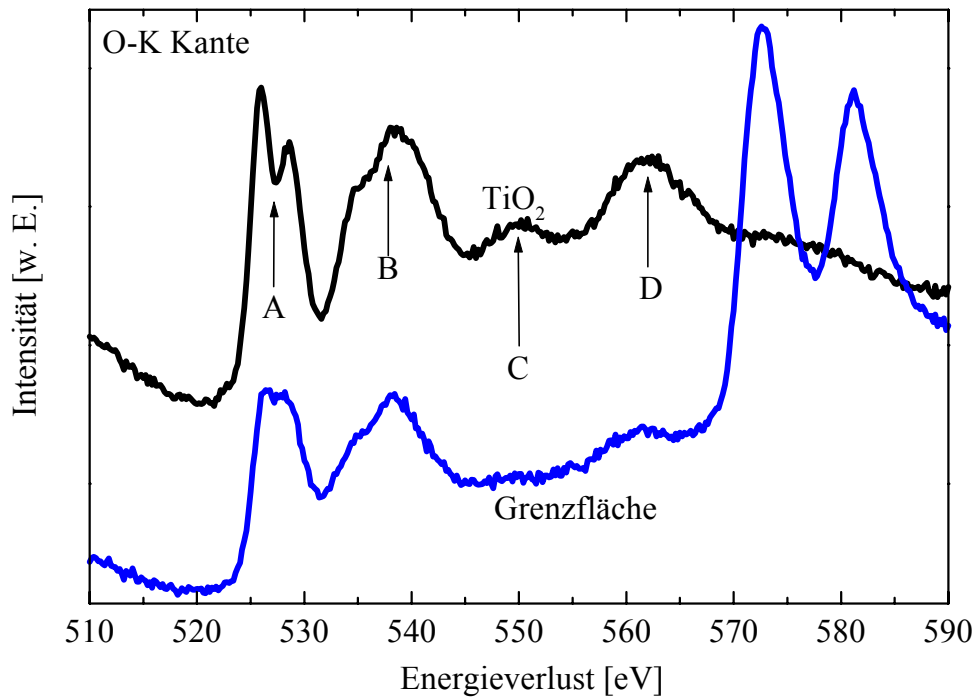


Bild 6.15 ELNES der O-K Kante im Substrat und an der Cr/TiO₂-Grenzfläche.

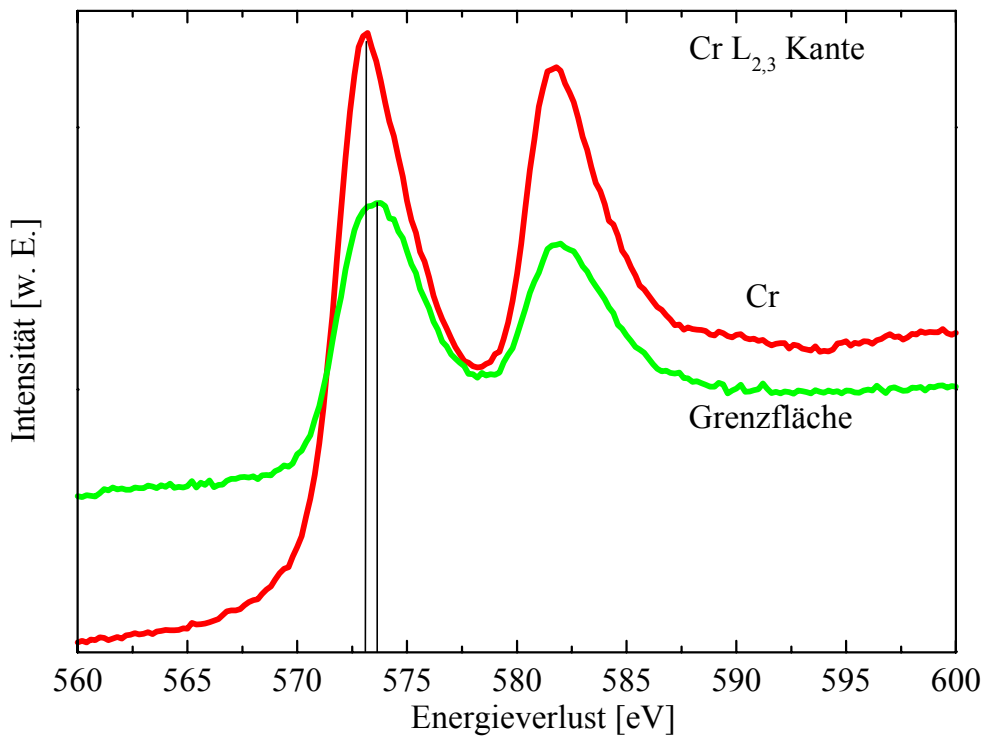


Bild 6.16 ELNES der Cr-L_{2,3} Kante im Substrat und an der Cr/TiO₂-Grenzfläche.

Aus den in Bild 6.14 aufgetragenen Spektren ersieht man, daß die Nahkantenfeinstruktur der Ti $L_{2,3}$ -Kante im Grenzflächenspektrum gegenüber der des Spektrums im TiO_2 deutlich verändert ist. Die Aufspaltung des $L_{2,3}$ -Peaks ist reduziert. Gegenüber dem TiO_2 -Referenzspektrum ist die $L_{2,3}$ -Kante des Grenzflächenspektrum um $0,6 \pm 0,2$ eV zu niedrigeren Energieverlusten verschoben.

Den in Bild 6.15 enthaltenen Spektren des Energieverlustbereichs der O K-Kante entnimmt man, daß die Aufspaltung der Peakstruktur (A) des ungestörten TiO_2 bei 526,0 eV und 528,6 eV an der Grenzfläche zurückgeht. Die Intensität der niederenergetischen Schulter der Struktur (B) bei 534,8 eV und die beiden Strukturen (C und D) im Bereich von 345,0 bis 569,0 eV oberhalb des O-K Kantenanstiegs sind an der Grenzfläche reduziert.

In Bild 6.16 ist die Kantenfeinstruktur der Cr $L_{2,3}$ -Kante der Cr-Schicht und der Cr/ TiO_2 -Grenzfläche dargestellt. Hierbei ist zu beachten, daß im Fall des Grenzflächenspektrums die O-K Kante (Bild 6.15) den Verlauf der Cr $L_{2,3}$ -Kante beeinflusst. Der Anstieg der Cr $L_{2,3}$ -Kante ist von $(570,6 \pm 0,2)$ eV in Cr nach $(571,0 \pm 0,2)$ eV im Bereich der Zwischenschicht verschoben. Der Verlauf der Kantenfeinstruktur weist in beiden Spektren keine erkennbaren Unterschiede auf.

6.2 Cr-Wachstum bei einer Substrattemperatur von 417 °C

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichtstruktur und die Grenzflächenstruktur zusammengefaßt. Die Schichtpräparation erfolgte auf einer stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche, welche auf eine Temperatur von 417 °C gebracht wurde. Die Aufdampftrate lag bei $(0,9 \pm 0,1)$ Å/min.

6.2.1 Wachstum auf der TiO_2 (110)-Oberfläche

Bild 6.17 zeigt ein RTM-Bild einer 43,7 Å dicken Cr-Schicht auf dem TiO_2 -Substrat. Die RTM-Messung wurde bei Raumtemperatur ausgeführt. Aufgrund der großen topographischen Unterschiede erfolgte die Bildaufnahme mit einer Rasterfrequenz von 0,3 Hz. Die Abbil-

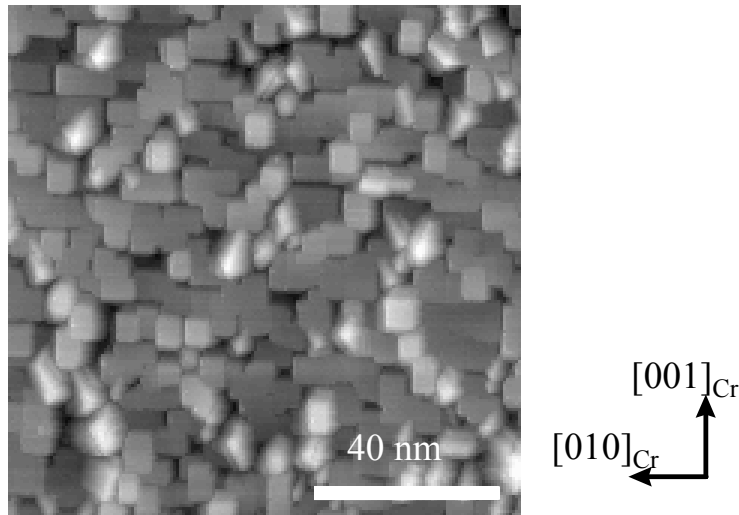


Bild 6.17 RTM-Bild einer $43,7 \text{ \AA}$ dicken Cr-Schicht, welche bei einer Substrattemperatur von $417 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche abgeschieden wurde.

ungsparameter betragen für die Tunnelspannung $U_T = 0,05 \text{ V}$ bei einem Tunnelstrom von $I_T = 0,15 \text{ nA}$. In Bild 6.18 ist das zu der RTM-Abbildung korrespondierende LEED-Bild dargestellt. Es lassen sich deutlich die Beugungsreflexe der Cr (001)-Oberfläche erkennen. Die Orientierungsbeziehung zwischen Schicht und Substrat ist dieselbe, wie die einer bei Raumtemperatur hergestellten Cr-Schicht auf der TiO_2 (110)-Oberfläche. Im Vergleich zum LEED-Bild der bei Raumtemperatur präparierten Schichten (Bild 6.6) liegt nur ein intensitätsschwacher diffuser Untergrund vor.

Während eine bei Raumtemperatur abgeschiedene Cr-Schicht sich aus überlagernden runden Clustern zusammensetzt (Bild 6.7), zeigt sich bei der höheren Substrattemperatur eine deutliche Änderung der Schichtstruktur. Facettierte Cluster bedecken die Oberfläche (Bild 6.18).

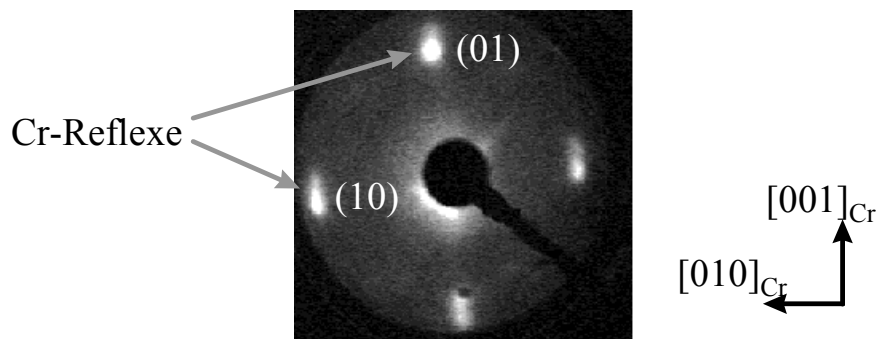


Bild 6.18 LEED-Bild einer bei der Substrattemperatur von $417 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche abgeschiedenen $43,7 \text{ \AA}$ dicken Cr-Schicht ($E_{\text{Primär}} = 50 \text{ eV}$).

Die einzelnen Cluster besitzen eine Quaderform, wobei die Kanten parallel zu der $[001]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrates verlaufen. Anhand der aus der LEED-Untersuchung bekannten Orientierungsbeziehung kann man folgern, daß es sich um (100) -Oberflächen handelt. Die Kontrastunterschiede zwischen den Clustern resultieren von der bis zu drei Monolagen unterschiedlichen Clusterhöhe, wobei die Oberseite des einzelnen Clusters atomar flach ist. Zwischen den Clustern befinden sich Zwischenräume.

6.2.2 Struktur der Cr/TiO₂-Grenzfläche

Bild 6.19 zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines Querschnittspräparats, wobei die Richtung des Elektronenstrahls parallel zur $[001]$ -Richtung des Substratkristalls liegt. In Bild 6.20 fällt die Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls mit der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des TiO₂ zusammen. In bei-

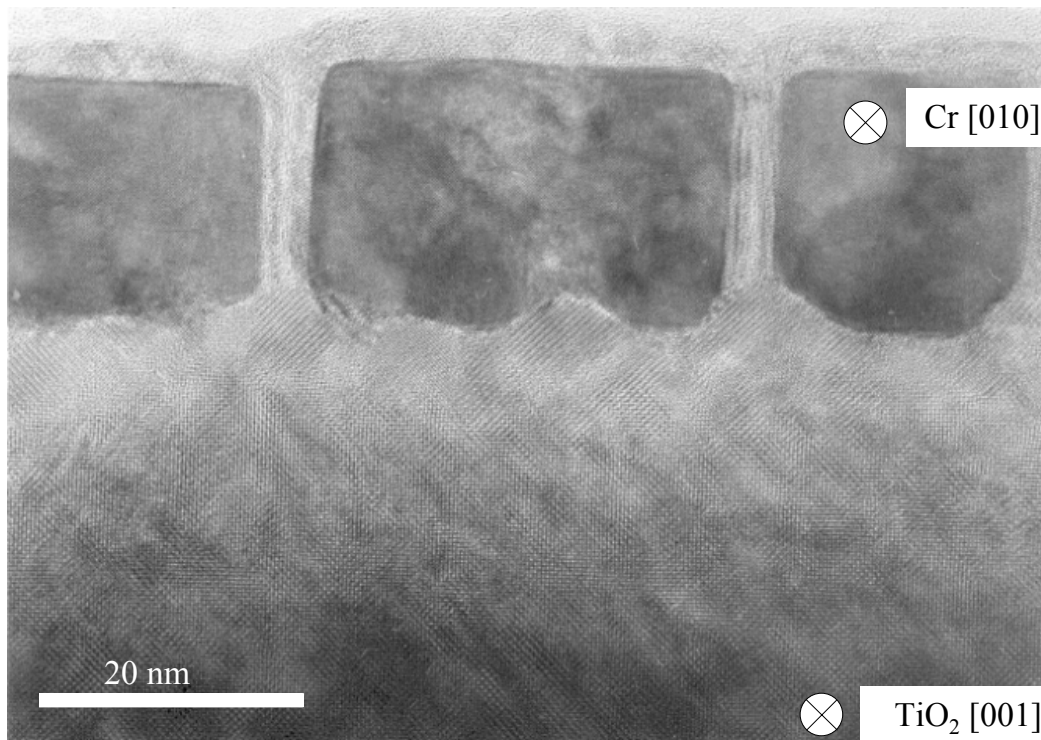


Bild 6.19 HRTEM-Aufnahme einer bei $T_S = 417$ °C abgeschiedenen Cr-Schicht auf der stöchiometrischen TiO₂ (110)-Oberfläche. Der Elektronenstrahl liegt parallel zur $[001]$ -Richtung des Substrats.

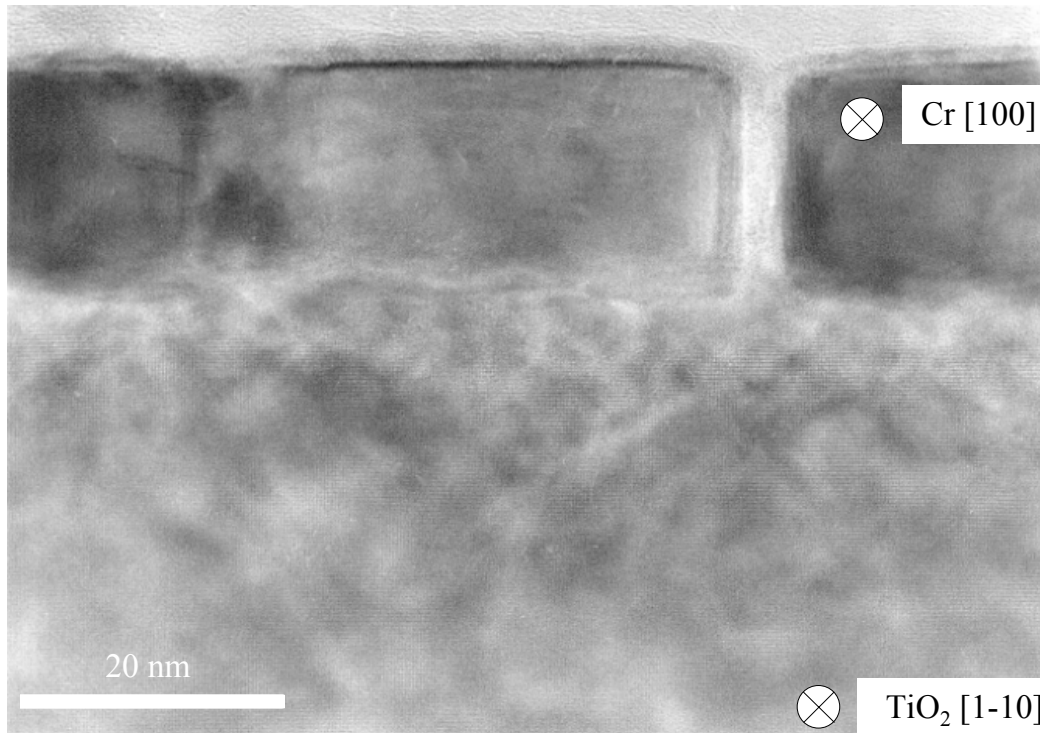


Bild 6.20 HRTEM-Aufnahme einer bei $T_S = 400$ °C abgeschiedenen Cr-Schicht auf der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche in $[1\bar{1}0]$ -Projektion des Substrats.

den Fällen gelingt eine Abbildung der Netzebenen im Substrat. Die HRTEM-Bilder der senkrecht zueinander liegenden Projektionsrichtungen geben eine vergleichbare Struktur der Grenzfläche wieder. Die Grenzfläche von Cr-Partikeln, deren Länge größer als $(19,2 \pm 4,1)$ nm ist, ist nicht eben, sondern zeigen eine Welligkeit. Kleinere Cr-Inseln weisen eine Facettierung an der Grenzfläche auf, wobei sich neben (001)-Facetten auch (110)-Facetten ausbilden. Ein vergrößerter Bereich der Cluster-Oxid-Grenzfläche findet sich in Bild 6.21. In der linken Bildhälfte ist die facettierte Unterkante eines Cr-Partikels zu sehen. Gegenüberliegend auf der rechten Bildseite ist die abgerundete Kante einer größeren Cr-Insel zu erkennen. Zur Überprüfung des Einflusses der Clustergröße auf die Modulation der Grenzfläche wurden anhand von TEM-Aufnahmen 65 Inseln vermessen. In Bild 6.22 ist die Anzahl der Perioden gegenüber der Größe des Cr-Partikels aufgetragen. Mit zunehmender Clustergröße steigt auch die Anzahl der Perioden der Grenzflächenwelligkeit. Die Wellenlänge λ der modulierten Grenzfläche liegt bei $(16,5 \pm 1,8)$ nm und ist unabhängig von der Clustergröße.

Die Ergebnisse der Untersuchung mit der Transmissionselektronenmikroskopie bestätigen die Beobachtung der RTM-Studie. Die TiO_2 (110)-Oberfläche wird von facettierten Cr-Inseln bedeckt. Die Oberfläche der Cluster ist atomar flach. Die einzelnen Cluster besitzen die gleiche

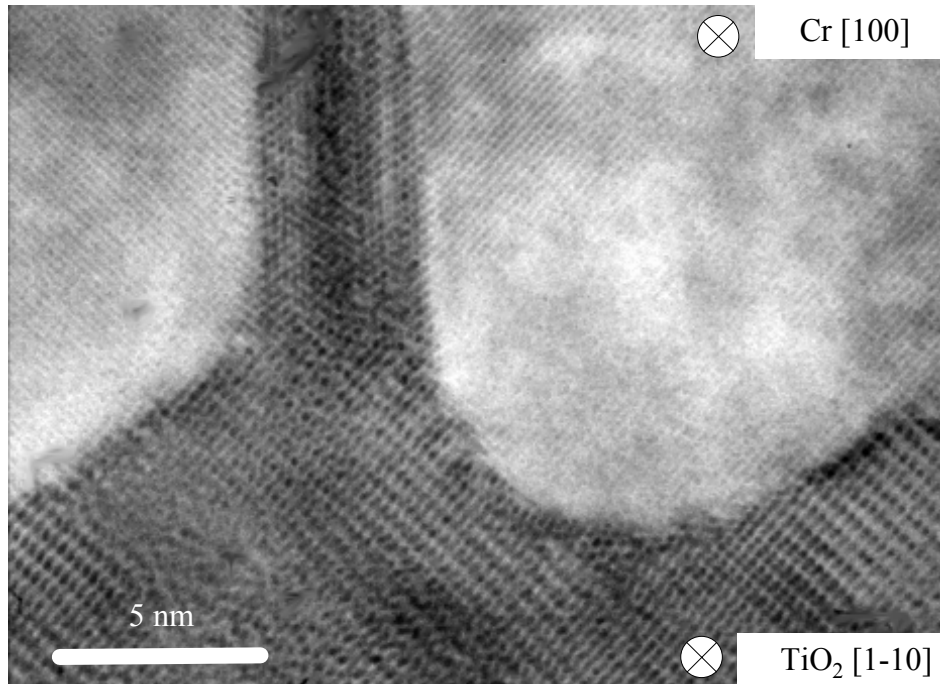


Bild 6.21 Detailansicht einer HRTEM-Aufnahme von einer bei $T_S = 400\text{ °C}$ abgeschiedenen Cr-Schicht auf der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche zeigt die facettierte Kante eines Cr-Partikels.

Höhe. Eine 1,0 - 1,5 nm dicke Cr-Oxidschicht umgibt die Cluster-Kanten. Die Dicke der Oxidschicht liegt in der Größenordnung, welche für die Oxidation bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck zu erwarten ist [StZ1997]. Es ist davon auszugehen, daß die Oxidation der Cr-Schicht bei der ex-situ stattfindenden Querschnittsprobenpräparation erfolgt.

Die Abbildung der Netzebenen in Bild 6.21 zeigt, daß an der Grenzfläche eine kristalline Phase vorliegt. Die Struktur dieser Phase weicht von der des TiO_2 -Kristalls und des Cr-Kristalls ab. Diese Zwischenschicht besitzt eine Ausdehnung von etwa 3 nm. So liegt im Gegensatz zur Abscheidung bei Raumtemperatur zwischen der Cr-Schicht und dem Oxidsubstrat keine ausgedehnte defektreiche Übergangsschicht.

