

Mechanische Spannungen von BaTiO_3 und SrTiO_3 Atomlagen auf Metalleinkristallen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

HERRN DIPL. PHYS. JÖRG PREMPER

geboren am 28. Juli 1982 in Querfurt



Halle (Saale), 6. Dezember 2013

Gutachter

1. Prof. Dr. Jürgen Kirschner
2. Prof. Dr. Kathrin Dörr
3. Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs

verteidigt am: 28. Mai 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Mechanische Spannungen in dünnen Filmen	3
2.1	Beschreibung der elastischen Eigenschaften von Festkörpern	3
2.2	Richtungsabhängigkeit des Young Moduls und der Poisson Zahl	8
3	Experimenteller Aufbau	15
3.1	2-Strahl-Biegemessaufbau	15
3.2	Gepulste Laserdeposition und Excimer Laser	19
3.3	Auger-Elektronen-Spektroskopie	21
3.4	Beugung langsamer und mittlereenergetischer Elektronen	21
3.5	Probenhalter und Elektronenstoßheizung	24
3.6	Ultrahochvakuum-Kammer	27
4	Substratpräparation und Schichtdickenbestimmung	31
4.1	Platin	31
4.2	Palladium	33
4.3	Eisen	34
4.4	Schichtdickenbestimmung mit dem Quarz-Oszillator	35
5	Vorbereitende Spannungsmessungen	37
5.1	Oberflächenspannungsmessung bei O ₂ -Angebot	37
5.2	Spannungen in Kobalt Atomlagen auf Pt(001)	38
6	Spannungen in BaTiO₃ Filmen	43
6.1	BaTiO ₃ -Filme auf Pt(001)	45
6.2	BaTiO ₃ -Filme auf Pd(001)	47
6.3	BaTiO ₃ -Filme auf Fe(001)	48
6.4	BaTiO ₃ -Filme auf Pt(111)	50
6.5	BaTiO ₃ -Filme auf Pd(111)	51
7	Spannungen in SrTiO₃ Filmen	53
7.1	SrTiO ₃ -Filme auf Pt(001)	54
7.2	SrTiO ₃ -Filme auf Pd(001)	54
7.3	SrTiO ₃ -Filme auf Fe(001)	57
7.4	SrTiO ₃ -Filme auf Pt(111)	58
7.5	SrTiO ₃ -Filme auf Pd(111)	59

8	Spannungen in BaTiO₃ – SrTiO₃ Multilagen	63
8.1	Spannungen im Multilagensystem BaTiO ₃ /SrTiO ₃ /Pt(001)	63
8.2	Spannungen im Multilagensystem SrTiO ₃ /BaTiO ₃ /Pt(001)	66
8.3	Spannungen im BaTiO ₃ –SrTiO ₃ Mischsystem auf Pt(001)	68
9	Diskussion	71
9.1	Kobalt Atomlagen auf Pt(001)	71
9.2	Faktoren, die die Filmspannung beeinflussen	73
9.2.1	Einfluss der Dehnung	73
9.2.2	Einfluss der elastischen Konstanten	74
9.2.3	Einfluss des Wachstumsmodus	75
9.2.4	Einfluss der Laserparameter	75
9.2.5	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks	76
9.3	Einfluss der Temperatur auf Gitterfehlpassung und elastische Konstanten	77
9.4	Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung epitaktischer Systeme	80
9.4.1	BaTiO ₃ -Filme auf Pt und Pd (001)-Substratflächen	83
9.4.2	SrTiO ₃ -Filme auf Pt und Pd (001)-Substratflächen	86
9.4.3	BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Multilagensysteme	87
9.4.4	BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Filme auf Pt und Pd (111)-Substratflächen	90
9.4.5	BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Filme auf Fe(001)	92
9.5	Stöchiometrie der BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Filme	93
9.6	Spannungen und Phononenspektroskopie an BaTiO ₃ -Filmen	95
10	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Zusammenhänge zwischen den elastischen Konstanten	101
	Literaturverzeichnis	103