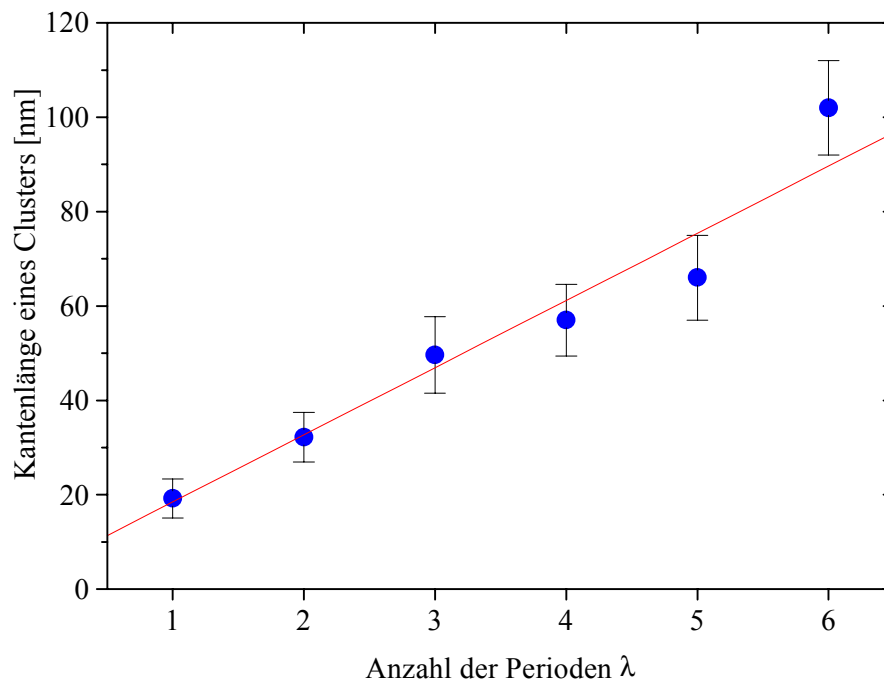


Bild 6.22 Anzahl der Perioden der Grenzflächenmodulation als Funktion der Clustergröße.

6.2.3 Chemischer Aufbau der Cr/TiO₂-Grenzfläche

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche wurden Linienprofilmessungen der Nahkantenfeinstruktur der Cr-, Ti- und O-Ionisationskante von Elektronenenergieverlustspektren in einem dedizierten Rastertransmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Von Interesse war dabei die Verteilung der Elemente Cr, Ti und O. Während der Messung wurde die Grenzfläche parallel zum einfallenden Elektronenstrahl orientiert. Die einzelnen Messungen wurden mit einem auf 1 nm (FWHM) fokussierten Elektronenstrahl entlang einer Linie senkrecht zur Grenzfläche mit einem Meßpunktabstand von 2 nm durchgeführt (Bild 6.23). Aufgrund der geringen Probendicke läßt sich eine Strahlverbreiterung in der Probe vernachlässigen. Aufladungseffekte der Probe verursachen einen Probendrift während der Messung. Die Drift beeinträchtigt die genaue Positionierung. Um diesen Einfluß zu minimieren und hierbei ein akzeptables Signal-zu-Rauschverhältnis zu gewährleisten, wurde eine Meßzeit pro Meßpunkt von 3 Sekunden gewählt. Zur Abschätzung des Drifteffekts und des

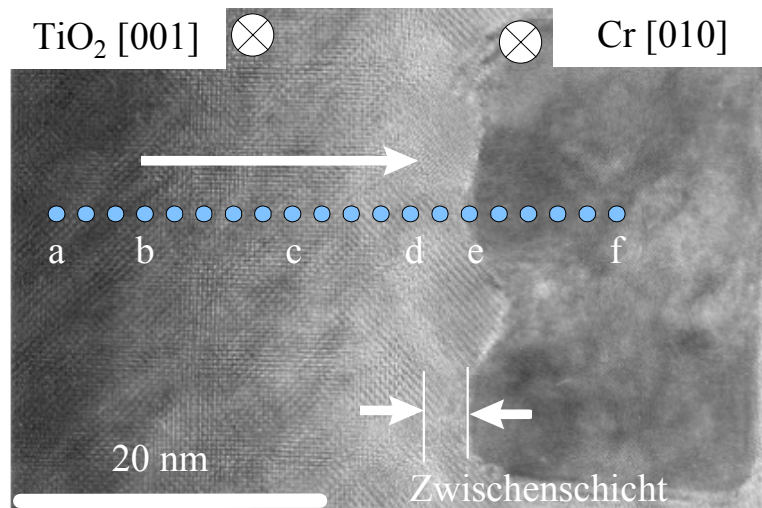


Bild 6.23 Entlang der durch den Pfeil markierten Richtung wurden Messungen der Nahkantenfeinstruktur senkrecht zur Cr/TiO₂-Grenzfläche durchgeführt. Die Positionen (a)-(f) definieren die Lage der in Bild 6.26 und Bild 6.27 aufgeführten Einzelspektren. Der Abstand der Meßpunkte beträgt 2 nm.

Effekts der Schädigung durch den Elektronenstrahl, wurde vom Substrat in die Cr Schicht und in umgekehrter Richtung gemessen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit weisen die Spektren der beiden Serien keine Unterschiede auf.

Bild 6.24 zeigt das Ergebnis der Linienprofilmessungen. Die aufgetragenen Meßpunkte sind anhand der aufgenommenen EEL-Spektren berechnet. Nach einem Untergrundabzug wurde die Integration der Zählrate in einem, für die drei Elemente charakteristischen, Energieverlustfenster im Bereich der jeweiligen Nahkantenfeinstruktur durchgeführt. Die Lage der ursprünglich unbedeckten TiO₂-Oberfläche definiert die Position der Grenzfläche. Diese liegt an der Grenzfläche von Zwischenschicht und Substrat und somit in einer Entfernung von 3 nm zu den metallischen Cr Clustern in der Substrat [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung (Position d in Bild 6.23). Man kann erkennen, daß bis zu einer Entfernung von (16 ± 1) nm eine meßbare Cr-Konzentration im TiO₂ vorliegt. Mit Hilfe des Phasendiagramms des TiO₂-Cr₂O₃-Systems (Bild 3.9) lassen sich die Homogenitätsbereiche der Phasen in Bild 6.24 einzeichnen. Aussagen über die exakte Lage der Phasengrenze sind durch die im Experiment zugängliche örtliche Auflösung auf ± 1 nm begrenzt.

Aus dem vermessenen Diffusionsprofil lassen sich die Diffusionskonstanten der beteiligten Elemente ermitteln. Der Verlauf der Konzentration $c(x, t)$ der Elemente am Ort x und zu einer beliebigen Zeit t ist über das 2. Ficksche Gesetz gegeben

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (D \cdot c(x, t)) \quad (6.4)$$

Unter den Bedingungen $c(0, t) = c_0$ und $x(t = 0) = 0$ und der Annahme, daß die Diffusionskonstante D konzentrationsunabhängig ist, wird diese inhomogene Diffusionsgleichung durch den Ansatz

$$c(x, t) = c_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (6.5)$$

gelöst. Der Ort $x = 0$ bestimmt die ursprüngliche Lage der Grenzfläche. Die Funktion erf wird

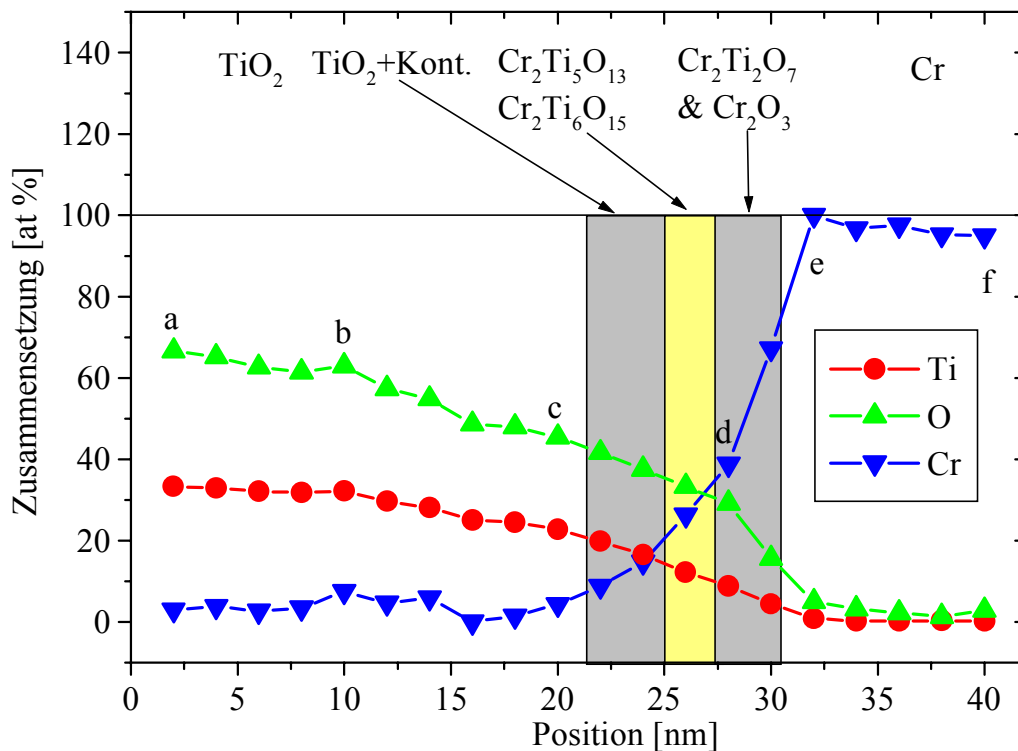


Bild 6.24 Aus Linienprofilmessungen der Nahkantenfeinstruktur senkrecht zur Cr/TiO₂-Grenzfläche ermitteltes Diffusionsprofil der Elemente Cr, Ti und O. Die Positionen (a)-(f) entsprechen den in Bild 6.23 definierten. Die Existenzbereiche der Phasen sind anhand des Phasendiagramms in Bild 3.9 berechnet.

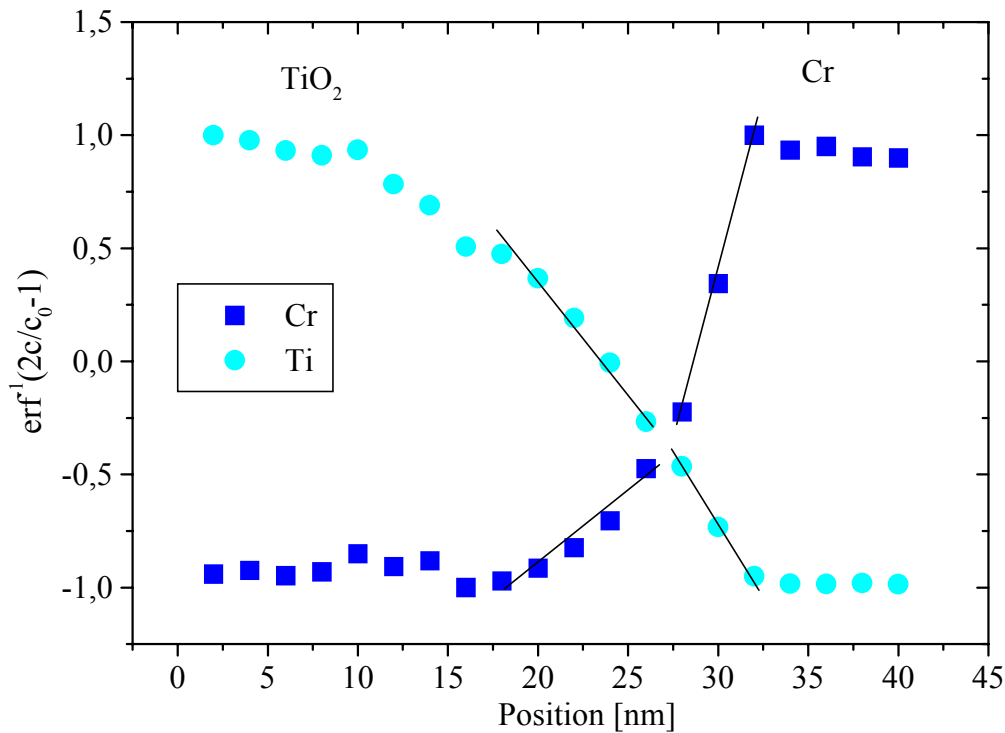


Bild 6.25 Durch Auswertung der Auftragung der $\text{erf}^{-1}(2c/c_0 - 1)$ -Funktion gegenüber der Position x lassen sich die Diffusionskonstanten der Cr- und Ti-Ionen ermitteln.

als Fehlerfunktion bezeichnet und läßt sich über numerische Integration berechnen [She1989].

Die Auftragung der Meßwerte gemäß dem Zusammenhang

$$\text{erf}^{-1}\left(\frac{2c(x,t)}{c_0} - 1\right) = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.6)$$

zeigt Bild 6.25.

An den Konzentrationsverlauf wurde die Anpassung von Ausgleichsgeraden vorgenommen. Um unterschiedliche Diffusionskonstanten innerhalb der voneinander abweichenden Kristallstrukturen zu berücksichtigen, erfolgt die Anpassung der Geraden in der Zwischenschicht und im Bereich mit TiO_2 -Struktur. Anhand der Steigung der Geraden erhält man bei Kenntnis der Diffusionszeit t direkt die Diffusionskonstante. Die Diffusionszeit t entspricht der Aufdampfzeit von (60 ± 1) Minuten. In der kristallinen Phase des ternären Oxids unterhalb der Cluster beträgt die Steigung des Cr-Profiles $(0,306 \pm 0,013) \text{ nm}^{-1}$ und die des Ti-Profiles $(0,116 \pm 0,004)$

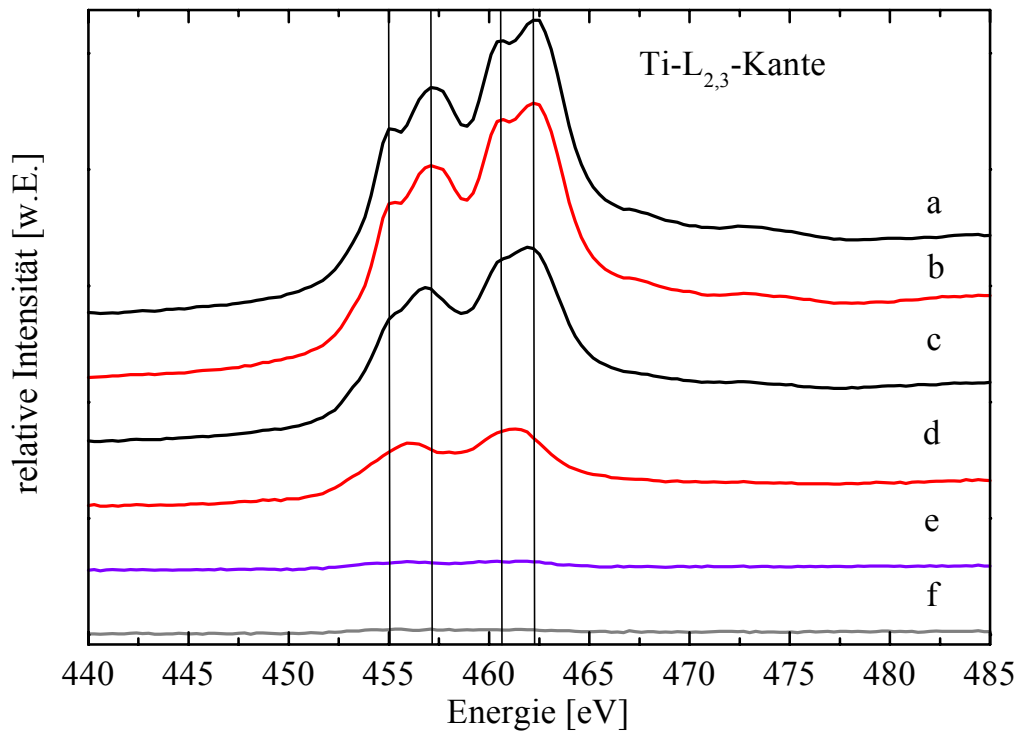


Bild 6.26 Vergleich der Ti $L_{2,3}$ -Kante an den in Bild 6.23 definierten Positionen (a)-(f).

nm^{-1} . Für die Diffusionskonstanten ergeben sich die Werte $D_{Cr} = (7,418 \pm 0,124) \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{Ti} = (5,172 \pm 0,086) \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$. Im TiO_2 -Substrat ergibt sich für das Cr-Profil eine Steigung von $(0,0503 \pm 0,0084) \text{ nm}^{-1}$ und für das Ti-Profil eine Steigung von $(0,0648 \pm 0,0036) \text{ nm}^{-1}$. Die Diffusionskonstanten lassen sich zu $D_{Cr} = (2,749 \pm 0,046) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{Ti} = (1,654 \pm 0,028) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnen.

In den Bildern 6.26 und 6.27 sind die an den Positionen (a), (b), (c), (d), (e) und (f) gemessenen Spektren (vgl. Bild 6.23) der Ti- $L_{2,3}$ -Kante bzw. der O K- und Cr $L_{2,3}$ -Kante aufgetragen. An der Positionen (a) in einem Abstand von 22 nm zu den metallischen Cr-Clustern zeigt sich die charakteristische Kristallfeldaufspaltung $\Delta E(t_{2g} - e_g)$ der Ti $L_{2,3}$ -Kante der im TiO_2 oktaedrisch gebundenen Ti-Ionen. Die Nahkantenfeinstruktur der Ti $L_{2,3}$ -Kante wird mit Verringerung des Abstandes zu den Cr-Clustern gegenüber dem Spektrum im TiO_2 deutlich verändert. Die Aufspaltung des L_2 und des L_3 -Peaks kann experimentell nicht mehr nachgewiesen werden. Zwischen dem TiO_2 -Referenzspektrum (a) und dem Spektrum (d) kommt es zu einer Verschiebung von $(1,2 \pm 0,3) \text{ eV}$ zu niedrigeren Energieverlusten.

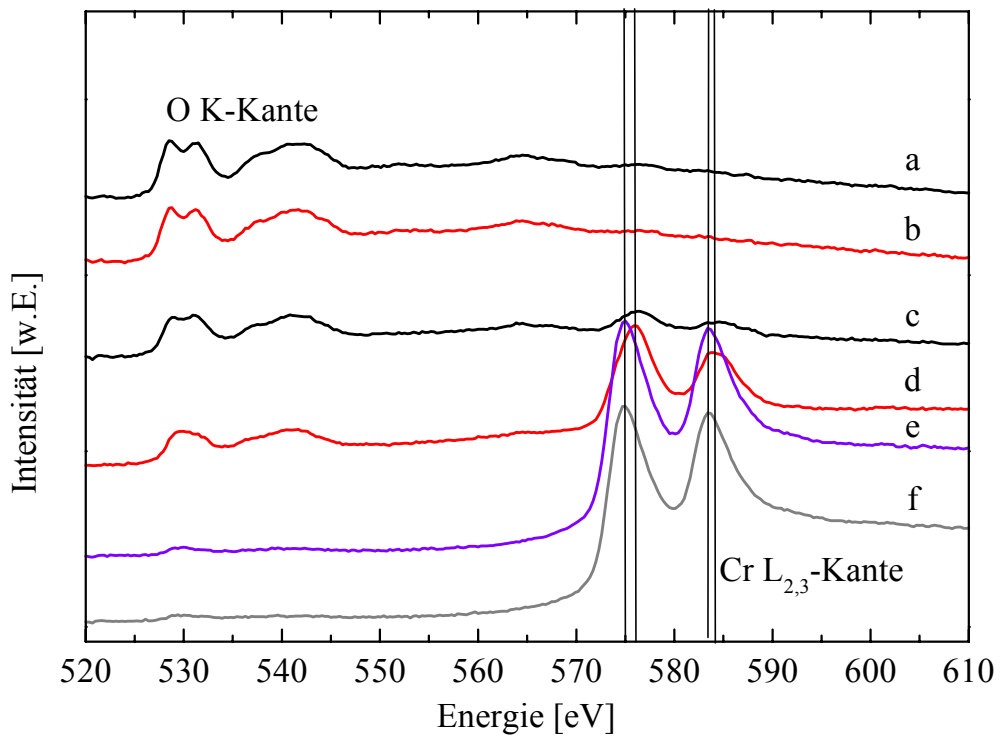


Bild 6.27 Vergleich der O K- und Cr $L_{2,3}$ -Kante an den in Bild 6.23 definierten Positionen (a)-(f).

Aus dem Energieverlustbereich der O K-Kante (Bild 6.27) erkennt man, daß die Aufspaltung der Struktur am Kantenanstieg bei 526,0 eV bzw. 528,6 eV von Spektrum (a) im ungestörten TiO_2 bis zur Grenzfläche am Cr-Cluster (d) verschwindet. Die Intensität der niederenergetischen Schulter des Peaks bei 534,8 eV und die beiden Peaks im Bereich von (545,0 bis 569,0) eV oberhalb des O-K Kantenanstiegs verringert sich kontinuierlich von Spektrum (a) bis (d). Die O K-Kante erschwert den Untergrundabzug zur Auswertung des Verlauf der Cr $L_{2,3}$ -Kante. Der Anstieg der Cr $L_{2,3}$ -Kante verschiebt sich um $(0,6 \pm 0,3)$ eV zwischen den Spektren (e) und (d). Die Spektren (e) in den Bildern 6.26 und 6.27 belegen, daß es sich bei den Clustern um metallische Cr-Cluster handelt.

6.3 Thermische Stabilität des Systems Cr/TiO₂(110)

In Abschnitt 6.3 sind die Studien der thermischen Stabilität des Systems Cr/TiO₂ zusammengestellt. Hierzu sind Cr-Schichten bei Raumtemperatur auf einer stöchiometrischen TiO₂ (110)-Oberfläche abgeschieden worden. Die Aufdampfrate lag bei $(1,2 \pm 0,1)$ Å/min. Der Einfluß der Temperatur auf die Struktur von Cr-Schichten auf einem TiO₂-Substrat wurde mit Hilfe des RTM untersucht. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Schichten erfolgte hierbei mit der AES. HRTEM-Untersuchungen an Querschnittsproben des zuvor geheizten Cr/TiO₂-Systems gaben Aufschluß über die Veränderung der Grenzflächenstruktur bei einer Wärmebehandlung.