Abbildungsverzeichnis

2.1	Orientierung der Spannungskomponenten τ_{ij}	4
2.2	Räumliche Abhängigkeit der elastischen Konstanten von BaTiO ₃	11
3.1	Schematischer Aufbau der Spannungsmessung	16
3.2	Kalibrierung der Photodetektoren	17
3.3	PLD-Prozess	20
3.4	LEED-Aufbau	22
3.5	Abstände im fcc-Kristallgitter	23
3.6	MEED-Aufbau	24
3.7	Details des Probenhalters	25
3.8	Details der Rückseite des Probenhalters	26
3.9	Schematischer Aufbau der UHV-Kammer	28
3.10	Gesamtaufbau PLD	29
4.1	Substratmaterial Platin	32
4.2	Substratmaterial Palladium	33
4.3	Substratmaterial Eisen	34
4.4	Schichtdickenbestimmung mit Schwingquarzoszillator	36
5.1	Spannungsmessung während der O ₂ -Exposition des Pd(111)-Substrats	38
5.2	O ₂ -Exposition des Pt(001)-Substrats	39
5.3	Spannungsmessung Co/Pt(001)	40
6.1	BaTiO ₃ -Strukturmodell	43
6.2	BaTiO ₃ -Phasendiagramm	44
6.3	Spannungsmessung BaTiO ₃ /Pt(001)	46
6.4	Spannungsmessung BaTiO ₃ /Pd(001)	47
6.5	Spannungsmessung BaTiO ₃ /Fe(001)	49
6.6	Spannungsmessung BaTiO ₃ /Pt(111)	50
6.7	Spannungsmessung BaTiO ₃ /Pd(111)	52
7.1	SrTiO ₃ -Strukturmodell	53
7.2	Spannungsmessung SrTiO ₃ /Pt(001)	55
7.3	Spannungsmessung SrTiO ₃ /Pd(001)	56
7.4	Spannungsmessung SrTiO ₃ /Fe(001)	58
7.5	Spannungsmessung SrTiO ₃ /Pt(111)	59
7.6	Spannungsmessung SrTiO ₃ /Pd(111)	61

8.1	Spannungsmessung SrTiO ₃ /Pt(001)	64
8.2	Spannungsmessung BaTiO ₃ /SrTiO ₃ /Pt(001)	65
8.3	Spannungsmessung BaTiO ₃ /Pt(001)	66
8.4	Spannungsmessung SrTiO ₃ /BaTiO ₃ /Pt(001)	67
8.5	Spannungsmessung BaTiO ₃ –SrTiO ₃ Mischsystem auf Pt(001)	68
9.1	Temperaturabhängigkeit der Gitterfehlpassung	79
9.2	Phasendiagramm von BaTiO ₃ als Funktion der Dehnung	80
9.3	Epitaktische Orientierung zwischen Oxidfilm und Metallsubstrat	81
9.4	LEED-Analyse von SrTiO ₃ - und BaTiO ₃ -Filmen auf Pt(001).	83
9.5	LEED-Analyse von SrTiO ₃ - und BaTiO ₃ -Filmen auf Pd(001).	84
9.6	Auger-Signal-Verhältnisse der BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Filme	94

Tabellenverzeichnis

2.1	Elastische Konstanten der Substratmaterialien	12
2.2	Elastische Konstanten der Filmmaterialien	13
9.1	Thermische Ausdehnungskoeffizienten	78
9.2	Filmspannungen der untersuchten Film-Substrat-Kombinationen . . .	82

Abkürzungsverzeichnis

AES	Augerelektronenspektroskopie (<i>Auger Electron Spectroscopy</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BTO	Bariumtitanat, BaTiO ₃
EAL	Effektive Eindringtiefe (<i>Effective Attenuation Length</i>)
HREELS	hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (<i>High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
IMPF	Inelastische mittlere freie Weglänge (<i>Inelastic Mean Free Path</i>)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (<i>Low Energy Electron Diffraction</i>)
MBE	Molekularstrahlepitaxie (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
MEED	Beugung von Elektronen mittlerer Energie (<i>Medium Energy Electron Diffraction</i>)
MOKE	Magnetooptischer Kerr-Effekt (<i>Magneto Optical Kerr Effect</i>)
MO-CVD	Metall-organische chemische Gasphasenabscheidung (<i>Metal-organic chemical vapor deposition</i>)
PLD	Gepulste Laserdeposition (<i>Pulsed Laser Deposition</i>)
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (<i>Reflection High-Energy Electron Diffraction</i>) RHEED
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
STO	Strontiumtitanat, SrTiO ₃
UHV	Ultrahochvakuum (<i>Ultra High Vacuum</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Röntgenbeugung (<i>X-ray Diffraction</i>)