6.3.1 Thermische Stabilität dünner Cr-Schichten auf der TiO₂(110)-Oberfläche

Bild 6.28 zeigt RTM-Aufnahmen einer 10 Å dicken Cr-Schicht, die ausgehend von Raumtemperatur in definierten Temperaturschritten geheizt wurde. Die Aufheizrate der Proben betrug 100 °C/min. Nach dem Erreichen der entsprechenden Auslagerungstemperatur wurden die Proben jeweils 10 min. bei dieser Temperatur gehalten. Die Aufzeichnung der Bilder erfolgte nach Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur, wobei eine Rasterfrequenz von 1-2 Hz gewählt wurde. Die Abbildungsparameter lagen für die Tunnelspannung U_T zwischen 0,7 und 1,8 V. Der Tunnelstrom I_T wurde zwischen 0,1 und 1,0 nA variiert.

Die Struktur einer 10 Å dicken, bei Raumtemperatur abgeschiedenen, Cr-Schicht wurde bereits in Kapitel 6.1.1 beschrieben. Die Schichtstruktur besteht aus runden Inseln, welche gleichmäßig die Substratoberfläche bedecken. Läßt man diese Schicht bei 305 °C an, so beginnen bestehende Inseln bei der erhöhten Temperatur zu koaleszieren. Es erfolgt ein Übergang separater Inseln in eine zusammenhängende Schicht, welche die Substratoberfläche jedoch nicht vollständig bedeckt.

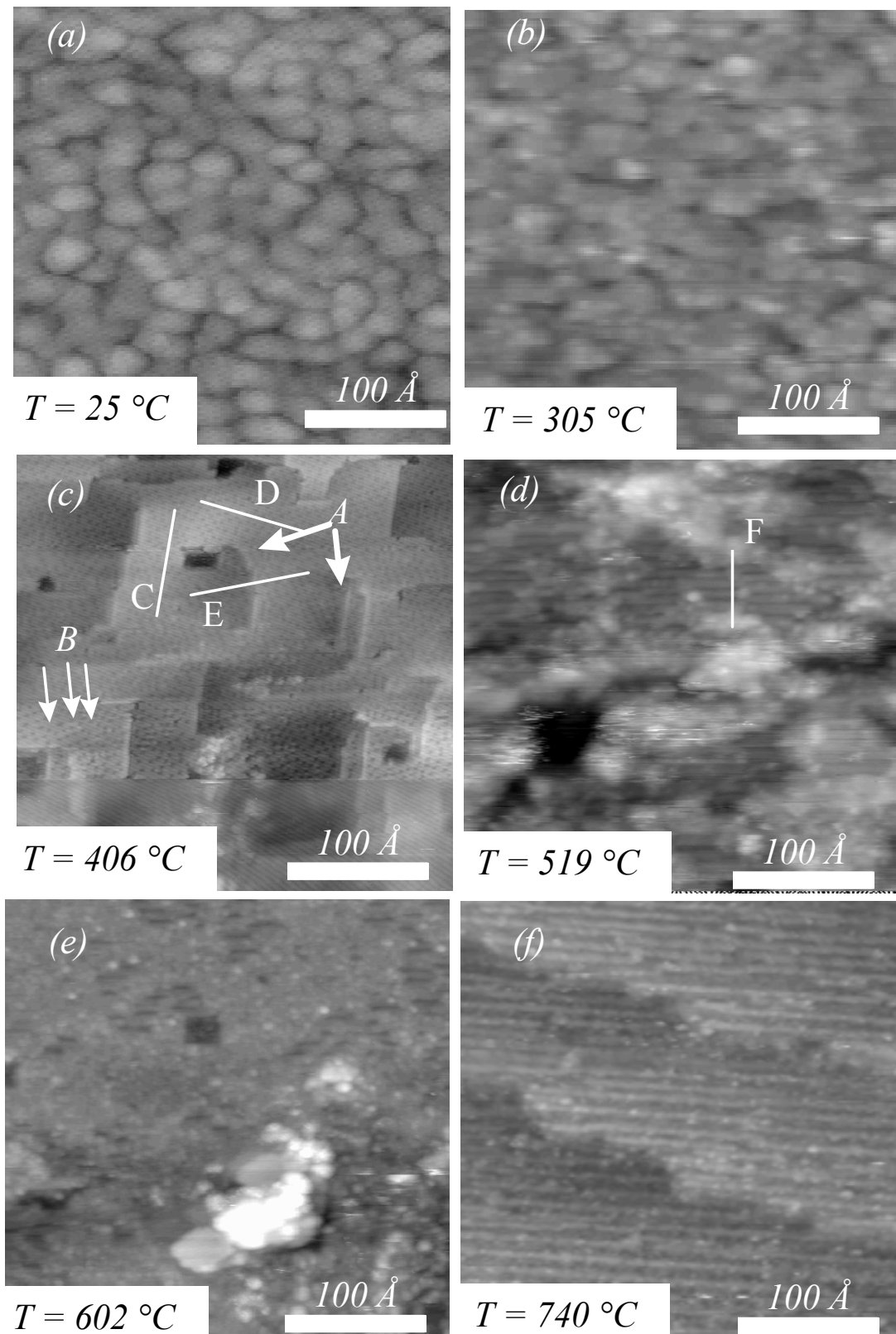


Bild 6.28 RTM-Bilder einer 10 Å dicken Cr-Schichten, die bei Raumtemperatur auf der stöchiometrischen TiO₂ (110)-Oberfläche abgeschieden (a) und jeweils 10 Minuten bei 305 °C (b), 406 °C (c), 519 °C (d), 602 °C (e) und 740 °C (f) geheizt wurde.

Heizen des Substrates auf 406 °C führt zur Ausbildung einer Facettierung der Schichtstruktur (Bild 6.28 (c)). Die entstandene Oberflächenstruktur besitzt zahlreiche Defekte. Wie die Höhenprofilanalyse in Bild 6.29 zeigt, handelt es sich hierbei zum einen um Schraubenversetzungen (A). Das Höhenprofil entlang der Linie E belegt, daß hier eine Stufe mit einer Höhe von $(1,8 \pm 0,2)$ Å auftritt, welcher der zu erwartenden Stufenhöhe auf einer Cr (001)-Oberfläche entspricht. Ferner liegen auf der Oberfläche Leerstellen bzw. Leerstellencluster (B) vor.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 519 °C löst sich die Facettierung der Schicht auf. Es kommt zu einer Diffusion der Cr Atome in das TiO₂-Substrat. Die Oberfläche ist in weiten Gebieten von einer wolkenartigen Struktur überdeckt. Lokal sind Strukturen zu erkennen, welche parallel zu der [001]-Richtung des Substrats verlaufen. Wie die Profilmessung in Bild 6.30 zeigt, entsprechen die Abstände dieser Strukturen denen der (1x1)-Rekonstruktion der TiO₂(110)-Oberfläche.

Das Erwärmen des Substrats auf 602 °C reduziert den Anteil der "wolkigen" Struktur, wodurch weite Bereiche der reinen Substratoberfläche zum Vorschein kommen. Eine RTM-

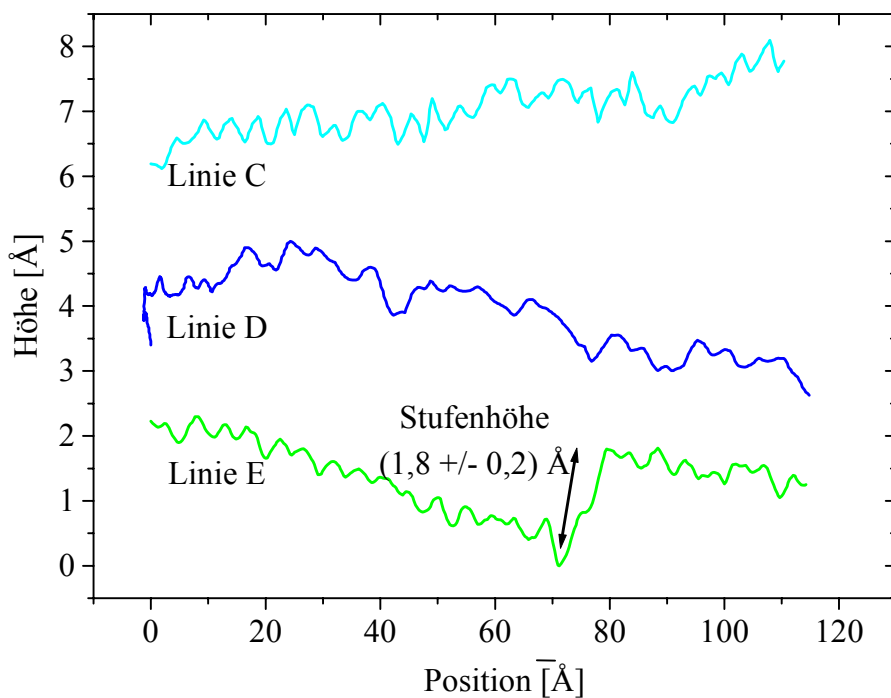


Bild 6.29 Höhenprofilmessung entlang der in Bild 6.28 (c) eingezeichneten Linien C, D und E. Bei den Strukturen A handelt es sich um Schraubenversetzungen.

Abbildung der TiO_2 -Oberfläche mit einer Auflösung der Reihenstruktur läßt sich nach halbstündigem Heizen bei 740°C erreichen. Bei den verwendeten Abbildungsparametern entsprechen die dunklen Reihen den Sauerstoffbrückenreihen und die hellen Reihen den Reihen fünf-fach koordinierter Ti-Atome in der (110)-Ebene. Charakteristisch für die Oberflächenstruktur ist, daß diese gegenüber der stöchiometrischen Ausgangsstruktur eine Vielzahl struktureller Störungen auf den Terrassen aufweist (Bild 6.28 f). Wie Augeruntersuchungen (Bild 6.31) zeigen, liegt die Cr-Konzentration auf der Oberfläche unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Auswirkungen der Wärmebehandlung einer 40 \AA dicken Cr-Schicht wurden mit AES verfolgt. Das Ergebnis dieser Studien zeigt Bild 6.31. Da die über den Zusammenhang 6.2 ermittelte effektive freie Weglänge der Augerelektronen im Substratmaterial und in der Cr-Schicht in der Größenordnung von 10 bis 15 \AA liegt, befindet sich die Tiefenauflösung der Augerspektroskopie ebenfalls in diesem Bereich. Beim Heizen des Substrates bis zu einer Temperatur von 447°C bleibt das Auger-Signal unverändert. Der Verlauf der Augerspektren in diesem Temperaturbereich entspricht dem einer metallischen Cr-Schicht.

Oberhalb von 580°C deutet sich durch die Änderung der Kantenstruktur der Cr-Übergänge die

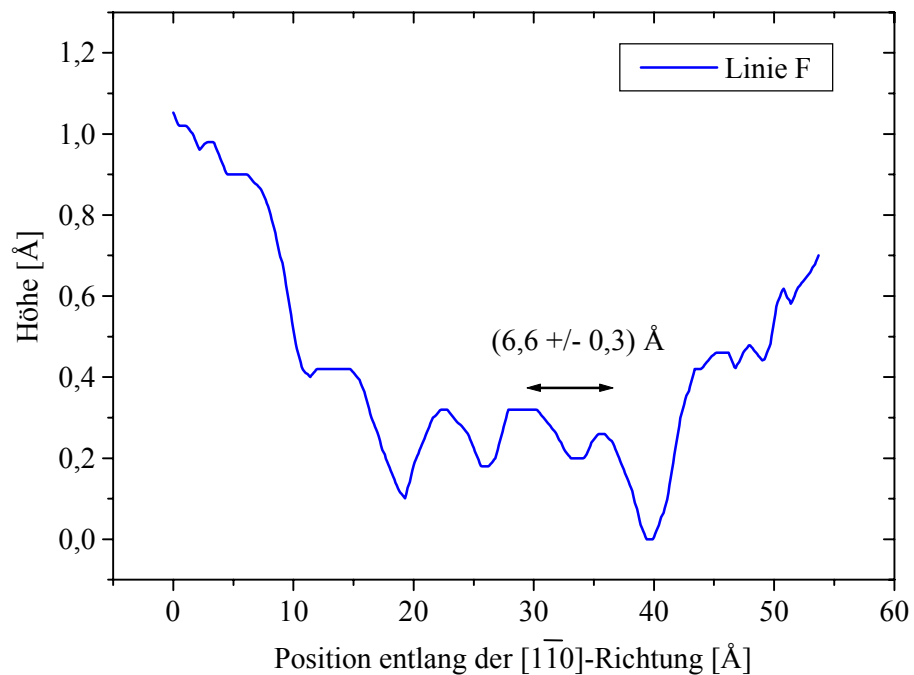


Bild 6.30 Linienprofilmessung entlang der in Bild 6.28 (d) eingezeichneten Linie F. Die Strukturen besitzen einen Abstand von $(6,6 \pm 0,3)\text{ \AA}$ von einander.

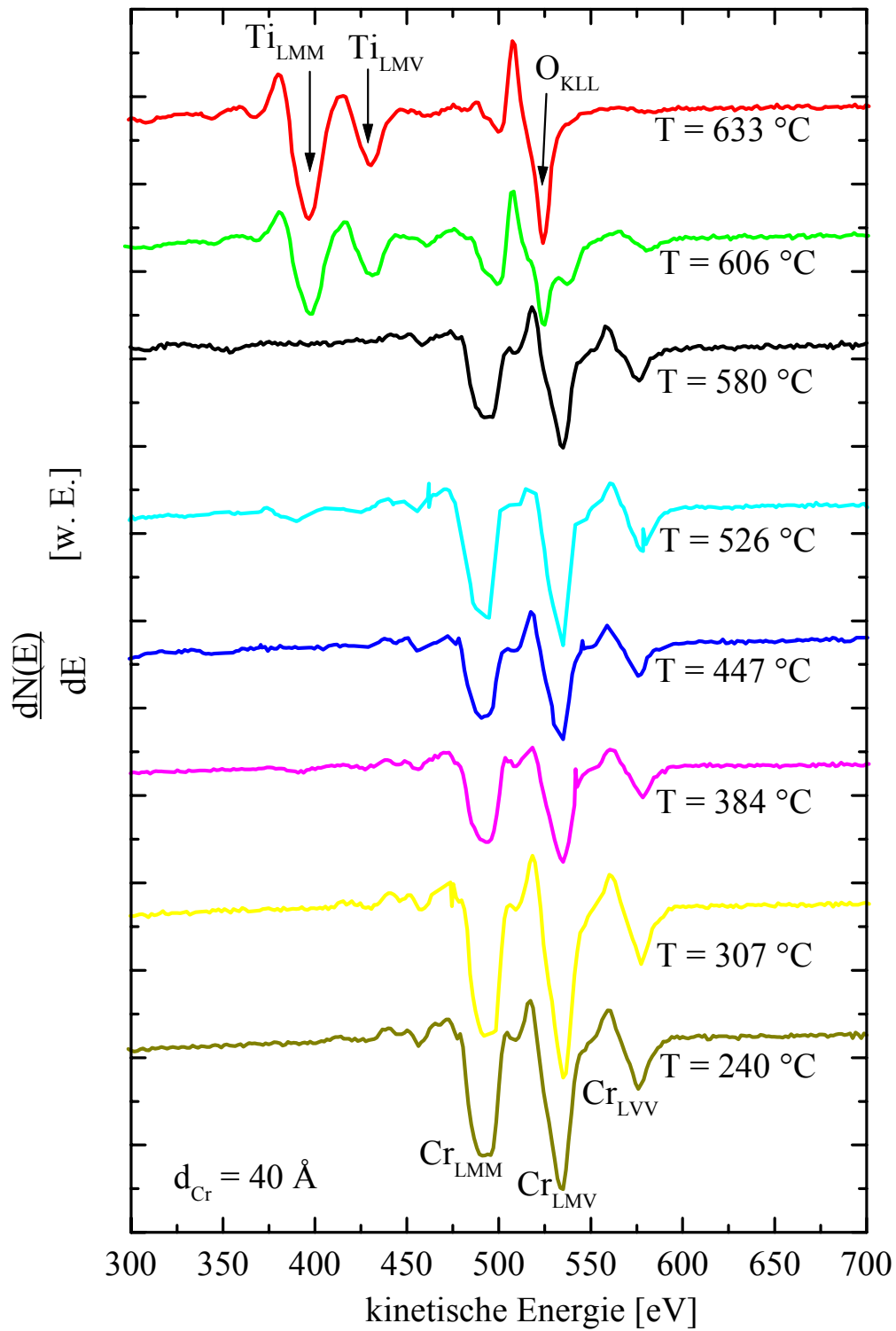


Bild 6.31 Auger-Spektren einer 40 Å dicken Cr-Schicht, die schrittweise von Raumtemperatur bis auf 633 °C geheizt wurde.

Oxidation der Cr Schicht im Auger-Spektrum an. Bei den Energien von 387 eV und 418 eV kommt es zum Auftreten der charakteristischen Ti-Übergänge des TiO₂-Kristalls. Mit weiter steigender Temperatur reduziert sich das Cr-Signal durch die Diffusion von Cr in das Substrat und das Spektrum wird zunehmend von Übergängen des Substrats dominiert. Ab einer Temperatur von 633 °C liegt der Cr-Anteil auf der TiO₂ (110)-Oberfläche unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 % einer Monolage für AES [ErK1985].

6.3.2 Einfluß der Temperatur auf die Cr/TiO₂-Grenzfläche

Der Einfluß der Anlaßbehandlung auf die atomare Struktur der Grenzfläche der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cr-Schichten auf einem TiO₂ (110)-Substrat wurde mit HRTEM untersucht. Die Cr-Schicht besitzt vor dem Heizprozeß eine über den gesamten Bereiche konstante Schichtdicke. Das präparierte Schichtsystem wurde 12 Stunden bei einem Restgasdruck von $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar geheizt. In Bild 6.32 ist die Grenzfläche einer bei $T = 500$ °C geheizten Probe zu sehen. Bild 6.33 zeigt die Untersuchung des Cr/TiO₂-Systems, welches auf $T = 600$

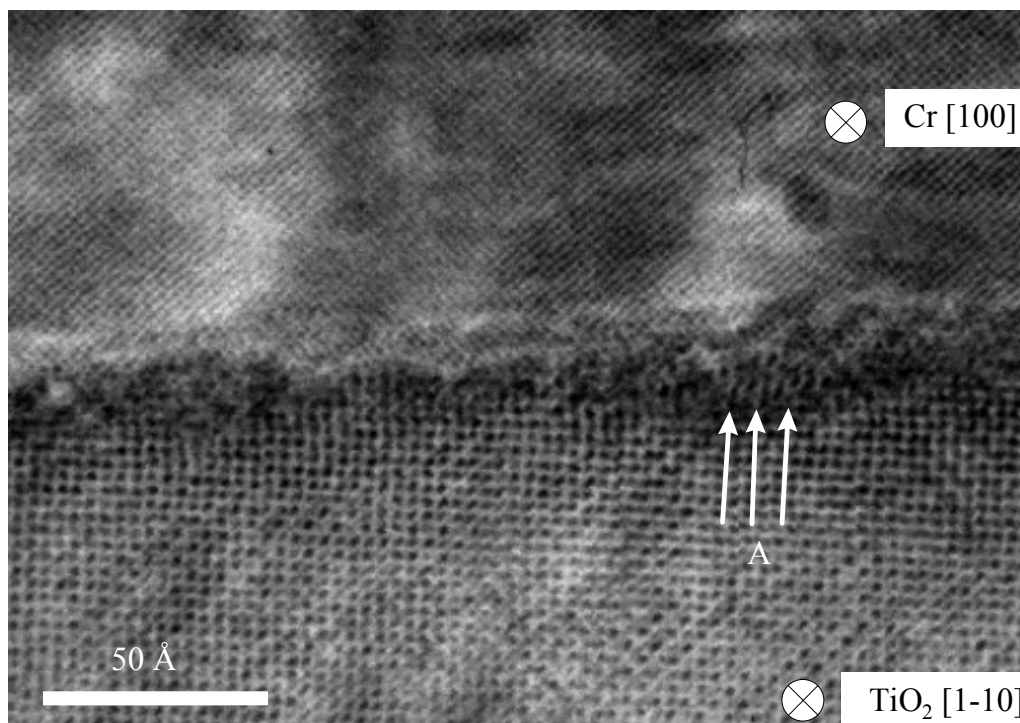


Bild 6.32 HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche einer bei Raumtemperatur auf der TiO₂ (110)-Oberfläche präparierten Cr-Schicht, welche anschließend 12 Stunden bei 500 °C geheizt wurde.

°C erwärmt wurde. Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls liegt in beiden Fällen parallel zu der [001]-Richtung des Substrates.

In beiden Bildern lassen sich sowohl im Substrat als auch in der Schicht die Gitterabstände auflösen. Die Struktur des TiO_2 -Kristalls ist in unmittelbarer Nähe zur Cr-Schicht stark gestört. Ein deutlicher Unterschied der beiden HRTEM-Aufnahmen zeigt sich bei Betrachtung der Grenzflächenstruktur der beiden Proben. Die Grenzfläche der bei $T = 500$ °C geheizten Probe ist durch strukturelle Defekten (A) gekennzeichnet. Hierbei lassen sich lokal einzelne Atomsäulen auflösen. Die Dicke der Cr-Schicht hat sich durch das Heizen nicht geändert. Nach einer Wärmebehandlung bei $T = 600$ °C zeigt sich eine Welligkeit der Grenzfläche. Diese Struktur ist mit der einer bei 400 °C abgeschiedenen Cr-Schicht vergleichbar, welche an der Unterkante von Cr-Clustern zum Substrat entsteht (Kapitel 6.2.2). Anhand der Gitterabbildung erkennt man, daß an der Grenzfläche eine Zwischenschicht vorliegt, deren Gitterstruktur von der des TiO_2 -Kristalls abweicht. Die Dicke der Cr-Schicht beträgt vor dem Heizen auf $T = 600$ °C (9 ± 1) nm und danach (5 ± 1) nm. Dies bedeutet, daß die Hälfte der Cr-Atome der Ausgangsschicht in die Zwischenschicht an der Grenzfläche eingebaut wurden oder in den TiO_2 -Kristall diffundiert sind.

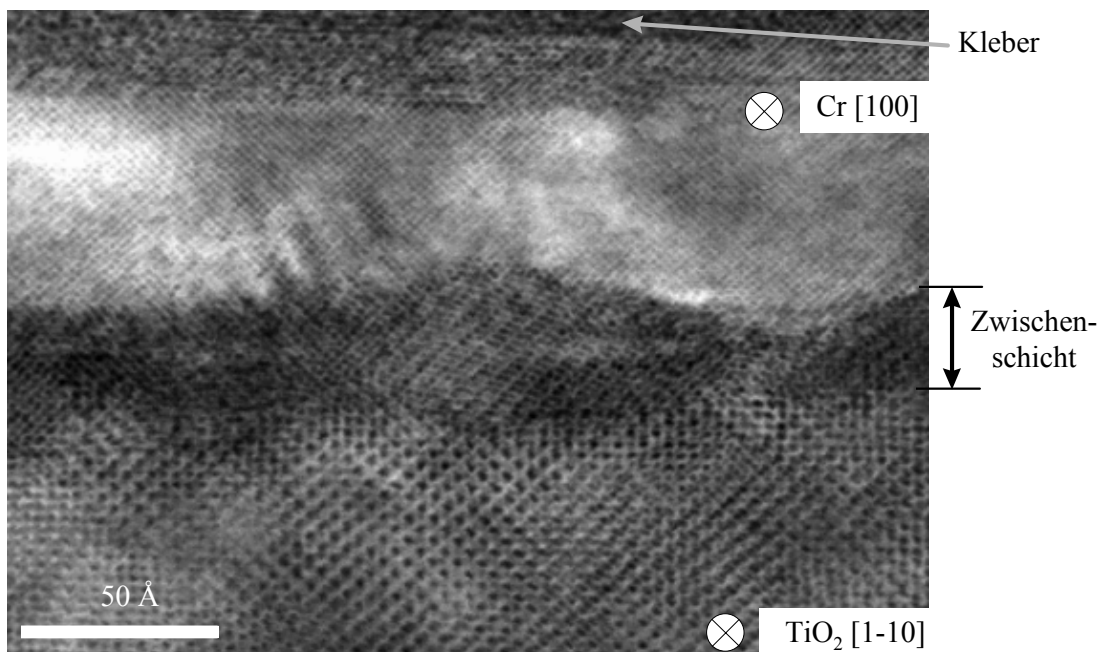


Bild 6.33 HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche einer bei Raumtemperatur auf der TiO_2 (110)-Oberfläche präparierten Cr-Schicht, welche anschließend 12 Stunden bei 600 °C geheizt wurde.

Kapitel 7 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnisse vor dem Hintergrund in der Literatur beschriebener Ergebnisse diskutiert. Auf der Basis der in den Kapiteln 6.1 und 6.2 vorgestellten Resultate werden in den Kapitel 7.1 und 7.2 Modellvorstellungen des Schichtwachstums bei Raumtemperatur ($T = 25\text{ °C}$) bzw. bei einer Substrattemperatur von 417 °C entwickelt. Die Diskussion der thermischen Stabilität des Systems Cr/TiO₂ erfolgt in Kapitel 7.3.

7.1 Cr/TiO₂ - Raumtemperaturexperimente

7.1.1 Cr-Wachstum auf der TiO₂ (110)-Oberfläche

Dieses Kapitel faßt die Ergebnisse der RTM-Studien des Cr-Schichtwachstums bei Raumtemperatur auf der TiO₂ (110)-Oberfläche zusammen. Zudem werden anhand der Ergebnisse der AES Rückschlüsse auf das Schichtwachstum gezogen. Das Anfangsstadium des Cr-Schichtwachstums auf dem TiO₂-Substrat wird analysiert und den Ergebnissen anderer Übergangsmetalle gegenübergestellt. Anhand der Studien erfolgt eine Betrachtung des Einflusses der Stöchiometrie der Substratoberfläche auf das Wachstum.

Struktur von Cr-Schichten auf der TiO₂(110) (1x1)-Oberfläche

Die vorgestellte RTM-Untersuchung des Wachstums einer $0,3\text{ Å}$ dicken Cr-Schicht auf der TiO₂ (110)-Oberfläche zeigt, daß sich die Cr-Atome auf den Reihen fünffach koordinierter Ti-Kationen anlagern. Die unter Kapitel 4.3.5 beschriebene Verbreiterung von mit der RTM-Spitze abgebildeten Strukturen (Bild 4.6), verhindert eine eindeutige Unterscheidung zwischen der Anlagerung eines einzelnen Atoms und eines Dimers. Aufgrund der begrenzten

Auflösung der RTM-Bilder läßt sich die Position zwischen den Sauerstoffbrückenreihen nicht ermitteln. In Bild 7.1 sind die möglichen Anlagerungspositionen in ein Modell der TiO_2 (110)-Oberfläche eingezeichnet. Ein Cr-Atom kann die Position oberhalb eines fünffach koordinierten Ti-Atoms (a), zwischen zwei fünffach koordinierten Ti-Atomen (b), oberhalb eines Sauerstoffatoms der (110)-Ebene (c) oder zwischen diesen Sauerstoffatomen einnehmen (d).

Wie die in Kapitel 6.1.1 vorgestellten RTS- und AES-Untersuchungen dieser Arbeit und die XPS-Messungen von Pan et al. [PDZ1993] zeigen, reagiert das Adsorbatatom mit dem Sauerstoff der Substratoberfläche. Es bilden sich chemische Bindungen aus, welche für die Grenzfläche charakteristisch sind. Die Orbitale der Metallatome besitzen einen direkten Überlapp mit denen der Atome der Oxidoberfläche. Ladungstransfer führt zur Bildung von Cr^{+2} -Ionen und einer Reduktion der Ti^{+4} -Ionen der Oberfläche, welche mit der Bildung von Ti^{+3} -Ionen noch nicht abgeschlossen zu sein scheint [PDZ1993]. Durch diese Reaktion kommt es zu einer Änderung der chemischen Umgebung der Sauerstoffatome. Dies führt zur strukturellen Störung der TiO_2 -Oberfläche. Auf Kosten einer Reduktion der TiO_2 -Oberfläche wird Sub-

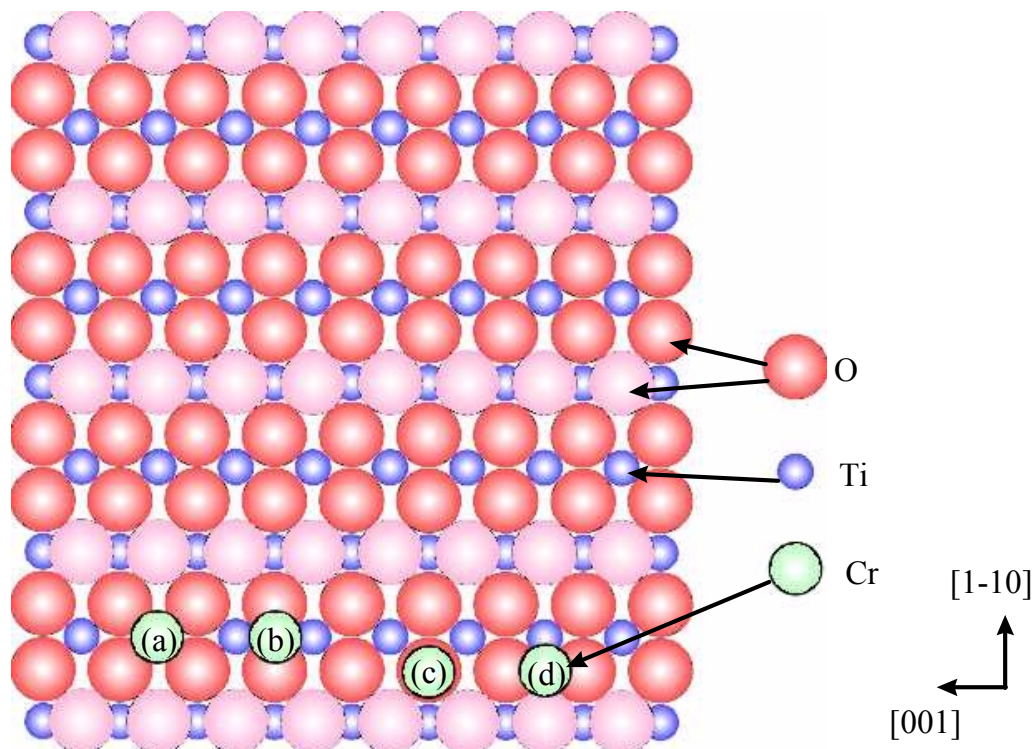


Bild 7.1 Skizze der TiO_2 (110)-Oberfläche. Zu Beginn des Schichtwachstums lagern sich Cr-Atome auf den Reihen fünffach koordinierter Ti-Atome der stöchiometrischen TiO_2 (110)-Oberfläche an.

stratsauerstoff in die erste Lage der Cr-Schicht eingebaut. Eine Anlagerung der Cr-Atome an den Sauerstoffbrückenreihen scheint plausibel, da hier die Sauerstoffatome schwächer als in der (110)-Ebene gebunden sind und ein Einbau in eine sich bildende Cr-Oxidschicht leichter erfolgen kann. Berechnungen auf der Basis der *ab initio* Dichtefunktionaltheorie von Giordano et al. [GPB2001] für die Systeme Ag/TiO₂, Au/TiO₂ und Cu/TiO₂ weisen auf eine bevorzugte Keimbildung entlang der Sauerstoffbrückenreihen hin.

Querverbindungen zwischen den Reihen fünffach koordinierter Ti-Atome im RTM-Bild entsprechen, wie unter Kapitel 3.2.1 beschrieben, den stabilisierenden Elementen einer lokalen (1x2)-Rekonstruktion der Oberfläche. Diese Strukturmerkmale lassen sich, analog zu der Beobachtung von Lai, Xu und Goodman [LXG1998] für das reaktive System Al/TiO₂, mit der einhergehenden Störung der Struktur der Sauerstoffbrückenreihen interpretieren. Die Reduktion des TiO₂-Kristalls ist bei einer Schichtdicke von einer ML abgeschlossen, wobei die Untersuchungen von Pan et al. [PDZ1993] zeigen, daß die Cr-Atome nur mit den Atomen der Substratoberfläche reagieren.

Für Schichtdicken unterhalb von 0,5 Å sind Keimbildungsprozesse dominant. Das Verschwinden der Beugungsmaxima im LEED zeigt, daß ab einer Bedeckung von 0,5 Å keine langreichweitige Ordnung (> 100 Å) mehr vorhanden ist. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Substrat und Oberfläche ist der Diffusionspfad auftreffender Cr-Atomen begrenzt. Es muß davon ausgegangen werden, daß in jeder Einheitszelle der Oberfläche mindestens ein Keimbildungszentrum liegt. Die Diffusionslänge der Cr-Atome ergibt sich aus der Distanz zwischen Sauerstoffbrückenreihen und der energetisch günstigsten Positionen oberhalb der Ti-Reihen, diese liegt bei ≤ 3 Å.

Das Schichtwachstum läßt sich mit der unter Kapitel 2.1.1 vorgestellten Modellvorstellung des pseudo Lagenwachstums von K. H. Ernst et al. [ELZ1993] beschreiben. Bis zu einer Schichtdicke von 1 Å findet ein zweidimensionales Inselwachstum durch die Anlagerung hinzukommender Atome an bestehende Keime statt. Atome, welche auf einer bereits existierende Insel ankommen, diffundieren zu der energetisch bevorzugten Position am Inselrand (Bild 7.2). Die flachen Cluster im Anfangsstadium des Schichtwachstum zeigen, daß die sich ausbildenden Cr-O-Bindungen stärker als die Cr-Cr-Metallbindung sind. Durchmesser und Höhe der Inseln im Submonolagenbereich liegen in der Größenordnung, wie sie auch bei den reaktiven Systemen V/TiO₂ [BWM1999] und Al/TiO₂ [LXG1998] beobachtet werden. Die im

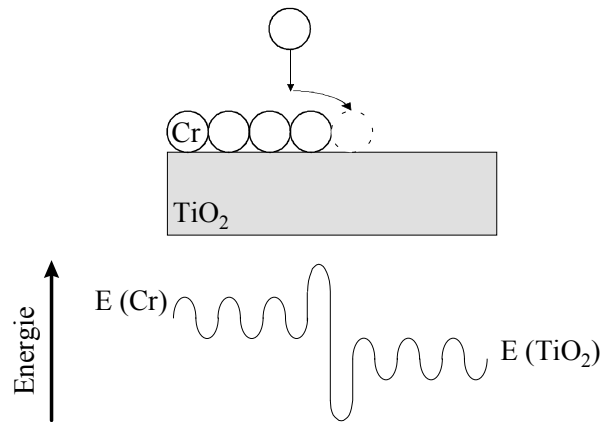


Bild 7.2 Schematische Darstellung der Potentialverhältnisse im Anfangsstadium des Schichtwachstums für ein Cr-Atom, welches auf eine bereits bestehende Insel trifft.

Vergleich zu nicht reaktiven Systemen wie Pd/TiO₂ [XLZ1997], Au [LCV1998] und Cu/TiO₂ [CBH2000] wesentlich größere Clusterdichte hat ihre Ursache in der starken Substrat/Adsorbat-Wechselwirkung.

Wird die Schichtdicke von 1 Å überschritten, so setzt der Aufbau einer zweiten Lage auf bereits bestehen Inseln ein. Verantwortlich für den Übergang des zweidimensionalen Wachstums in das dreidimensionale ist, wie in Kapitel 2.1.1 diskutiert, die Verschiebung der Potentialniveaus von Insel und Substrat mit zunehmender Schichtdicke. Es beginnt das Wachstum von metallischen Cr-Inseln auf einer Schicht oxidiertes Cr-Cluster. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Lai, Xu und Goodman [LXG1998] für das reaktive Metall Al zeigen einzelne Inseln keinen peripheren Rand, welchen diese Autoren durch die Rekonstruktion von Ti- und O-Atomen in der Nähe der Al-Inseln erklären. Wie sich an dem Verlauf des Bedeckungsgrades in Bild 6.10 (b) erkennen läßt, bleibt dieser mit zunehmender Cr-Schichtdicke im Bereich von 1 bis 5 Å konstant bei $\theta = 80 \pm 2 \%$. Dies bedeutet, daß das zusätzliche Material auf bestehenden Inseln aufwächst, während sich die Auffüllung der Inselzwischenräume verlangsamt.

Anhand des Verlaufs der normierten Intensitätsverhältnisse der Auger-Signale von TiO₂-Substrat und Cr-Schicht in Abhängigkeit der abgeschiedenen Cr-Menge lassen sich komplementäre Aussagen über den Bedeckungsgrad der Substratoberfläche treffen. Bei Cr-Schichtdicken unter 1,6 Å kommt es zur Abweichung des Auger-Amplitudenverhältnisses von dem in Gleichung 6.1 angegebenen theoretischem Verlauf. In diesem Bereich I sind keine Aussagen über den Bedeckungsgrad als Funktion der Schichtdicke möglich. Die Überein-

stimmung des Verlaufs der Datenpunkte mit der theoretischen Kurve für einen Bedeckungsgrad von $\theta = 70\%$ im Bereich II in Bild 6.2 ist durch das Inselwachstum zu interpretieren. Die Übereinstimmung des Kurvenverlaufs für $\theta = 100\%$ oberhalb von $3,5 \text{ \AA}$ signalisiert die vollständige Bedeckung der Substratoberfläche mit Cr. Sowohl RTM-Untersuchung als auch AES-Studien bestätigen die in Kapitel 2.1.1 beschriebene Modellvorstellung. Der Übergang des anfänglichen zweidimensionalen Schichtwachstums in ein dreidimensionales Wachstum bei einer Substratbedeckung von $\sim 80\%$ deckt sich mit den Vorhersagen von Pan et al. [PDZ1993] auf der Basis spektroskopischer Messungen.

Die Auswertung der RTM-Bilder zeigt, daß die Inselgröße sich mit zunehmender Bedeckung nur geringfügig ändert. Verantwortlich für diese Größenbegrenzung der Inseln vor dem Einsatz der Koaleszenz können Spannungsfelder sein, welche von der Gitterfehlpassung an der Grenzfläche zwischen Cr-Inseln und TiO_2 -Substrat hervorgerufen werden. Dieses Phänomen könnte dem selbst-limitierenden Wachstum von Strukturen entsprechen, welches auf Halbleiteroberflächen beobachtet wird [DVZ1997], [TeT1993], [WGW1998]. Die Spannungsfelder um den Cluster behindern das weitere Wachstum durch die Erhöhung der Aktivierungsbarriere für einen weiteren Einbau an der Inselkante. So können diffundierende Cr-Atome nicht mehr in bestehende Cluster, welche eine kritische Größe überschritten haben, eingebaut werden. Diese Atome bilden neue Keime, diffundieren bis zu einer möglichen Anlagerung oder bauen eine weitere Lage auf der bestehenden Insel auf.

Oberhalb einer Schichtdicke von 5 \AA kommt es zur Koaleszenz bestehender Inseln und hierdurch zu einer Abnahme der Inseldichte. Treibende Kraft der Inselkoaleszenz ist die Minimierung der Gesamtenergie, in welche die Oberflächenenergie, die Grenzflächenenergie und die Dehnungsenergie eingeht. Schließlich setzt die vollständigen Bedeckung der Substratoberfläche ($\theta = 1$) ein. Die sehr kleine mittlere Rauigkeit der Schicht von 1 \AA ist ein Zeichen der hohen Mobilität der auf den Inseln ankommenden Cr Atome. Aufgrund der geringen Schichtrauhigkeit sind bis zu einer Schichtdicke von 10 \AA Substratstufen erkennbar.

Die Auswertung der Inselform zeigt, daß die Cluster in $[001]$ -Richtung gegenüber der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrates um einen Faktor 1,78 verlängert sind. Die Ursache liegt zum einen in der Anisotropie des Oberflächendiffusionskoeffizienten. Es ist anzunehmen, daß Cr-Atome parallel zu der Reihenstruktur des Substrates eine höhere Mobilität besitzen als senkrecht zu dieser. Dieses Phänomen wurde bereits für die Systeme Au/TiO_2 [LCV1998] und Pd/TiO_2

[XLZ1997] nachgewiesen. Der Raum zwischen benachbarten Sauerstoffbrückenreihen entlang der [001]-Richtung des Substrates nimmt in diesen Systemen die Rolle von Kanälen ein. So ist oberhalb der Reihen fünffach koordinierter Ti-Atome eine schnellere Diffusion der Metallatome zu erwarten, als in der hierzu senkrechten $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Zudem spielt die sehr unterschiedliche Gitterfehlpassung in [001]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung der TiO_2 (110)-Oberfläche von 2,8 % bzw. 12,7 % eine entscheidende Rolle beim Wachstum der Cluster. Durch diese kann sich mit zunehmender Größe ein anisotropes Spannungsfeld im Cluster aufbauen, welches das weitere Wachstum beeinflusst und zu einer Verlängerung der Inseln in Richtung der geringeren Fehlpassung führt.

Untersuchungen an dickeren Cr-Schichten ($d_{\text{Cr}} > 30 \text{ \AA}$) zeigen, daß deren Struktur aus sich einander überlappenden Inseln besteht. Das Substrat ist hierbei vollständig bedeckt. LEED-Untersuchungen bestätigen die in Gleichung 6.3 angegebene Orientierung der Schicht.

Es hat sich gezeigt, daß krz Metalle wie beispielsweise Nb [MWD2000], V [ZhH1992], Fe [PaM1993a] oder Cr [PDZ1993] epitaktisch auf der TiO_2 (110)-Oberfläche aufwachsen. Wo hingegen die (110)-Ebene des Metalls die dichtest gepackte Ebene ist, welche die geringste Oberflächenenergie besitzt. Wäre die Epitaxiebeziehung durch die Oberflächenenergie des abgeschiedenen Materials bestimmt, so läge die (110)-Oberfläche des Metalls parallel zur (110)-Substratoberfläche. Bei der beobachteten Orientierungsbeziehungen liegen jedoch die (001)-Ebene des Cr und die (110)-Ebene des TiO_2 parallel. Eine Anpassung beider Gitter kann man sich unter der Annahme, daß zwei krz-Einheitszellen in einer rechteckige (110) TiO_2 -Oberflächeneinheitszelle liegen, vorstellen [DPM1993]. Die [001]-Richtung des Metalls verläuft parallel zur [001]-Richtung des Substrats. Dies legt den Schluß nahe, daß die Orientierungsbeziehung durch die niedrigere Grenzflächenenergie bestimmt wird. Die Cr-Schicht kann einerseits über einen weiten Bereich inkohärent mit dem Substrat und den Gitterparametern des Cr-Festkörpers oder unter Spannung pseudomorph, um sich dem Substrat anzupassen, aufwachsen. Ein pseudomorphes Wachstum entlang der TiO_2 [001]-Richtung im Anfangsstadium des Cr-Schichtwachstums ist aufgrund der relativ geringen Fehlpassung von 2,8 % denkbar. Die kritische Schichtdicke h_c , bei welcher eine Fehlpassungsversetzung zum Ausgleich der Verspannung in der Schicht eingebaut wird, kann in erster Näherung über den von van der Merwe [Mer1963] angegebenen Zusammenhang

$$h_c = \frac{3a_{\text{Schicht}}(1 - \ln(3\pi\varepsilon))}{16\pi\varepsilon} \quad (7.1)$$

berechnet werden. Hierbei werden gleiche Schermodule von Schicht und Substrat und die Poisson-Zahlen $\nu_{\text{TiO}_2} = \nu_{\text{Cr}} = 0,3$ angenommen, was für das betrachtete System eine gute Näherung ist. a_{Schicht} bezeichnet den Gitterparameter der Schicht. So ist bei einer Fehlpassung ε von 2,8 % ab der zehnten ML mit einer Versetzungsbildung aufgrund der Fehlpassung zu rechnen. Bei einer Gitterfehlpassung von 12,7 % liegt Volmer-Weber Wachstum vor.

Struktur von Cr-Schichten auf der TiO₂ (110) (1x2)-Oberfläche

Das Wachstumsverhalten wird durch die Reaktivität des Metalls bestimmt und läßt sich über die Stöchiometrie der TiO₂-Oberfläche beeinflussen. Hierzu wurde das Cr-Schichtwachstum auf einer (1x2)-rekonstruierten Oberfläche untersucht. Das Schichtwachstum auf der reduzierten Substratoberfläche zeigt keine wesentlichen Unterschiede zum Wachstumsverhalten auf der (1x1)-Oberfläche. Ab einer Schichtdicke von 1 Å stimmen Inseldichte, mittlerer Inseldurchmesser, Inselfläche, Schichtrauhigkeit und Bedeckungsgrad der Substratoberfläche innerhalb des statistischen Fehlers weitestgehend überein. Einer Zunahme der Inselgröße wirken wie im Fall der (1x1)-rekonstruierten Oberfläche Spannungsfelder, welche von der Gitterfehlpassung an der Grenzfläche zwischen Cr-Inseln und TiO₂-Substrat hervorgerufen werden, entgegen. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen auch Luo et al. [LCL2000], die bei Keimbildung und Schichtwachstum von Ag auf der TiO₂ (110)-Oberfläche mit LEIS und RTM keine Unterschiede zwischen der (1x1)- und der (1x2)-Rekonstruktion finden.