1 Einleitung

Funktionale Oxidfilme sind von großem aktuellen Interesse in der Grundlagenforschung und für Anwendungen. Dies gilt beispielsweise für Perowskitoxide in photovoltaischen Bauteilen [1] oder Supraleitern [2], aber auch für sogenannte Multiferroika, bei denen eine stark ausgeprägte Wechselwirkung von elektronischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften, zu interessanten neuen physikalischen Effekten führen kann [3–5]. Die Synthese solcher Materialien mit beispielsweise gleichzeitig auftretender ferroelektrischer wie ferromagnetischer Ordnung, oder die Kombination von verschiedenen Materialien mit jeweils einer der beiden Eigenschaften verspricht neue Möglichkeiten für die Herstellung elektronischer Bauteile und für die Datenspeicherung [6–8].

Dabei spielen Oberflächen- und Grenzflächeneffekte eine entscheidende Rolle, sofern die Schichtdicken im Bereich weniger Atomlagen liegen. Die Größe ferroelektrischer oder ferromagnetischer Effekte in mikro- oder nano-strukturierten Bauteilen für spätere Anwendungen lässt sich durch wiederholtes Aufeinanderstapeln funktionaler Filme weiter steigern [9]. Voraussetzung dafür ist allerdings eine hohe Qualität der Grenzflächen. Ein epitaktisches Lagenwachstum und genaue Informationen über den Wachstumsprozess sowie auftretende Filmspannungen, die dann den Wachstumsmodus beeinflussen und die Filmqualität verschlechtern können, sind somit sehr wichtig und wünschenswert. Entsprechende Messungen wurden noch nicht durchgeführt, und die vorliegende Dissertation liefert erste quantitative Ergebnisse zu Filmspannungen in solchen Oxidfilmen.

Ein weiterer jüngst vorgeschlagener Mechanismus zur Beeinflussung von Filmeigenschaften ist das chemische Potential [10], das beispielsweise über die gezielte Kontrolle von Sauerstofffehlstellen neben magnetischen, elektronischen und Transporteigenschaften [11] auch das Oxidkristallgittervolumen beeinflusst [12]. Die *in situ* Beobachtung der damit einhergehenden Filmspannungen bereits während des Wachstums bietet die Möglichkeit Einblicke in das komplexe Zusammenspiel all dieser Parameter zu liefern.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 762 „Funktionalität oxidischer Grenzflächen“ wurden verschiedene Aspekte und Fragestellungen dieser Thematik sowohl experimentell als auch durch theoretische Untersuchungen in unseren Teilprojekten bearbeitet. Neben den von anderen Teilprojekten abgedeckten Struktur- und gitterdynamischen Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenbeugung (XRD) und hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) an BaTiO_3 werde ich erstmals quantitative Daten zu Spannungen in diesen komplexen Oxiden liefern.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung von Filmspannungen in BaTiO₃- und SrTiO₃-Atomlagen. Es wird eine Messapparatur beschrieben, die die Möglichkeiten der Oberflächen- und Filmspannungsmessungen während der Adsorption verschiedener Gase und bei der Metall-Metall-Epitaxie [13, 14] mit gepulster Laserdeposition (Pulsed Laser Deposition, PLD) zur Herstellung von BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen vereint. Erste Spannungsmessungen während der Herstellung von Metallfilmen mit PLD wurden bereits in der Literatur beschrieben [15, 16]. Nach heutigem Kenntnisstand ist unsere Anlage allerdings die erste zur *in situ* Messung von Filmspannungen bei PLD von oxidischen Atomlagen. Bisher sind keine vergleichbaren Arbeiten bekannt, die *in situ* Spannungsmessungen an oxidischen Filmen im Schichtdickenbereich weniger Atomlagen diskutieren.