Die Verminderung der Sauerstoffatome auf einer reduzierten Oberfläche gegenüber der (1x1)-Oberfläche, aufgrund des Fehlens jeder zweiten Sauerstoffbrückenreihe, beeinflusst die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat. Der Diffusionspfad eines auftreffenden Cr-Atoms vor einer Reaktion mit den O-Atomen der Oberfläche ist vergrößert, wodurch sich die Keimdichte reduziert. Hierfür würde der Verlauf der Inseldichte (Bild 6.10 e) im Anfangsstadium des Schichtwachstums ($d_{\text{Cr}} < 5 \text{ \AA}$) sprechen. So liegt die Inseldichte der reduzierten

Oberfläche in diesem Bereich systematisch unterhalb der Inseldichte auf der stöchiometrischen Oberfläche.

Aufgrund der geänderten Stöchiometrie der Substratoberfläche ist davon auszugehen, daß der Anteil oxidierter Cr-Atome auf der reduzierten Oberfläche geringer ist. Analoge Beobachtungen machen Zhang und Henrich [ZhH1992] an dem System V/TiO₂. Ebenso ist anzunehmen, daß die Diffusion der Cr-Atome auf einer reduzierten Substratoberfläche in den Festkörper, wie sie beispielsweise für das System Mo/TiO₂ bei Raumtemperatur von Domenichini et al. [DPB2000] nachgewiesen wurde, begünstigt wird. Die Defektdichte der TiO₂-Oberfläche erhöht sich durch deren Reduktion. Defekte bilden Zentren der Keimbildung, da an diesen diffundierende Adatome aufgrund ihrer längeren Verweildauer eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines stabilen Dimers besitzen. So kann eine erhöhte Defektdichte zu einer höheren Keimdichte führen. Die Experimente zeigen, daß der Einfluß der diskutierten Effekte auf die Schichtstruktur gering ist, da sich kein signifikanter Unterschied des Cr-Schichtwachstums auf den unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen nachweisen läßt.

Cr-Wachstum im Vergleich zu Wachstum von Pd, Cu und Au auf der TiO₂ (110)-Oberfläche

In Bild 7.3 ist die Dichte der Cr-Inseln als Funktion der Schichtdicke auf der (1x1)- und (1x2)-rekonstruierten TiO₂ (110)-Oberfläche den in der Literatur vorliegenden Ergebnissen anderer Adsorbatmetallen gegenübergestellt. Die Wachstumsstudien der Metalle Pd [XLZ1997], Cu [CBH2000] und Au [LCV1998] wurden jeweils bei Raumtemperatur auf der stöchiometrischen (110)-Oberfläche durchgeführt. Die Aufdampfraten in den Experimenten lagen bei 0,2 Å/min. für Pd [XLZ1997], 0,3 Å/min. für Cu [CBH2000] und 0,2 Å/min. für Au [LCV1998]. Die Inseldichte des reaktiven Metalls Cr liegt bei einer Schichtdicke zwischen 1,0 und 5,0 Å um einen Faktor 7 bis 9 über der entsprechenden Inseldichte der Elemente Cu, Pd und Au.

Ist die Desorption von auf die Substratoberfläche auftreffenden Atomen zu vernachlässigen, so liegt vollständige Kondensation vor. Bei einer kritischen Keimgröße von einem Atom, wird hierfür von Venables [Ven1973] der Exponent p in Gleichung 2.4 zu $p = 1/3$ für das Wachs-

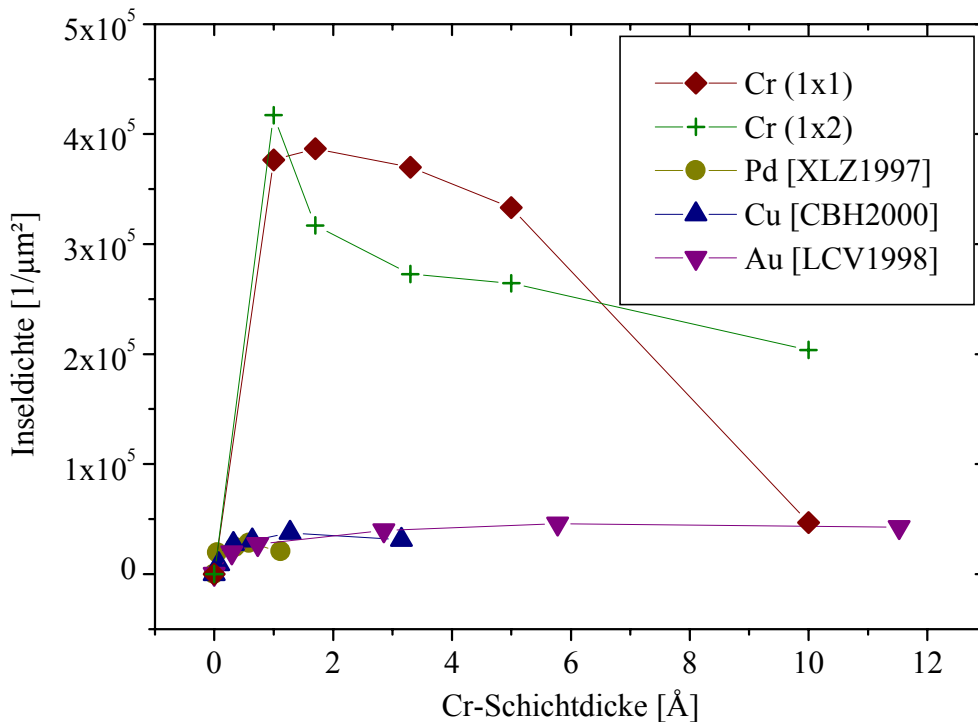


Bild 7.3 Vergleich des Verlaufs der Inselldichte als Funktion der abgeschiedenen Cr-Schichtdicke auf der TiO_2 (110)-Oberfläche mit den Ergebnissen der Systeme Pd/TiO_2 [XLZ1997], Cu/TiO_2 [CBH2000] und Au/TiO_2 [LCV1998].

tum von zweidimensionalen Inseln angegeben. Die um einen Faktor 5 höhere Aufdampftrate bei der Abscheidung von Cr auf der TiO_2 (110)-Oberfläche, im Vergleich zu den Wachstumsuntersuchungen der Metalle Pd, Cu und Au, führt zu einer um das 1,7-fach höheren Inselldichte. Unter der Annahme, daß die in Gleichung 2.4 angegebene Sättigungskeimdichte keine materialabhängigen Vorfaktoren besitzt, ergibt sich für auf die Substratoberfläche auftreffende Cr-Atome eine gegenüber Pd, Cu und Au um zwei Größenordnungen niedrigere Diffusionskonstante bei Raumtemperatur. Die Ursache der größeren Cr-Inselldichte, im Vergleich zu den nicht reaktiven Elementen Pd, Cu und Au, ist in der höheren Aktivierungsenergie für die Cr-Diffusion zu sehen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts belegen, daß das Wachstum der Cr-Schicht auf den beiden untersuchten Rekonstruktionen der Oberfläche keine großen Unterschiede zeigt. Hingegen besitzt die Reaktivität des abgeschiedenen Metalls einen starken Einfluß auf die Diffusion der Atome auf der Oberfläche und kontrolliert hierdurch die Struktur der Bedeckung im Anfangs-

stadium des Schichtwachstums. Die vorliegenden Ergebnisse stützen die Annahme, daß neben der Sauerstoffaffinität die Form des einzelnen Clusters von der Struktur der Substratoberfläche und der Gitterfehlpassung der beiden Materialien bestimmt wird.

7.1.2 Chemische Reaktionen im Anfangsstadium des Cr-Schichtwachstums auf der TiO₂ (110)-Oberfläche

Anhand der Ergebnisse der AES werden in diesem Kapitel die an der Grenzfläche ablaufenden Reaktionen besprochen. Die elektronische Struktur von Cr-Schichten unterschiedlicher Dicke wird anhand der gemessenen lokalen Zustandsdichte diskutiert. Hiernach erfolgt eine thermodynamische Betrachtung der möglichen Reaktionen an der Grenzfläche.

Aus den AES-Untersuchungen während des Cr-Schichtwachstums auf der stöchiometrischen TiO₂ (110)-Oberfläche lassen sich Aussagen über die Änderung der elektronischen Struktur der Festkörperoberfläche ableiten. Die Abnahme des Verhältnisses der Augeramplituden des Ti LMV-Übergangs zum Ti LMM-Übergang mit zunehmender Schichtdicke kann nach den Autoren Solomon und Baun [SoB1975] und Rav et al. [RSH1980] über die Reduktion der Ti⁺⁴-Ionen der TiO₂-Oberfläche in Ti⁺ⁿ-Ionen (n<4) erklärt werden. Der Ladungstransfer durch die sich ausbildende chemische Bindung führt zur Oxidation der auf die Oberfläche treffenden Cr-Atome. Diese Redoxreaktion an der Grenzfläche ist nach einer Bedeckung mit einer Cr-Schichtdicke von 1 Å abgeschlossen. Die bei Raumtemperatur begrenzte Diffusion der O- und Cr-Atome verhindert hierbei weitere Grenzflächenreaktionen.

Die Studien der Rastertunnelspektroskopie dokumentieren ebenfalls die Oxidation der Cr-Atome im Anfangsstadium des Schichtwachstums. Die im Experiment bestimmte lokale elektronische Zustandsdichte einer 1,7 Å dicken Cr-Schicht besitzt bei 0,5 und 1,0 eV charakteristische Peaks (Bild 6.4). Diese Leitungsbandstrukturen sind das Resultat unbesetzter Cr 3d-Zustände. Die Energielücke weist auf eine Bandstruktur hin, welche der eines Halbleiters entspricht. In diesem Schichtdickenbereich werden die auf die TiO₂ (110)-Oberfläche treffenden Cr-Atome oxidiert. Bei der Identifizierung des Oxides muß beachtet werden, daß die elektronische Struktur von der, welche für eine Festkörperoxid zu erwarten wäre, abweicht.

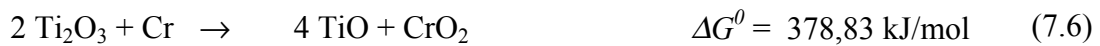
Hier kommen sowohl Grenzflächen- als auch Oberflächeneffekte zum Tragen [ZED1998]. Zudem hängt die lokale elektronische Struktur der Inseln von der lokalen Anordnung der Atome und der Clustergröße ab, wodurch sogenannte *quantum size* Effekte auftreten können [XLZ1997]. Ein Vergleich der gemessenen Spektren mit Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie von Cr-Oxiden von Veliah et al. [VXP1998] erlaubt keine eindeutige Zuordnung des Oxides.

Das Spektrum der normierten differentiellen Leitfähigkeit einer 10 Å dicken Cr-Schicht auf einer TiO₂ (110)-Oberfläche weist einen charakteristischen Peak auf (Bild 6.3). Dieser liegt 0,06 eV unterhalb der Fermi-Energie. Durch den Vergleich der im Experiment gemessenen lokalen elektronischen Zustandsdichte mit der Bandstruktur von Cr läßt sich dieser Peak als Oberflächenzustand identifizieren. Der Oberflächenzustand besitzt $d_{3z^2-r^2}$ -Symmetrie und ist charakteristisch für (001)-Oberflächen von krz-Metallen [SPD1995]. Er resultiert von einem ungestörten d-Orbital, welches in das Vakuum über der Oberfläche hineinreicht. Die energetische Lage des Zustandes stimmt mit Ergebnissen der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie und selbst konsistenten *tight-binding* Berechnungen der Cr (001)-Oberfläche der Autoren Klebanoff et al. [KVF1985], [KRL1984] überein. Die lokale Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie einer 10 Å dicken Cr-Schicht auf einer TiO₂-Oberfläche entspricht der einer (001)-Oberfläche des Cr-Festkörpers.

Die Untersuchungen des Kapitels 6.1 deuten darauf hin, daß das Schichtwachstum durch die Sauerstoffaffinität, aber auch durch andere Faktoren, wie z. B. durch die Gitterfehlpassung auftretende innere Spannungen und die Anwesenheit einer Zwischenschicht, wie die Cr-Oxidschicht, die sich an der Grenzfläche bildet, beeinflußt wird. Wie die Untersuchungen der Kapitel 6.2 und 6.3 zeigen, erfolgt das Wachstum der ersten Lagen bei Raumtemperatur in einem Nichtgleichgewichtszustand. So kommt es an der Grenzfläche zur Ausbildung eines Oxids, welches thermodynamisch instabil ist. Bei Raumtemperatur begrenzt die Aktivierungsenergie für Diffusion der beteiligten Komponenten eine weitere Reaktionen und das Wachstum der thermodynamisch günstigsten Struktur. Da die Oberflächenenergie von TiO₂ mit 0,35 J/m² [OBS1975] wesentlich kleiner als die des Chroms mit 2,1 J/m² [SOB1997] ist, resultiert das anfänglich zweidimensionale Wachstum von der starken Bindung an der Grenzfläche. Allgemein wird das Wachstum eines Metalls auf einem Oxid bei niedrigen Temperaturen

durch die Kinetik bestimmt [Cam1997]. Kinetische Begrenzungen wirken der Ausbildung der thermodynamisch günstigsten Struktur der Cr-Abscheidung bei Raumtemperatur entgegen.

Eine exakte Betrachtung der Redox-Reaktion an der Grenzfläche ist kompliziert, da sich die thermodynamischen Größen im Fall von dünnen Schichten von denen des Festkörpers unterscheiden [ZhH1992]. Bei einer Temperatur von $T = 300$ K lassen sich die möglichen Festkörperreaktionen anhand der von Reed [Ree1971] tabellierten Volumendaten berechnen zu:



Nur für Reaktion 7.2 ergibt sich eine negative freie Enthalpie ΔG^0 und ist somit unter dem thermodynamischem Aspekt möglich. Zu einer exothermen Reaktion an der Grenzfläche kann es auch bei der Bildung von Magnéli-Phasen kommen, welche in ihrer Stöchiometrie zwischen TiO_2 und Ti_2O_3 liegen. Dies legt den Schluß nahe, daß Ti-Ionen an der Grenzfläche vom Oxidationszustand +4 in den Oxidationszustand +3 reduziert werden. Cr-Atome werden bei der Bildung von Cr_2O_3 zu Cr^{+3} -Ionen oxidiert. Gemäß Gleichung 7.2 überträgt ein Cr-Atom drei Elektronen auf die Ti-Ionen in der Oberfläche. Bei einer Packungsdichte der Ti-Ionen in der (110)-Ebene des Substratkristalls von $10,44 \text{ nm}^{-2}$ sind hierfür $3,48$ Cr-Atome pro nm^2 notwendig. Geht man von einer Packungsdichte der Cr-Atome in der (100)-Ebene des Cr-Festkörpers aus ($12,06 \text{ nm}^{-2}$), so sollte nach diesen Überlegungen die Redoxreaktion ab einer Schichtdicke von $0,5 \text{ \AA}$ abgeschlossen sein. Die Abnahme des Ti LMV/Ti LMM-Augeramplitudenverhältnisses bis zu einer Cr-Schicht von 1 \AA Dicke zeigt jedoch, daß erst ab dieser Schichtdicke eine Sättigung der Substratreaktivität vorliegt. Da die Oberfläche nicht die thermodynamische Stabilität des Festkörpers besitzt, ist hierin die Ursache dieser Diskrepanz zu sehen. So kommt es ähnlich wie bei dem System Fe/ TiO_2 [PMD1993] zu einer weiteren Reaktion, die thermodynamisch im Festkörper nicht ablaufen dürfte.

Die atomare Struktur der oxidierten Cr-Partikel läßt sich aus den gezeigten RTM-Bildern nicht erkennen. Bei Raumtemperatur kann es zur Formation unterschiedlicher Festkörperperoxide

kommen. Cr_2O_3 ist die thermodynamisch stabilste Modifikation und besitzt eine rhombohedrische Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 4,95 \text{ \AA}$ und $c = 13,58 \text{ \AA}$ [ZKD1997a]. Der Ferromagnet CrO_2 besitzt ebenso wie TiO_2 eine tetragonale Kristallstruktur mit vergleichbaren Gitterparametern $a = b = 4,419 \text{ \AA}$ und $c = 2,915 \text{ \AA}$. Oberhalb von 200°C kommt es zu einer Umwandlung dieses metastabilen Oxids [YCF2000]. An der TiO_2 -Grenzfläche kann es auch zur Bildung des metastabilen Cr_3O_4 kommen.

Die Bildung von metastabilem CrO_2 auf der Substratoberfläche scheint plausibel, da durch gleiche Kristallstruktur und ähnliche Gitterparameter wie TiO_2 eine gute Anpassung des Cr-Oxids möglich ist. Die thermodynamische Betrachtung in Gleichung 7.3 zeigt, daß dieses Oxid bei einer Festkörperreaktion nicht stabil ist, was die Bildung einer dünnen CrO_2 -Schicht jedoch nicht völlig ausschließt. Mit zunehmender Cr-Bedeckung auf der Oberfläche nimmt das O/Cr-Verhältnis ab und begrenzt die Bildung von CrO_2 und CrO_3 . Die Ausdehnung der oxidierten Strukturen senkrecht zu den Sauerstoffbrückenreihen der Oberfläche liegt bei $(14,7 \pm 1,3) \text{ \AA}$. Dies entspricht dem Abstand der Ti_2O_3 -Reihen der (1×2) -Rekonstruktion der TiO_2 (110)-Oberfläche in der Modellvorstellung von Onishi und Iwasawa [OnI1994] in Bild 3.6 (a). Die laterale Ausdehnung der Oxidpartikel spricht somit für die Anordnung des Cr-Oxids in Cr_2O_3 -Reihen auf der TiO_2 (110)-Oberfläche.

7.1.3 Struktur der Cr/TiO₂-Grenzfläche

Das diffuse Bildmuster an der Grenzfläche resultiert von einer teilweisen Abweichung der Säulenordnung entlang der Projektionsrichtung in beiden Materialien. Es kann ausgeschlossen werden, daß diese gestörte Zwischenschicht ein Resultat der TEM-Probenpräparation ist. So liefern geänderte Parameter bei der TEM-Probenpräparation für Untersuchungen an über 21 TEM-Proben das gleiche Ergebnis. Die lokal aufzulösenden Atomsäulen sprechen gegen eine amorphe Grenzflächenphase. Wie bereits mit HRTEM an der Grenzfläche der Systeme Nb/TiO₂ [MWD2000] und V/TiO₂ [WMD2001] beobachtet, liegt auch an der Cr/TiO₂-Grenzfläche eine kristalline Zwischenschicht mit einer hohen Defektdichte vor. Im Fall von Nb [MWD2000] und V [WMD2001] wird diese Zwischenschicht durch eine Redoxreaktion bei der Abscheidung des Metalls auf der TiO_2 (110)-Oberfläche erklärt. Die bei Raumtempe-

ratur kinetisch begrenzte Interdiffusion führt zu einer defektreichen Zwischenschicht, deren Ausdehnung auf den grenzflächennahen Bereich beschränkt ist. Diese Argumentation ist auch für das System Cr/TiO₂ gültig.

Es ist zudem sinnvoll das Anfangsstadium des Schichtwachstums in die Interpretation der Grenzflächenstruktur mit einzubeziehen. Wie die RTM-Ergebnisse aus Kapitel 6.1.1 belegen, erfolgt das Wachstum auf der TiO₂-Oberfläche durch Inseln. Die Ausdehnung dieser Inseln wird durch die von der Gitterfehlpassung hervorgerufenen Spannungsfelder limitiert. Die jeweiligen Inseln wachsen isoliert voneinander auf. Geht man vereinfachend davon aus, daß sich an der Grenzfläche jeder einzelnen Insel eine kohärente Grenzflächenstruktur ausbildet, so wird in diesen Bereichen das Kristallgitter stark verzerrt. Bild 7.4 zeigt dieses Verhalten schematisch anhand zweier Partikel, die je nach Projektionsrichtung nebeneinander bzw. hintereinander liegen. Die Anpassungsdehnungen an den Insel/Substrat-Grenzflächen führen zu einer Abweichungen der Säulenordnung entlang der Projektionsrichtung in beiden Materialien. Da die Probendicke in der Größenordnung von 100 Å liegt, können bei einem Inseldurchmesser von 20 Å fünf Inseln in Projektionsrichtung hintereinander liegen. Neben der Annahme der Redoxreaktion erklärt dies die in HRTEM-Untersuchungen beobachtete hohe Defektdichte der kristallinen Zwischenschicht. Da zwischen Substrat und Inseln eine epitakti-

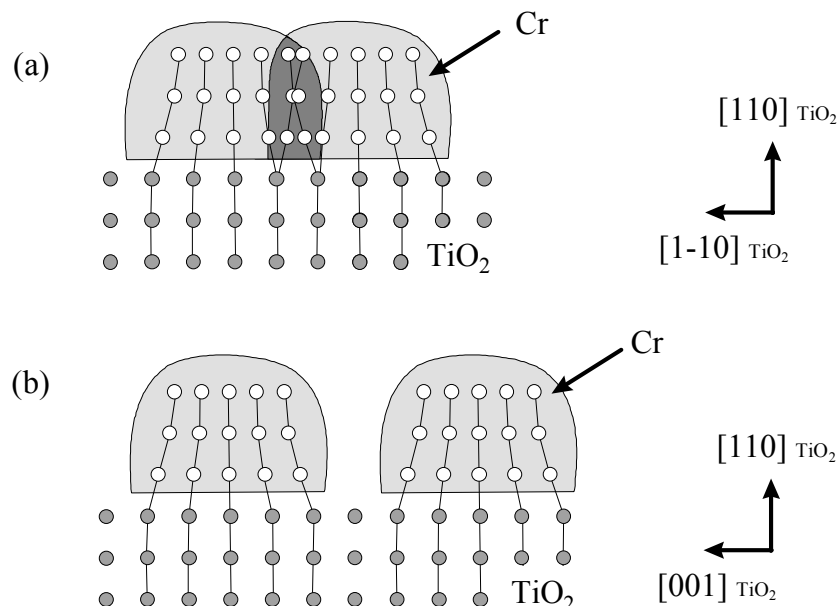


Bild 7.4 Modellvorstellung der Entstehung der Grenzflächenstruktur des bei Raumtemperatur präparierten Cr/TiO₂-Systems. In den Teilbildern (a) und (b) sind zwei Inseln in senkrechter zueinander liegenden Projektionsrichtungen dargestellt.

sche Orientierungsbeziehung besteht ist auch plausibel, daß diese für die geschlossene Schicht erhalten bleibt.

7.1.4 Bindung an der Cr/TiO₂-Grenzfläche

ELNES der Ti L_{2,3}-Kante

Bild 7.5 zeigt, wie die Ti L_{2,3}-Kante durch Anregung von Elektronen aus Ti 2p_{3/2} (= L₃) und Ti 2p_{1/2} (= L₂) Niveaus in unbesetzte Ti 3d-Zustände oberhalb der Fermi-Energie erzeugt wird. Anfangs- und Endzustand der Elektronen sind über die Dipolauswahlregel ($\Delta l = \pm 1$, Spin unverändert) mit einander verknüpft. In der Rutilstruktur von TiO₂ ist das zentrale Ti-Atom oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Im ungestörten Kristall bewirkt das oktaedrische Ligandenfeld eine Aufspaltung des Ti 3d-Bandes in zwei Unterniveaus mit den t_{2g} - und e_g -Symmetrien. Hierbei sind die e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) in Richtung der O-Liganden orientiert und bilden eine starke σ -Bindung mit den O 2p-Orbitalen. Aus diesem Grund ist die Linienform

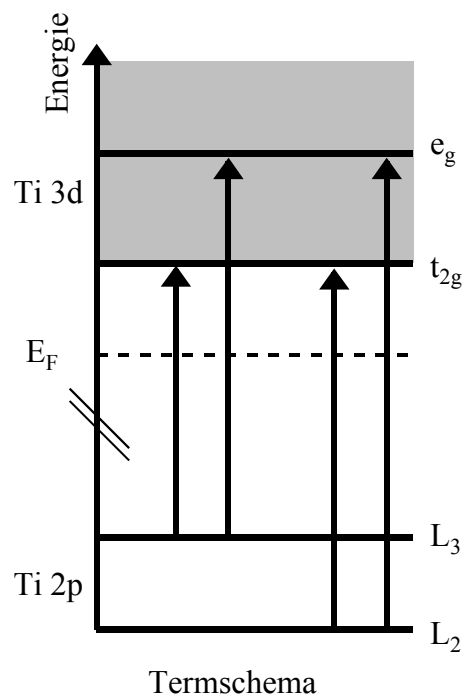


Bild 7.5 Schematische Darstellung der Elektronen-Energieniveaus von oktaedrisch mit O-Atomen umgebenen Ti-Ionen.

des e_g -Bandes sehr empfindlich gegenüber Veränderungen der lokalen Symmetrie der Metallkationen. Die niederenergetische Schulter des L_3 - e_g Übergangs im TiO_2 -Spektrum in Bild 6.14 S. 89 ist charakteristisch für eine tetragonale Gitterverzerrung [BES1988]. Die t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) des Ti-Ions sind jeweils zwischen die umgebenden O-Liganden gerichtet. Ihre Wechselwirkung mit den O 2p-Orbitalen über p-Bindungen ist nur schwach. Diese schwache Wechselwirkung spiegelt sich in der scharfen Linie des L_3 t_{2g} -Übergangs wider.

Die Aufspaltungsenergie des Ligandenfeldes läßt sich über $\Delta E(t_{2g} - e_g)$ abschätzen. Eine Änderung der Kristallfeldaufspaltung $\Delta E(t_{2g} - e_g)$ der Ti $L_{2,3}$ -Kante ist das Resultat der Störung der oktaedrischen Koordination in der Reaktionsschicht und signalisiert eine Änderung der Bindung bzw. des Oxidationszustandes der Ti-Kationen. In Tabelle 7.1 sind die von Lusvardi et al. [LBC1998] anhand von Spektren der O K-Kante bestimmten Aufspaltungsenergien $\Delta E(t_{2g} - e_g)$ für verschiedene Titanoxide aufgelistet. Die beobachtete Abnahme von $\Delta E(t_{2g} - e_g)$ von $(2,6 \pm 0,2)$ eV auf $(2,0 \pm 0,2)$ eV (Bild 6.14) an der Grenzfläche legt nahe, daß die Ti^{+4} -Kationen durch den Einfluß von Cr in der Reaktionsschicht zu Ti^{+3} -Kationen reduziert werden. Die Reduktion der Ti^{+4} -Kationen führt zudem zu einer Verschiebung von Anfangsniveau (Ti 2p) und Endniveau (Ti 3d) bezüglich des Vakuumniveaus und bewirkt die Energieverschiebung der gesamten Kante um $(1,0 \pm 0,2)$ eV.

Das Intensitätsverhältnis von L_3 - t_{2g}/L_3 - e_g in der Zwischenschicht verringert sich gegenüber dem TiO_2 -Festkörper (Bild 6.14 S. 89). Da die Intensitäten von der Anzahl unbesetzter d -Zustände abhängt, bedeutet eine Abnahme des Verhältnisses ein Auffüllen von Zuständen im t_{2g} Unterband bei der Reduktion der Ti^{+4} -Kationen. Eine symmetrische L_3 - e_g Peakform ist ein Indiz für die Aufhebung der oktaedrischen Ordnung der Ti^{+4} -Kationen im TiO_2 . Die unverän-

Tabelle 7.1 Aufspaltungsenergie $\Delta E(t_{2g} - e_g)$ verschiedener Titanoxide [LBC1998] und der Cr/ TiO_2 -Grenzfläche.

<i>Oxid</i>	<i>Ladungszustand</i>	<i>$\Delta E(t_{2g} - e_g)$</i>
TiO_2 (Rutil)	Ti^{+4}	2,7 eV
Ti_2O_3	Ti^{+3}	2,2 eV
TiO	Ti^{+2}	1,5 eV
Cr/ TiO_2 -Grenzfl.	Ti^{+n} (n<4)	$(2,0 \pm 0,2)$ eV

derte Form des $L_{3-t_{2g}}$ Peaks bedeutet, daß diese Orbitale nur schwach an der chemischen Wechselwirkung mit Cr beteiligt sind.

ELNES der O K-Kante

Die Kantenfeinstruktur der O K-Kante von Übergangsmetalloxiden wird durch die kovalente Mischung von Metall- und Sauerstoffzuständen geprägt [GGF1989]. Als doppelt negativ geladenes Ion wäre O im Zustand $1s^2 2s^2 2p^6$. Eine Anregung aus dem 1s in den 2p Zustand wäre somit nicht möglich. Eine kovalente Bindung wird im TiO_2 durch die 3d und 4sp Zustände des Metalls begünstigt. Die kovalenten Bindungsanteile führen zu einer Abnahme der besetzten 2p-Zustände.

Die O K-Kante läßt sich in zwei Regionen unterteilen. Die doppelte Peakstruktur am Kantenanstieg bei 526,0 und 528,6 eV kann den Metall 3d-Zuständen zugeordnet werden. Diese Struktur resultiert von der Anregung von Elektronen aus O 1s-Orbitalen in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus mit O 2p-Charakter [KLC1993]. Wie bei der Ti $L_{2,3}$ -Kante besitzen diese Niveaus t_{2g} - und e_g -Symmetrie. Die Verringerung der Kristallfeldaufspaltung in der Zwischenschicht, wodurch sich die Doublettstruktur nicht mehr auflösen läßt, ist in der Störung der Koordination in der Reaktionsschicht zu sehen.

Der Energieverlustbereich, der 10 eV oberhalb des Kantenanstiegs liegt, wird durch eine Struktur mit einer niederenergetischen Schulter dominiert. Diese ist O 2p-Zuständen zuzuordnen, die mit schwach strukturierten metallischen 4s- und 4p-Bändern des Ti hybridisieren [KLC1993]. Die Schulter resultiert von der oktaedrischen Umgebung des 3d-Übergangsmetallatoms mit O-Atomen. Die Abnahme der Ausprägung der niederenergetischen Schulter ist durch die Störung dieser oktaedrischen Anordnung an der Grenzfläche zu erklären.

Da der Ausläufer der O K-Kante bei einer Energie E von 561,8 eV von der Streuung der Elektronen an den Nächstennachbar-O-Atomen stammt, hängt dieser empfindlich von der Bindungslänge zwischen Sauerstoff und Metallionen ab [RWM1991]. Die Struktur D im Energieverlustspektrum in Bild 6.15 S. 90 verschiebt sich von $(561,8 \pm 0,2)$ eV im TiO_2 -

Kristall zu $(560,2 \pm 0,2)$ eV an der Grenzfläche. Nach Rez et al. [RWM1995] läßt sich anhand dieser Verschiebung die Bindungslänge r der O-Atome über die Beziehung

$$\sqrt{E} \cdot r = \text{const.} \quad (7.8)$$

abschätzen. Eine Verschiebung um 1,6 eV zu niedrigeren Energieverlusten ist ein Zeichen der Vergrößerung des durchschnittlichen Bindungslänge an der Grenzfläche um 0,1 %. Dies signalisiert, daß hier eine schwächere Bindung der O-Atome als im TiO₂-Kristall vorliegt.

ELNES der Cr L_{2,3}-Kante

Analog zur Ti L_{2,3}-Kante wird auch bei der in Bild 6.16 S. 90 wiedergegebenen Cr L_{2,3}-Kante der Verlauf durch Anregung von Elektronen aus Cr 2p_{3/2} (= L₃) und Cr 2p_{1/2} (= L₂) Niveaus in unbesetzte Cr 3d-Zustände oberhalb der Fermi-Energie bestimmt. Ausläufer der O K-Kante im selben Energieverlustbereich erschweren die Interpretation der Nahkantenfeinstruktur. Die Verschiebung der Cr L_{2,3}-Kante von $(570,6 \pm 0,2)$ eV zu $(571,0 \pm 0,2)$ eV zu höheren Energieverlusten in der Reaktionsschicht ist jedoch auf eine Erhöhung des Oxidationszustandes der Cr-Atome zurückzuführen. Die Oxidation bewirkt eine Verschiebung des Cr 2p-Anfangsniveaus und eine Änderung der Besetzung des 3d-Valenzbands. Nach Biener et al. [BBW2000] besteht zwischen der Übergangsenergie und dem Oxidationszustand eine lineare Beziehung. Bei einer Energieverschiebung von $(1,0 \pm 0,2)$ eV beim Übergang von metallischem Cr zu Cr₂O₃ [LeG1980], kann man bei einer energetischen Verschiebung von $(0,4 \pm 0,2)$ eV auf eine Oxidation der ursprünglich neutralen Cr-Atome zu Cr⁺¹- und Cr⁺²-Kationen schließen. Wie bereits von den Autoren Suzuki und Tomita [SuT1997] diskutiert, wird die Identifizierung des Oxidationszustandes anhand der Spektrenform durch den gleichen Verlauf der Cr L_{2,3}-Kante der Cr-Oxide CrO₂ und Cr₂O₃ erschwert.

7.2 Cr/TiO₂ - Experimente bei einer Substrattemperatur von 417 °C

7.2.1 Wachstum auf der TiO₂ (110)-Oberfläche

Während das Wachstum eines Metalls auf einem Oxid bei Raumtemperatur durch die Beweglichkeit der auf die Oberfläche auftreffenden Atome eingeschränkt ist, gewinnt die Oberflächendiffusion mit steigender Substrattemperatur an Einfluß [Cam1997]. Movchan und Demchishin [MoD1969] entwerfen hierfür ein empirisches Modell zur Entwicklung der Filmstruktur in Abhängigkeit von T_S/T_{Cr} (T_S = Substrattemperatur, T_{Cr} = Metallschmelzpunkt). Thornton [Tho1977] erweiterte dieses Modell für Aufdampfschichten auf Sputterschichten. In einem Temperaturbereich von $0,33 < T_S/T_{Cr} < 0,5$ dominiert die Oberflächendiffusion von Schichtatomen und bestimmt das Wachstum der Schicht. Bei einer Abscheidetemperatur von $T_S = 690,5$ K und einem Schmelzpunkt $T_{Cr} = 2130,5$ K von Cr ergibt sich ein T_S/T_C - Verhältnis von 0,32. Dies bedeutet, daß man mit den gewählten Präparationsparametern an der Grenze des Temperaturbereichs liegt, in welchem die Oberflächendiffusion der die Schichtstruktur bestimmende Prozeß ist. Ab dieser Temperatur besitzen die Atome die kinetische Energie zur Überwindung der Energiebarriere für die Diffusion über Stufen auf höher bzw. niedriger gelegene Terrassen. Zudem diffundieren Adsorbatatome bis zur Einnahme energetisch bevorzugter Positionen im Gitter. Die gesteigerte Oberflächendiffusion erleichtert die Ausbildung der thermodynamisch günstigsten Struktur. Die Gleichgewichtsform ergibt sich aus dem Minimum der totalen freien Energie der Oberfläche bei einem vorgegebenen Volumen. Erst oberhalb einer Substrattemperatur $T_S > 1/2 T_{Cr}$ wird nach dem Modell von Movchan und Demchishin [MoD1969] die Diffusion innerhalb des Festkörpers zum die Schichtstruktur bestimmenden Prozeß.

Die aufwachsende Schicht weist eine Fehlpassung gegenüber dem Substrat auf, wodurch es zu Spannungen in der Schicht kommt. Während eine geringe Gitterfehlpassung zu einer Deformation der Schicht in Berge und Täler führt, kommt es bei größerer Fehlpassung häufig zur Inselbildung [PGM2000]. So kann durch einen Übergang vom Lagen- in ein Inselwachstum die Epitaxiespannung verringert werden, ohne daß Fehlpassungsversetzungen erzeugt werden. Vorhandene Spannungen beeinflussen zudem die Oberflächendiffusion. Diese führen zu einer Änderung des chemischen Potential und einem hiermit verbundenen Materialtransport in Richtung bestehender Inseln [DVZ1997].

Die Gleichgewichtsform der Cluster wird durch niedrigindizierte Kristallebenen bestimmt. Wie RTM- und LEED-Aufnahmen zeigen, sind die Cr-Partikel durch (001)-Ebenen begrenzt. Ein freier Cluster eines krz-Metalls sollte im thermodynamischem Gleichgewicht durch (001)- und (011)-Ebenen begrenzt sein [NoB1994]. Aufgrund der schwachen übernächsten Nachbarbindungen ist mit steigender Temperatur eine Abrundung der Ecken auf Kosten der (001)-Facetten zu erwarten. Da (011)-Ebenen durch nächste Nachbarbindungen aufgebaut sind, welche stärker als die übernächste Nachbarbindungen der (001)-Ebenen sind, sollten diese im gesamten Temperaturbereich stabil sein. Die Abwesenheit von (011)-Ebenen der Cr-Inseln ist demnach auf die Substratwechselwirkung zurückzuführen, welche die Gleichgewichtsgestalt entscheidend beeinflusst.

7.2.2 Struktur der Cr/TiO₂-Grenzfläche

In diesem Abschnitt erfolgt eine Diskussion des Einflusses unterschiedlicher Effekte, welche zu der Einnahme der beobachteten welligen Grenzflächenstruktur bei Abscheidung von Cr bei erhöhter Substrattemperatur führen können. Zur Interpretation der Grenzflächenstruktur müssen sowohl das thermodynamische Gleichgewicht der Grenzfläche als auch innere Spannungen, die während des Schichtwachstums auftreten können, berücksichtigt werden.

Zunächst soll das thermodynamische Gleichgewicht an der Cr/TiO₂-Grenzfläche betrachtet werden. Dieses wird durch Grenzflächenspannung, chemische Potentiale und Diffusionspotentiale beeinflusst. Gemäß der Gibbsschen Phasenregel $F = K - P + 2$ besitzen Systeme mit drei Komponenten ($K = 3$) den Freiheitsgrad F . P ist die Anzahl der koexistierenden Phasen. Bereits Wagner [Wag1959] bemerkte, daß im Gegensatz zu einem binären System die Zusammensetzung der Grenzfläche von ternären Systemen durch kinetische Vorgänge kontrolliert wird und sich gewellte Grenzflächen ausbilden können. Nach der von Wagner [Wag1959] für die Oxidation einer Legierung entwickelten Modellvorstellung, bestimmt die Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Elemente die Stabilität der Phasengrenzfläche. Schmalzried [Sch1990], [Sch1992] hat den Gedanken der Ausbildung welliger Grenzflächen bei instabilen Phasengrenzflächen verallgemeinert. Wie in Bild 7.6 skizziert, soll dieses Konzept auf das Modellsystem übertragen werden. Die Ergebnisse aus Diffusionsprofilmessungen

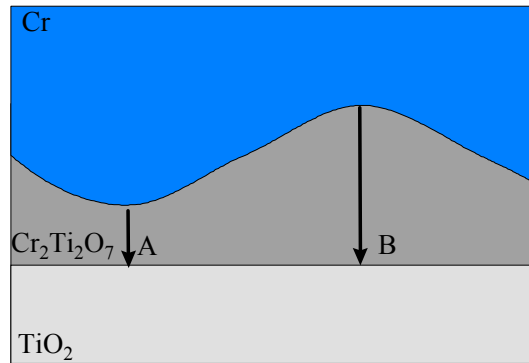


Bild 7.6 Schematische Darstellung einer periodischen Störung des Schichtprofils.

zeigen, daß die Cr-Diffusion im ternären Oxid unterhalb der Cr-Cluster der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Diffusion der Cr-Ionen in der ternären Oxidphase ist um einen Faktor 7 geringer als die der Ti-Ionen (s. S. 100). Da der Konzentrationsgradient an der Position A größer als an der Position B ist, werden an dieser Stelle mehr Cr-Atome im Oxid gelöst. Eine periodische Störung der Grenzfläche wäre in diesem System nicht stabil und würde bis zur Einnahme einer ebenen Grenzfläche abgebaut werden.

Innere Spannungen können durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung der Materialien, Epitaxiespannungen aufgrund kristallographischer Fehlpassung oder Wachstumsspannungen hervorgerufen werden. Sie lassen sich durch eine Grenzflächenmodulation, wie sie bereits von Evans et al. [EHH1997] für den Fall dünner Oxidschichten beschrieben wird, minimieren. Innere Spannungen beeinflussen das chemische Potential der diffundierenden Spezies und rufen Diffusionsströme in bzw. aus Regionen hoher Spannungskonzentration hervor, welche das Gefälle ausgleichen [She1989]. Der Diffusionsstrom wird durch die Konzentrationen, die Molekularmassen der beteiligten Elemente, den Gradienten der mechanischen Spannung und die Diffusionskoeffizienten bestimmt.

Aufgrund der Reduktion der Substrattemperatur nach der Abscheidung der Cr-Schicht treten thermische Spannungen nicht während des Schichtwachstums auf. Da die Diffusion bei Raumtemperatur kinetischen Beschränkungen unterliegt, ist anzunehmen, daß der Einfluß der thermischen Spannung auf die Grenzflächenstruktur eine untergeordnete Rolle spielt. Während Epitaxiespannungen schon im Anfangsstadium des Schichtwachstums abgebaut werden können, entstehen Wachstumsspannungen durch Inselkoaleszenz im Verlauf des Schichtwachstums. Nach Nix und Clemens [NiC1999] können koaleszierende Inseln Wachstumsspannungen aufbauen. Diese erreichen in dünnen Schichten Werte bis zu 2 GPa [Abe1990].

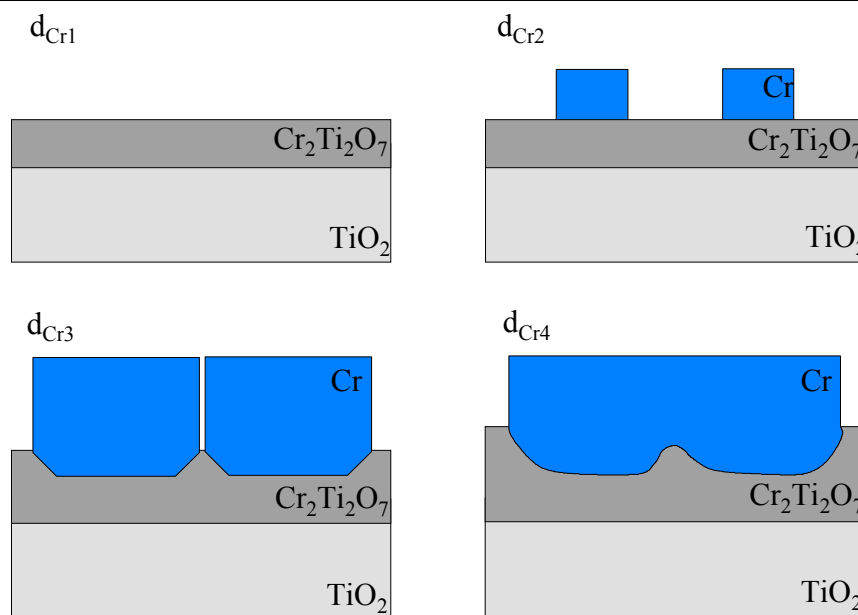


Bild 7.7 Modellvorstellung der Entwicklung der Schichtstruktur von auf der TiO_2 (110)-Oberfläche deponierten Cr-Schichten der Dicke $d_{Cr1} < d_{Cr2} < d_{Cr3} < d_{Cr4}$ bei einer Substrattemperatur von 417 °C.

Im Gegensatz zu Clustern deren laterale Ausdehnung unterhalb von 23 nm liegt, zeigen größere Cr-Partikel keine facettierte Grenzfläche. Zudem liegt die Periodizität der Modulation mit 17 nm in der Größenordnung der Ausdehnung einzelner facettierter Inseln. Dies deutet darauf hin, daß sich die ursprünglich facettierten Clusterkanten koaleszierender Cr-Partikel aufgrund spannungsinduzierter Diffusion abrunden. In Bild 7.7 ist diese Modellvorstellung des Schichtwachstums skizziert. Wie bei Raumtemperatur werden auf die TiO_2 -Oberfläche treffende Cr-Atome bis zum Erreichen einer kritischen Cr-Konzentration oxidiert. Die erhöhte Substrattemperatur begünstigt eine Interdiffusion der beteiligten Elemente. Es bildet sich eine ternäre Oxidschicht. Da die Cr-Diffusion, wie die Auswertung des Konzentrationsprofils in Kapitel 6.2.3 zeigt, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, legt diese die Dicke der sich formierenden Oxidschicht fest, auf der die metallischen Cr-Inseln aufwachsen. Aufgrund der Inselbildung kann gefolgert werden, daß die Oberflächendiffusion der Cr-Atome schneller als die Diffusion in den TiO_2 -Kristall ist. Wie in Kapitel 2.1.3 diskutiert (Gleichung 2.4 und 2.5), wird die Inseldichte durch die Abscheiderate und Substrattemperatur festgelegt. In die Inselzwischenräume treffende Atome werden entweder in bestehende Kristallite eingebaut oder stehen zur Bildung des ternären Oxides in den Inselzwischenräumen zur Verfügung. Da die Kantenatome der Cr-Cluster eine geringere Koordination besitzen und hierdurch nur schwach gebunden sind, ist der Einbau dieser Atome in das ternäre Oxid plausibel. Neben den (001)-

Facetten des Cr-Clusters, bilden sich so stabile (110)-Facetten an der Grenzfläche zum Oxid. Die (110)-Ebene ist die thermodynamisch stabilste Ebene, in welcher die Cr-Atome die stärkste Wechselwirkung unter den nächsten Nachbaratomen erfahren. Die Tatsache, daß an der Cluster-Oberfläche keine Formänderung vorliegt, kann durch die Abwesenheit von Spannungen im Cluster interpretiert werden. Spannungen werden durch an der Grenzfläche lokalisierte Fehlpassungsversetzungen oder/und durch Diffusion abgebaut. Mit zunehmender deponierter Cr-Menge kommt es zur Clusterkoaleszenz. Die entstehenden Wachstumsspannungen an der Grenzfläche werden durch die Abrundung der ursprünglichen Facetten reduziert, was zur Ausbildung einer welligen Grenzfläche führt.

7.2.3 Chemische Zusammensetzung des grenzflächennahen Bereichs des Cr/TiO₂-Systems

Die HRTEM-Aufnahme in Bild 6.19 zeigt einen kristallinen Bereich, welcher sich von der Clusterunterkante bis in das ungestörte TiO₂ erstreckt. Den in diesem Bereich aufgenommenen Elektronenenergieverlustspektren entnimmt man, daß die Cr-Partikel in einem ternären Oxid eingebettet sind. Dieses ternäre Oxid besitzt eine Dicke von 3 nm. Die Ergebnisse der Einzelspektren in den Bildern 6.26 und 6.27 werden vor dem bereits unter Kapitel 7.1.4 geschilderten theoretischen Hintergrund der einzelnen Kantenstrukturen diskutiert. Der Rückgang der Kristallfeldaufspaltung $\Delta E(t_{2g} - e_g)$ der Ti L_{2,3}-Kante von Spektrum (a) bis zu deren Aufhebung in Spektrum (c) in Bild 6.26 ist auf die zunehmende Störung der oktaedrischen Koordination durch den Cr-Einfluß zurückzuführen. Zudem zeigt sich mit zunehmender Entfernung von der Clustergrenzfläche eine Energieverschiebung der gesamten Kante um $(1,2 \pm 0,3)$ eV zwischen den Spektren (a) und (d). Die kontinuierliche Verschiebung zeigt einen von der Cr-Konzentration abhängigen Ti-Oxidationszustand an.

Die Störung der oktaedrischen Anordnung führt auch zu Änderungen in der Kantenfeinstruktur der O K-Kante (Bild 6.27). Hierbei reduziert sich die Doublettstruktur bei 526,0 und 528,6 eV von der Spektrenposition (a) nach (b) und verschwindet in Spektrum (c). Die Umordnung der O-Atome bewirkt eine zunehmende Abschwächung der niederenergetischen Schulter der

Struktur bei 534,8 eV. Die Verschiebung der Cr $L_{2,3}$ -Kante zu höheren Energieverlusten belegt, daß die Cr-Atome oxidiert vorliegen.

Die Untersuchungen der Nahkantenfeinstruktur der Ti-, O- und Cr-Ionisationskante der Elektronenenergieverlustspektren zeigen, daß eine Diffusion der Cr-Ionen in das Substrat stattfindet. Die Cr-Ionen substituieren hierbei Ti-Ionen im TiO_2 -Gitter [FöL1970]. Die Übergangsschicht unterhalb der Cluster variiert kontinuierlich in ihrer Zusammensetzung und geht schließlich in das TiO_2 -Substrat über. Aufgrund der unvollständigen Besetzung des d-Orbitals $4s^1 3d^5$, kann Cr in den Valenzen 2+, 3+, 4+ und 6+ vorliegen und somit unterschiedliche Oxide bilden. Die aufzubringende Energie zur Änderung eines Valenzzustandes ist relativ klein, wobei die Reaktivität mit steigender Valenz sinkt. In Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche variieren Zusammensetzung und Oxidationszustand. Mit Hilfe des quasibinären Phasendiagramms in Bild 3.9 erkennt man, daß es auf der Cr-reichen Seite am Clusterrand zur Bildung von $Cr_2Ti_2O_7$, der sogenannten E-Phase, kommt. Diese weist wie das Substrat Rutil-Struktur auf [Hau1981]. Die Gitterparameter sind abhängig von der jeweiligen Cr-Konzentration [YaG1985]. Auf der Grundlage von Röntgen-Beugungsuntersuchungen berichten die Autoren Somiya, Hirano und Kamiya [SHK1978] von einer kontinuierlichen Variation der Ebenenabstandes von $(2,710 \pm 0,002) \text{ \AA}$ zu $(2,689 \pm 0,002) \text{ \AA}$ bei Koexistenz von $Cr_2Ti_4O_{11}$ bzw. Cr_2O_3 und $Cr_2Ti_2O_7$ bei einer konstanten Temperatur von 1450 °C. Der TiO_2 Gitterparameter steigt ausgehend von 4,594 Å bis zu einer Cr_2O_3 -Konzentration von 7 Gew.% auf 4,607 Å an [SHK1978]. Der Ausgleich des Konzentrationsgefälles durch eine kontinuierliche Phasenabfolge reduziert die bestehende Fehlpassung zwischen Substrat und Cr-Cluster.

Der Konzentrationsverlauf läßt sich anhand des Diffusionsprofils in Bild 6.24 S. 98, welches aus den Linienprofilmessungen der Ti-, O- und Cr-Nahkantenfeinstruktur bestimmt wurde, nachvollziehen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Diffusionskonstanten von Cr- und Ti-Ionen im Rutil annähernd gleich sind. Ein Unterschied besteht hingegen bei der Diffusion innerhalb der Zwischenschicht. In dieser liegt die Ti-Diffusionskonstante um eine Größenordnung über der von Cr-Ionen. In Bild 7.8 ist der gemessene Cr-Diffusionskoeffizient im TiO_2 -Kristall mit den Ergebnissen von O'Keeffe und Ribble [OKR1972] in einer logarithmischen Darstellung gegenüber der Temperatur aufgetragen. Die Autoren berechnen aus ihren Untersuchungen den konzentrationsabhängigen Cr-Diffusionskoeffizient in TiO_2 . Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Diffusionskonstante liegt um zwei Größenordnungen unter der von den Autoren O'Keeffe und Ribble [OKR1972] bestimmten. Die Diskrepanz läßt sich nicht alleine durch

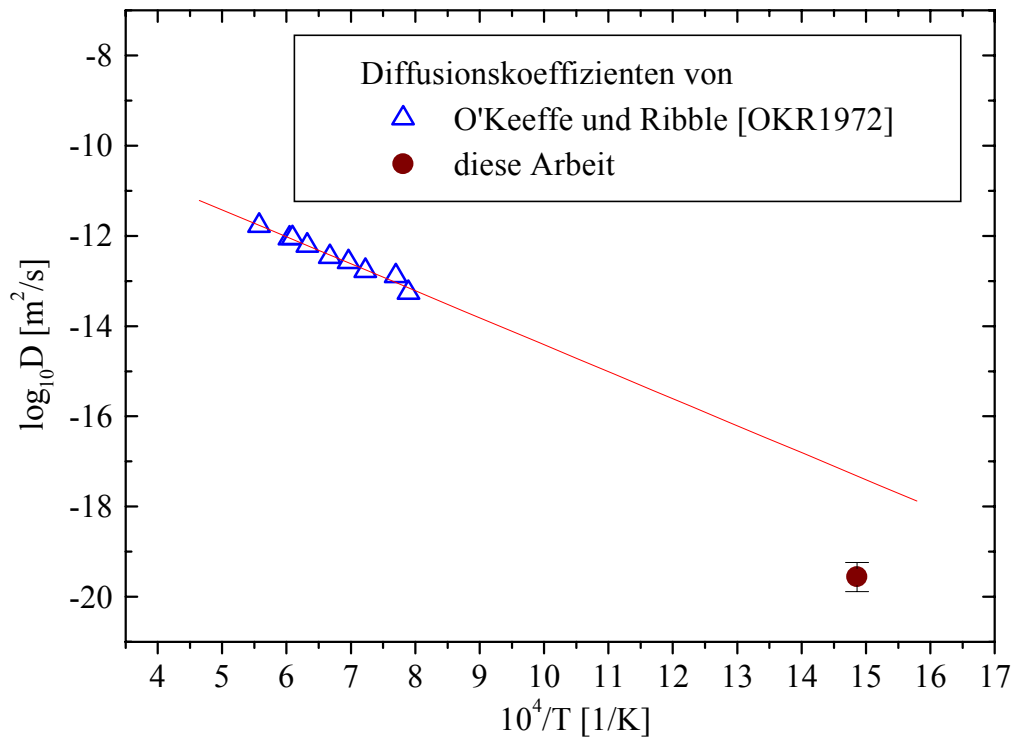


Bild 7.8 Die im Experiment bestimmten Diffusionskonstante für Cr in TiO_2 ist Ergebnissen von O'Keefe und Ribble [OKR1972] gegenübergestellt.

den im Experiment vorhandenen Meßfehler erklären. Eine mögliche Ursache stellen die unterschiedlichen Experimente dar, aus welchen die Diffusionskonstante bestimmt wurde. Während bei dieser Arbeit die Abscheidung von Cr auf der geheizten TiO_2 (110)-Oberfläche untersucht wurde, beziehen sich die Messungen von O'Keefe und Ribble [OKR1972] auf einen mit polykristallinem $Ti_2Cr_2O_7$ diffusionsverschweißten TiO_2 -Einkristall. Im letztem Fall erfolgte die Diffusionsverschweißung mit (001)-Oberflächen des TiO_2 -Kristalls. Diese besitzen nicht die thermodynamische Stabilität der (110)-Oberfläche, was die Eindiffusion von Atomen begünstigt. Zudem dominieren bei den unterschiedlichen Temperaturen in den beiden Experimenten verschiedene Diffusionsmechanismen im TiO_2 -Kristall. Wie von Henderson [Hen1999] experimentell nachgewiesen wurde, sind unterhalb von $T = 470$ °C Kationen- und Anionen-Diffusionsgeschwindigkeiten von gleicher Größenordnung, während sich oberhalb dieser Temperatur die Kationen-Diffusion stark erhöht.

7.3 Thermische Stabilität des Systems Cr/TiO₂

7.3.1 Thermische Stabilität dünner Cr-Schichten auf der TiO₂ (110)-Oberfläche

Anhand der Ergebnisse der RTM- und AES-Untersuchungen in Kapitel 6.3 soll die thermische Stabilität von Cr-Schichten auf der TiO₂ (110)-Oberfläche im folgenden Text diskutiert werden. In Bild 7.9 ist eine Modellvorstellung der verschiedenen auftretenden Stadien skizziert. Heizen von bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cr-Schichten unterhalb von $T = 406$ °C fördert die Koaleszenz bestehender Cr-Inseln. Die Änderung der Oberflächenstruktur bei 406 °C (Bild 6.28 c) zeigt, daß die Oberflächendiffusion von Cr-Atomen ab dieser Temperatur der die Struktur bestimmende Prozeß ist. Hierdurch kommt es zur Umordnung der Schichtatome.

Die Struktur der bei Raumtemperatur präparierten und anschließend bei $T = 406$ °C geheizten Cr-Schicht unterscheidet sich von den Ergebnissen der bei 417 °C abgeschiedenen Schicht (Bild 6.17) in Kapitel 6.2. Der Unterschied besteht hierbei darin, daß ein Cr-Atom, welches auf ein bereits geheiztes Substrat trifft, sich nicht aus einem Gitterplatz lösen muß, um an eine energetisch günstigere Position zu diffundieren. Allgemein erhöht sich mit zunehmender

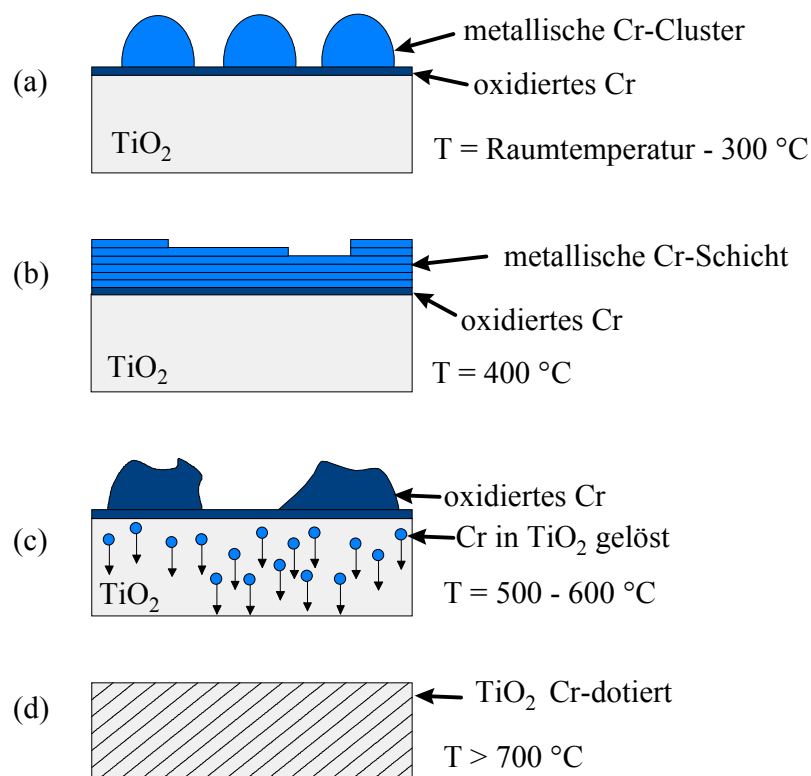


Bild 7.9 Schematische Darstellung der thermischen Stabilität einer 10 Å dicken Cr-Schicht auf einer stöchiometrischen TiO₂ (110)-Oberfläche.

Temperatur die Mobilität der Oberflächenatome. Diese lagern sich bevorzugt an Stufen und Kanten der Oberfläche an. Um die Gleichgewichtsform zu erreichen, müßten Atome von diesen Positionen entfernt werden und andere Positionen in der Insel bzw. Schicht einnehmen. Jedoch ist hierfür die Energiebarriere zu hoch. Dies hindert die Insel an der Ausbildung der Gleichgewichtsform. Im Gegensatz hierzu können bei hoher Temperatur auftreffende Atome direkt über die Insel diffundieren ohne zuvor aus einer Position im Kristallgitter gelöst zu werden.

Bei einer Temperatur von $T = 519 \text{ °C}$ findet eine Auflösung der Struktur von bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cr-Schichten statt (Bild 6.28 d). Die hierbei beobachtete Diffusion von Cr-Atomen in das Substrat ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Pan, Diebold, Zhang und Madey [PDZ1993]. Wie die Beobachtungen von Henderson [Hen1999] zeigen, ist die Diffusionsgeschwindigkeit von O- und Ti-Ionen im TiO_2 unterhalb von $T = 470 \text{ °C}$ gleich. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu einer starken Erhöhung der Kationen-Diffusion. Zu diesem Ergebnis kommen auch Biener, Wang und Madix [BWM1999] bei ihren Studien am System V/TiO_2 . Die Autoren berichten von einer Diffusion des V in das Substratmaterial oberhalb von 400 °C . Frühere Studien von Zhang und Henrich [ZhH1992] an diesem System ergaben für das Einsetzen der V-Diffusion in den TiO_2 -Kristall eine Temperatur von $T = 300 \text{ °C}$. Die Ausbildung der "wolkigen" Struktur ab Temperaturen von $T = 519 \text{ °C}$ entsteht durch Oxidation der Cr-Schicht. Von der Oxidation einer anfänglich metallischen Al-Schicht auf einem TiO_2 -Substrat ab $T = 500 \text{ °C}$ wird auch von Dake und Lad [DaL1993] berichtet. Untersuchungen des Systems $\text{Cr/W}(110)$ zeigen, daß die Desorptionstemperatur von Cr bei 1020 °C liegt [BeS1989]. Dies läßt auch eine Desorption in dem betrachteten Temperaturbereich unwahrscheinlich erscheinen. Vielmehr führt Heizen des Systems bei Temperaturen oberhalb von 600 °C zur Dotierung des TiO_2 -Einkristalls mit Cr-Atomen der ursprünglichen Schicht.

7.3.2 Einfluß der Temperatur auf die Cr/TiO₂-Grenzfläche

Die Ergebnisse der Kapitel 6.2 und 6.3 zeigen, daß Cr-Atome oberhalb von 400 °C in das TiO_2 -Substrat diffundieren. Die Grenzfläche zeigt bis zu einer Temperatur von 500 °C keine markante Strukturänderung. Ebenso wie bei dem bei Raumtemperatur präparierten System

liegt zwischen beiden Materialien eine kristalline Schicht mit einer hohen Defektdichte vor. Mit zunehmender Heiztemperatur erhöht sich die Konzentration in das Substrat diffundierter Cr-Atome. Dies bewirkt ab einer Temperatur von 600 °C die Bildung einer kristallinen Grenzflächenphase ähnlich der unter Kapitel 7.2 Diskutierten, welche zu der metallischen Cr-Schicht eine wellige Grenzfläche einnimmt. Über die Struktur des Kristallgitters lassen sich aufgrund der Probenqualität keine konkreten Angaben machen.

Wie aus den unter Kapitel 6.1 vorgestellten Ergebnissen hervorgeht, bildet sich bei Raumtemperatur an der Grenzfläche eine Cr-Oxidschicht aus. Diese behindert die Eindiffusion der Schichtatome. Erst bei einer Temperatur von 600 °C liegt eine genügend hohe Konzentration von Cr-Atomen im Rutilgitter vor, die zu einer Strukturumwandlung führt. Durch die Modulation der Grenzfläche können innere Spannungen über die Dehnung bzw. Stauchung der Gitterkonstante und der hierdurch besseren Anpassung zwischen beiden Materialien reduziert werden.

Zu diesen inneren Spannungen tragen thermische Spannungen bei, die sich bei einer Temperaturerhöhung um 500 °C bzw. 600 °C in dem System aufbauen. Die beim Anlassen auftretende thermische Spannung σ_{therm} kann unter der Annahme eines ebenen Spannungszustandes über den Zusammenhang

$$\sigma_{therm} = \frac{E}{1-\nu} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (7.9)$$

bestimmt werden. E bezeichnet das Elastizitätsmodul und ν die Poissonzahl der Cr-Schicht. ΔT entspricht der Differenz von Raumtemperatur und der Anlaßtemperatur. $\Delta\alpha$ ist die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Cr und TiO₂. Die zur Berechnung verwendeten Werte entsprechen denen aus Tabelle 3.1 in Kapitel 3.3. In Dünnschichtnäherung ($h_{Cr} \ll h_{Sub}$) können Gegenspannung und Gegendehnung vernachlässigt werden. Eine Erwärmung des Systems um 500 °C ruft thermische Spannungen in der Cr-Schicht von 725 MPa in [001]-Richtung bzw. 490 MPa in $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrats hervor. Eine Temperaturerhöhung um 600 °C führt zu Spannungen von 870 MPa in [001]-Richtung bzw. 590 MPa in $[1\bar{1}0]$ -Richtung des TiO₂-Kristalls. Beim Heizen der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Cr-Schicht wird diese unter Zugspannung gesetzt.

Im Fall der Abscheidung einer Cr-Schicht bei einer Temperatur von 417 °C, wird die Welligkeit der Grenzfläche durch das Clusterwachstum begünstigt. Die Ausbildung des ternären Oxids erfolgt in den ursprünglichen Clusterzwischenräumen (Bild 6.19). Die Formation des ternären Oxids nach einer Wärmebehandlung eines bei Raumtemperatur präparierten Systems erfolgt durch Diffusion aus und in Bereiche des Cr-Schicht, die eine erhöhte Defektdichte an der Phasengrenzfläche aufweisen. Aufgrund des in seiner Struktur gestörten Kristallgitters ist hier die Diffusion in Richtung des jeweiligen Konzentrationsgefälles günstig.

Literaturverzeichnis

- [Abe1990] R. Abermann: *Vacuum* **41** (1990) 1279.
- [AnJ1964] S. Andersson, L. Jahnberg: *Arkiv för Kemi* **21** (1964) 413.
- [AoH1993] M. Aono, R. R. Hasiguti: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 12406.
- [AsS2000] E. Asari, R. Souda: *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. B* **161-163** (2000) 396.
- [Bau1958] E. Bauer: *Z. f. Krist.* **110** (1958) 372.
- [Bau1958a] E. Bauer: *Z. f. Krist.* **110** (1958) 395.
- [BBL1990] M. G. Blanchin, L. A. Bursill, C. Lafage: *Proc. Roy. Soc. A* **429** (1990) 175.
- [BBW2000] J. Biener, M. Bäumer, J. Wang, R. J. Madix: *Surf. Sci.* **450** (2000) 12.
- [BeS1996] A. Berkó, F. Solymosi: *Langmuir* **12** (1996) 1257.
- [BeS1989] P. J. Berlowitz, N. D. Shinn: *Surf. Sci.* **209** (1989) 345.
- [BES1988] R. Brydson, W. Engel, H. Sauer: *Inst. Phys. Conf. Ser. 93 EUREM 2* (1988) 173.
- [BiM1983] N. Birks, G. H. Meier: *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Arnold, London (1983) 198.
- [BiR1982] G. Binnig, H. Rohrer: *Helv. Phys. Acta* **55** (1982) 726.
- [BiR1986] G. Binnig, H. Rohrer: *IBM J. Res. & Devel.* **30** (1986) 355.
- [Bla1998] R. Blachnik: *Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien* (1998) 1463.
- [Bon1998] D. A. Bonnell: *Prog. Surf. Sci.* **57** (1998) 187.
- [Bon1998a] D. A. Bonnell: *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 3049.
- [BPS1999] R. A. Bennett, S. Poulston, P. Stone, M. Bowker: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 10341.
- [BrP1999] T. Bredow, G. Pacchioni: *Surf. Sci.* **426** (1999) 106.
- [BSP1999] R. A. Bennett, P. Stone, N. J. Price, M. Bowker: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3831.
- [BuB1983] L. A. Bursill, M. G. Blanchin: *J. Phys. Lett.* **44** (1983) L165.
- [BuH1972] L. A. Bursill, B. G. Hyde, in *Prog. in Solid State Chem.*, **7**, edited by H. Reiss and J. O. McCaldin, Pergamon, New York (1972) 177.
- [BuS1984a] L. A. Bursill, D. J. Smith: *Nature* **309** (1984) 319.
- [BuS1984b] L. A. Bursill, G. J. Shen: *J. Solid State Chem.* **51** (1984) 388.
- [BWH1998] S. Bernath, T. Wagner, S. Hofmann, M. Rühle: *Surf. Sci.* **400** (1998) 335.
- [BWM1999] J. Biener, J. Wang, R. J. Madix: *Surf. Sci.* **442** (1999) 47.
- [CaL1994] C. T. Campbell, A. Ludviksson: *J. Vac. Sci. & Technol. A* **12** (1994) 1825.
- [Cam1997] C. T. Campbell: *Surf. Sci. Rep.* **27** (1997) 3.

Literaturverzeichnis

- [Car2000] F. Cardarelli: *Materials Handbook*, Springer London (2000) 595.
- [CBH2000] D. A. Chen, M. C. Bartelt, R. Q. Hwang, K. F. McCarty: *Surf. Sci.* **450** (2000) 78.
- [CHN1997] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Murnyn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton: *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 495.
- [CLS1977] Y. W. Chung, W. J. Lo, G. A. Somorjai: *Surf. Sci.* **64** (1977) 588.
- [CWR1997] D. L. Carroll, M. Wagner, M. Rühle, D.A. Bonnell: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 9792.
- [DaL1993] L. S. Dake, R. J. Lad: *Surf. Sci.* **289** (1993) 297.
- [DAN1996] U. Diebold, J. F. Anderson, K.-O. Ng, D. Vanderbilt: *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 1322.
- [DHD2000] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold: *Phys. Rev. Lett.* (2000).
- [DiS1995] U. Diebold, N. D. Shinn: *Surf. Sci.* **343** (1995) 53.
- [DKY1995] A. K. Datye, D. S. Kalakkad, M. H. Yao, D.J. Smith: *J. Catal.* **155** (1995) 148.
- [DLM1998] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga: *Surf. Sci.* **411** (1998) 137.
- [DPB2000] B. Domenichini, S. Pétigny, V. Blondeau-Patissier, A. Steinbrunn, S. Bourgeois: *Surf. Sci.* **468** (2000) 192.
- [DPM1995] U. Diebold, J. M. Pan, T. E. Madey: *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 845.
- [Dup1869] A. Dupré: *Theorie Mecanique de la Chaleur*, Paris (1869) 2883.
- [DVZ1997] H. T. Dobbs, D. D. Vvedensky, A. Zangwill, J. Johansson, N. Carlson, W. Seifert: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 897.
- [DWW1991] J. Deng, D. Wang, X. Wei, R. Zhai, H. Wang: *Surf. Sci.* **249** (1991) 213.
- [EEF1986] R. G. Egdell, S. Eriksen, W. R. Flavell: *Sol. Sta. Com.* **60** (1986) 835.
- [Ege1996] R. F. Egerton: *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Pr. New York, 2. ed., (1996) 485.
- [EHH1997] A. G. Evans, M. Y. He, J. W. Hutchinson: *Acta Materialia* **45** (1997) 3543.
- [EHL1996] J. Evans, B. E. Hayden, G. Lu: *Surf. Sci.* **360** (1996) 61.
- [EHM1992] J. Evans, B. Hayden, F. Mosselmanns, A. Murray: *Surf. Sci.* **279** (1992) L159.
- [ELZ1993] K. H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, J. Yoshihara, C. T. Campbell: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 13782.
- [ErK1985] G. Ertl, J. Küppers: *Low energy electrons and surface*, Verl. Chemie Weinheim: 2.

Literaturverzeichnis

ed. (1985) 374.

[Ern1995] F. Ernst: *Mat. Sci. and Engin.* **R14** (1995) 97.

[Fis1972] D. W. Fischer: *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4219.

[FMS1995] S. Fischer, A. W. Munz, K. D. Schierbaum, W. Göpel: *Surf. Sci.* **337** (1995) 17.

[FöL1970] O. W. Flörke, C. W. Lee: *J. Sol. State Chem.* **1** (1970) 445.

[FrM1949] F. C. Frank, J. H. v. d. Merwe: *Proc. Roy. Soc. A* **198** (1949) 205.

[FSF1987] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein: *Surf. Sci.* **181** (1987) 295.

[GGF1989] F. M. F. d. Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, H. Petersen: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5715.

[GIC1992] K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1284.

[GLG1999] G. Guo, S. Lee, D. W. Goodman: *Surf. Sci.* **437** (1999) 38.

[GML1981] J. Gautron, J.-F. Marucco, P. Lemasson: *Mat. Res. Bull.* **16** (1981) 575.

[GPB2001] L. Giordano, G. Pacchioni, T. Bredow, J. Fernández-Sanz: *Surf. Sci.* **471** (2001) 21.

[Gra1959] F. A. Grant: *Rev. Mod. Phys.* **31** (1959) 646.

[GRF1983] W. Göpel, G. Rocker, F. Feierabend: *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3427.

[HaN1992] B. E. Hayden, G. P. Nicholson: *Surf. Sci.* **274** (1992) 277

[Hau1981] J. Hauck: *J. Sol. State Chem.* **36** (1981) 52.

[HDZ1976] V. E. Henrich, G. Dresselhaus, H. J. Zeiger: *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 1335.

[HeC1994] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of metal oxides*, University Press Cambridge (1994).

[HeK1981] V. E. Henrich, R. L. Kurtz: *Phys. Rev. B* **23** (1981) 6280.

[Hen1998] V. E. Henrich, in *Ceramic Interfaces: Properties and Applications*, Ed. R. S. C. Smart, J. Nowotny (1998) 31.

[Hen1998a] C. R. Henry: *Surf. Sci. Rep.* **31** (1998) 235.

[Hen1999] M. A. Henderson: *Surf. Sci.* **419** (1999) 174.

[Iba1997] H. Ibach: *Surf. Sci. Rep.* **29** (1997) 195.

[Ish1987] Y. Ishida: *Studies in Phys. & Theo. Chem.* **48** (1987) 511.

[JKK2000] M. J. J. Jak, C. Konstapel, A. v. Kreuningen, J. Verhoeven, J. W. M. Frenken: *Surf. Sci.* **457** (2000) 395.

[KIC2000] D. Klyachko, D. M. Chen: *Surf. Sci.* **446** (2000) 98.

[KLC1993] H. Kurata, E. Lefèvre, C. Colliex, R. Brydson: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 13763.

Literaturverzeichnis

- [KPV1998] T. Kalka, C. Preinesberger, S. Vandr , M. D hne-Prietsch: *Appl. Phys. A* **66** (1998) 1073.
- [KRL1984] L. E. Klebanoff, S. W. Robey, G. Liu, D. A. Shirley: *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1048.
- [KrV1956] F. A. Kr ger, H. J. Vink, in *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press New York (1956) 307.
- [KTB1980] C. C. Kao, S. C. Tsai, M. K. Bahl, Y. W. Chung: *Surf. Sci.* **95** (1980) 1
- [KVF1985] L. E. Klebanoff, R. H. Victora, L. M. Falicov, D. A. Shirley: *Phys. Rev. B* **32** (1985) 1997.
- [LaP1990] D. Lawunmi, M. C. Payne: *J. Phys.* **2** (1990) 3811.
- [LBC1998] V. S. Lusvardi, M. A. Barteau, J. G. Chen, J. Jr. Eng, A. Teplyakov, B. Fr hberger: *Surf. Sci.* **397** (1998) 237.
- [LCL2000] K. Luo, T. P. S. Clair, X. Lai, D.W. Goodman: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2050.
- [LCV1998] X. Lai, T. P. S. Clair, M. Valden, D. W. Goodman: *Prog. in Surf. Sci.* **59** (1998) 25.
- [LeG1980] R. D. Leapman, L. A. Grunes: *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 397.
- [LHD2000] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 4926.
- [LHG1997] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, J. A. White: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 15919.
- [Li1997] J.-G. Li: *Mater. Chem. Phys.* **47** (1997) 126.
- [LMV1999] A. Levay, G. Möbus, V. Vitek, M. Rühle, G. Tichy: *Acta Materialia* **47** (1999) 4143.
- [LXG1998] X. Lai, C. Xu, D. W. Goodman: *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 2562.
- [Mag1953] A. Magnéli: *Acta Cryst.* **6** (1953) 495.
- [Mat1975] J. W. Matthews: *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1975) 126.
- [MBT1987] F. Millot, M.-G. Blanchin, R. Tetot, J.-F. Marucco, B. Poumellec, C. Picard, B. Touzelin: *Prog. Sol. State Chem.* **17** (1987) 263.
- [MCT1995] P. W. Murray, N. G. Condon, G. Thornton: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 10989.
- [MDB1999] H. Most fa-Sba, B. Domenichini, S. Bourgeois: *Surf. Sci.* **437** (1999) 107.
- [Mer1963] J. H. v. d. Merwe: *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 123.
- [Mer1991] J. H. v. d. Merwe: *Crit. Rev. Sol. State & Mat. Sci.* **17** (1991) 187.

Literaturverzeichnis

- [MGL1981] J.-F. Marucco, J. Gautron, P. Lemasson: *J. Phys. & Chem. Sol.* **42** (1981) 363.
- [MøK1993] P. J. Møller, S. A. Komolov, E. F. Lazneva: in *Springer Series in Surface Sciences*, Springer **33** (1993) 156.
- [MoD1969] B. A. Movchan, A. V. Demchishin: *The Physics of Metals and Metallography* **28** (1969) 83.
- [Mos1998] J.-P. Moscicki: *Elektronik* **47** (1998) 58.
- [MøW1989] P. J. Møller, M.-C. Wu: *Surf. Sci.* **224** (1989) 265.
- [MSC1997] P. W. Murray, J. Shen, N. G. Condon, S. J. Pang, G. Thornton: *Surf. Sci.* **380** (1997) L455.
- [MSS1999] C. Mennicke, E. Schumann, E. Sommer, M. Rühle: *Temperature Coatings: Science and Technology III. Proceedings of Symp. 1999 TMS Annual Meeting* (1999) 3.
- [MuS1984] S. Munnix, M. Schmeits: *Phys. Rev.* **30** (1984) 2202.
- [MuS1985] S. Munnix, M. Schmeits: *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3369.
- [MWD2000] J. Marien, T. Wagner, G. Duscher, A. Koch, M. Rühle: *Surf. Sci.* **446** (2000) 219.
- [NGG1994] D. Novak, E. Garfunkel, T. Gustafsson: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5000.
- [NiC1999] W. D. Nix, B. M. Clemens: *J. Mat. Res.* **14** (1999) 3467.
- [NoB1994] I. M. Nolden, H. v. Beijeren: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 17224.
- [NöB1998] H. Nörenberg, G. A. D. Briggs: *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 738.
- [NTS1998] H. Nörenberg, R. E. Tanner, K. D. Schierbaum, S. Fischer, G. A. D. Briggs: *Surf. Sci.* **396** (1998) 52.
- [OAE1988] H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa: *Surf. Sci.* **199** (1988) 54.
- [OBS1975] S. H. Overbury, P. A. Bertrand, G. A. Somorjai: *Chem. Rev.* **75** (1975) 547.
- [Ohr1992] M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Pr., Boston (1992) 704.
- [OKR1972] M. O'Keeffe, T. J. Ribble: *J. Sol. State Chem.* **4** (1972) 351.
- [OnI1994] H. Onishi, Y. Iwasawa: *Surf. Sci.* **313** (1994) L783.
- [OnI1996] H. Onishi, Y. Iwasawa: *Surf. Sci.* **357-358** (1996) 773.
- [PaM1993a] J. M. Pan, T. E. Madey: *J. Vac. Sci. & Techn. A* **11** (1993) 1667.
- [Par1996] Park Scientific Instruments: *Users's Guid to autoprobe VP*, Sunnyvale California, ed. 1.1 (1996).
- [PaT1998] A. T. Paxton, L. Thiên-Nga: *Phys. Rev. B* **57** (1998) 1579.
- [PDZ1993] J. M. Pan, U. Diebold, L. Zhang, T. E. Madey: *Surf. Sci.* **295** (1993) 411.

Literaturverzeichnis

- [PGM2000] P. Politi, G. Grenet, A. Marty, A. Ponchet, J. Villain: *Phys. Rep.* **324** (2000) 271.
- [PHR1998] C. L. Pang, S. A. Haycock, H. Raza, P. W. Murray, G. Thornton, O. Gülseren, R. James, D. W. Bullett: *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1586.
- [PMD1992] J. M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, T. E. Madey: *J. Vac. Sci. & Techn. A* **10** (1992) 2470.
- [PMD1993] J. M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, T. E. Madey: *Surf. Sci.* **291** (1993) 381.
- [PSM1995] F. Pesty, H.-P. Steinrück, T. E. Madey: *Surf. Sci.* **339** (1995) 83.
- [PWG2000] A. D. Polli, T. Wagner, T. Gemming, M. Rühle: *Surf. Sci.* **448** (2000) 279.
- [Ree1971] T. B. Reed: *Free energy of formation of binary compounds*, MIT Pr. London, (1971).
- [Rei1989] L. Reimer: *Transmission electron microscopy*, ed. P. W. Hawkes, Springer Berlin (1989).
- [RHB1990] G. S. Rohrer, V. E. Henrich, D. A. Bonnell: *Science* **250** (1990) 1239.
- [RHB1992] G. R. Rohrer, V. E. Henrich, D. A. Bonnell: *Surf. Sci.* **278** (1992) 146.
- [RKV1994] M. Ramamoorthy, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 7709.
- [RoG1987] G. Rucker, W. Göpel: *Surf. Sci.* **181** (1987) 530.
- [RoW2001] A. E. Romanov, T. Wagner: *Scripta Materialia* **45** (2001) 325.
- [RSH1980] C. N. Rav, D. D. Sarma, M. S. Hedge, *Proc. R. Soc. London A* **370** (1980) 269.
- [RVK1994] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R. D. King-Smith: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16721.
- [RWM1991] P. Rez, X. Weng, H. Ma: *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2** (1991) 143.
- [RWM1995] P. Rez, J. K. Weiss, D. L. Medlin, D. G. Howitt: *Microsc. Microanal. Microstruct.* **6** (1995) 433.
- [SaE1994] M. Sander, T. Engel: *Surf. Sci. Lett.* **302** (1994) L263.
- [SBG1986] J. M. Soler, A. M. Baro, N. García, H. Rohrer: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 444.
- [SBS1997] R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, G. L. Sharma: *Sensors and Actuators B* **45** (1997) 209.
- [SBS2000] R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, G. L. Sharma: *Rev. Sci. Instru.* **71** (2000) 1500.
- [Sch1990] H. Schmalzried: *Reactivity of Solids* **8** (1990) 247.
- [Sch1992] H. Schmalzried: *Phys. Status Sol. B* **172** (1992) 87.
- [Sch1996] C. Scheu: *Dissertation*, Stuttgart (1996).

Literaturverzeichnis

- [SCT1985] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. D. Chen: *Phys. Rev. B* **31** (1985) 2602.
- [SDR1998] C. Scheu, G. Dehm, M. Rühle, R. Brydson: *Phil. Mag. A* **78** (1998) 439.
- [SeD1979] M. P. Seah, W. A. Dench: *Surf. & Interface Analysis* **1** (1979) 2.
- [SER2000] G. Soyez, G. Elssner, M. Rühle, R. Raj: *J. Mat. Sci.* **35** (2000) 1087.
- [ShB1986] G.-J. Shen, L. A. Bursill: *Proc. Roy. Soc. A* **405** (1986) 275.
- [ShB1986] G. J. Shen, L. A. Bursill: *Phil. Mag. A* **53** (1986) 321.
- [She1989] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, The Minerals, Metals and Materials Soc. (1989).
- [SHK1978] S. Somiya, S. Hirano, S. Kamiya: *J. Sol. State Chem.* **25** (1978) 273.
- [SoB1975] J. S. Solomon, W. L. Baun: *Surf. Sci.* **51** (1975) 228.
- [SOB1997] F. Scheurer, P. Ohresser, H. Bulou, J. P. Deville, B. Carrière: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13490.
- [SPD1995] J. A. Stroschio, D. T. Pierce, A. Davies, R.J. Celotta: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2960.
- [SPZ1995] H.-P. Steinrück, F. Pesty, L. Zhang, T. E. Madey: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 2427.
- [SSG1996] M. Sambì, G. Sangiovanni, G. Granozzi, F. Parmigiani: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 13464.
- [SSM1993] A. Strecker, U. Salzberger, J. Mayer: *Prakt. Metallogr.* **30** (1993) 482.
- [SSR2000] C. Scheu, W. Stein, M. Rühle: *Physica Status Solidi B* **222** (2000) 199
- [StK1938] I. N. Stranski, L. Krastanov: *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **146** (1938) 797.
- [StK1993] J. A. Stroschio, W. J. Kaiser, *scanning tunneling microscopy* (1993) 459.
- [StZ1997] A. Stierle, H. Zabel: *Europhysics Lett.* **37** (1997) 365.
- [SuT1997] S. Suzuki, M. Tomita: *Jpn. J. App. Phys.* **36** (1997) 4341.
- [SWF1993] K. D. Schierbaum, X. Wei-Xing, S. Fischer, W. Göpel: *Springer Series in Surface Science* **33** (1993) 268.
- [SzE1995] A. Szabo, T. Engel: *Surf. Sci.* **329** (1995) 241.
- [TeT1993] J. Tersoff, R. M. Tromp: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2782.
- [TFG1978] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.
- [Tho1977] J. A. Thornton: *Annual Rev. of Materials Science* **7** (1977) 239.
- [Ven1973] J. A. Venables: *Phil. Mag.* **27** (1973) 697
- [Ven1994] J. A. Venables: *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 798.
- [VoW1926] M. Volmer, A. Weber: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **119** (1926) 277.

Literaturverzeichnis

- [VPW1992] J. Villain, A. Pimpinelli, D. Wolf: *Comments on Condensed Matter Physics* **16** (1992) 1.
- [VXP1998] S. Veliah, K. Xiang, R. Pandey, J. M. Recio, J. M. Newam: *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 1126.
- [Wag1959] C. Wagner: *Zeitschrift für Elektrochemie* **63** (1959) 772.
- [WBR1998] M. Wagner, D. A. Bonnell, M. Rühle: *App. Phys. A* **66** (1998) 1165.
- [WGW1998] J. Walz, A. Greuer, G. Welder, T. Hesjedal, E. Chilla, R. Koch: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2579.
- [WiC1996] D. B. Williams, C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996).
- [WMD2001] T. Wagner, J. Marien, G. Duscher: *Thin Solid Films* (2001) in press
- [WRR2001] T. Wagner, G. Richter, M. Rühle: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 2606.
- [Wul1901] G. Wulff: *Z. Kristallogr.* **34** (1901) 449.
- [WWC1997] M. Wagner, T. Wagner, D. L. Carroll, J. Marien, D.A. Bonnell, M. Rühle: *MRS Bulletin* **XXII** (1997) 42.
- [XLZ1997] C. Xu, X. Lai, G. W. Zajac, D. W. Goodman: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13464.
- [YaG1985] R. A. Yakshibaev, A. F. Gaitova: *Inorganic Mat.* **21** (1985) 281.
- [YCF2000] F. Y. Yang, C. L. Chien, E. F. Ferrari, X. W. Li, G. Xiao, A. Gupta: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 286.
- [You1805] T. Young: *Philos. Trans Roy. Soc.* **95** (1805) 65.
- [ZED1998] L. Zhang, J. v. Ek, U. Diebold: *Phys. Rev. B* **57** (1998) R4285.
- [ZhA1996] H. Zhu, R. S. Averback: *Philos. Mag. Lett.* **73** (1996) 27.
- [ZhH1992] Z. Zhang, V. E. Henrich: *Surf. Sci.* **277** (1992) 263.
- [ZKD1997a] L. P. Zhang, M. Kuhn, U. Diebold: *Surf. Sci.* **375** (1997) 1.
- [ZPM1997] L. Zhang, R. Persaud, T. E. Madey: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10549.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen der vorliegenden Arbeit geleistet haben.

Herrn Prof. Dr. M. Rühle möchte ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das Interesse am Gelingen dieser Arbeit und die Übernahme des Hauptberichts danken.

Herrn Prof. Dr. E. Arzt danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Ein besonderen Dank widme ich Herrn Dr. T. Wagner für seine ständige Hilfsbereitschaft, die konstruktive Kritik und viele wertvolle Diskussionen.

Bei Frau Dr. T. Scheu möchte ich mich recht herzlich für ihre Hilfe bei den EELS-Untersuchungen, fruchtbare Diskussionen und ihre permanente Hilfsbereitschaft bedanken.

Bei Herrn P. Kopold bedanke ich mich für die Einweisung in die Benutzung der Transmissionselektronenmikroskope.

Herrn J. Thomas danke ich für die Unterstützung am STEM.

Bei Frau U. Bäder, Frau Salzberger, Herrn Strecker und Frau M. Sycha bedanke ich mich für die Einführung in die TEM-Probenpräparation.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und eine sehr schöne Zeit möchte ich allen Mitarbeitern des Institutes danken.

Lebenslauf

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Christian Winde
Geboren am 2. August 1973 in Mainz

Schulbildung

1979 – 1989 Carl Zuckmayer-Schulzentrum in Mainz
1989 – 1992 Technisches Gymnasium in Mainz

Hochschulstudium

Oktober 1992 – Feb. 1998 Physikstudium an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Schönhense.
Thema der Arbeit: *Linearer magnetischer Dichroismus in der winkelaufgelösten Photoemission aus Ferromagneten*
Abschluß: Diplom-Physiker

Promotion

seit März 1998 Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart
Anfertigung der Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rühle.
Thema der Arbeit: *Herstellung und Charakterisierung von Cr-Schichten auf TiO₂ (110)-Oberflächen*