Im folgenden Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Spannungsmessungen in dünnen Filmen, angefangen von den elastischen Eigenschaften von Festkörpern, über die Richtungsabhängigkeit des Young Moduls und der Poisson Zahl bis hin zum Zusammenspiel von Filmspannung und Substratverbiegung, beschrieben. In Kapitel 3 folgt eine Zusammenstellung der experimentell verwendeten oberflächenphysikalischen Techniken und Methoden, sowie eine Beschreibung des Gesamtaufbaus. In Kapitel 4 werden die hier verwendeten Substrat-Biegekristalle, sowie die notwendigen Präparationsmethoden vorgestellt. Kapitel 5 stellt Ergebnisse vorbereitender Spannungsmessungen, wie der Adsorption von Sauerstoff auf den Substratmaterialien und der Kobalt-Epitaxie auf Pt(001), vor. Die Kapitel 6 und 7 stellen entsprechend die beobachteten Ergebnisse der Spannungsmessungen an BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen auf den verschiedenen Substratkristallen und Oberflächenorientierungen dar. Bei Pt(001) und Pd(001) werden durchweg epitaktische geordnete Filme beobachtet und Spannungen gemessen, die weitestgehend auf eine Gitterfehlpassung zurückgeführt werden können. Auf den (111)-Substratoberflächen sowie auf Fe(001) können ebenfalls *in situ* Spannungen gemessen werden. Deren Diskussion ist im Rahmen von Dehnungs-Spannungs-Beziehungen aufgrund sich nicht einstellender langreichweitiger Ordnung und somit mangelnder Strukturinformationen nur bedingt möglich. Kapitel 8 zeigt Spannungsmessungen beim Wachstum von Multilagenschichtsystemen und im Mischsystem BaTiO₃–SrTiO₃/Pt(001). Anschließend wird in Kapitel 9 der Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung anhand der dargestellten Ergebnisse diskutiert. Weiterhin stellt dieses Kapitel den Einfluss der Präparationsparameter auf die Filmeigenschaften, den Einfluss der Temperatur auf die epitaktische Fehlpassung und die elastischen Konstanten der untersuchten Materialien, die Stöchiometrie der Oxidfilme und die Einordnung hinsichtlich laufender Phononenspektroskopiemessungen an BaTiO₃ dar. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und Ausblicken auf weiterführende Experimente in Kapitel 10.

2 Mechanische Spannungen in dünnen Filmen

Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass Spannungen in dünnen Filmen eine entscheidende Rolle bei strukturellen Übergängen, bei der Beeinflussung von Wachstumsmodi oder für Oberflächenrekonstruktionen spielen [13, 17–24]. Auch können Spannungen in dünnen Filmen die Elastizitätsgrenzen von Volumenmaterialien weit überschreiten [25]. Besonders interessant ist dieses Verhalten in ferroelektrischen oder multiferroischen Filmen, in denen eine starke Kopplung zwischen mechanischen und elektronischen Eigenschaften besteht. Daraus erwächst ein enormes Potential zur Beeinflussung der Filmeigenschaften. An diesem Punkt knüpft die vorliegende Arbeit an, um ein fundiertes Verständnis der beim Wachstum auftretenden Spannungen zu liefern.

Eine theoretische Beschreibung der Spannungen in pseudomorph gedehnten Filmen, basierend auf den elastischen Materialkonstanten, bildet die Grundlage zur Diskussion und Einordnung der in BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen gemessenen Spannungen. Die Verknüpfung von Spannungen und Dehnungen in wenige Monolagen dünnen Filmen legt eine atomistische Beschreibung nahe. Diese ist jedoch sehr komplex. Aktuelle theoretische Untersuchungen haben sich noch nicht damit beschäftigt, aus der Kenntnis der atomaren Struktur der Oxidfilme ihre Spannungen zu berechnen. Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern experimentelle Vergleichswerte für zukünftige theoretische Untersuchungen. In dieser Arbeit diskutiere ich die Filmspannungen in der Näherung der Kontinuumsmechanik [26, 27].

Im Folgenden werden die Größen und Zusammenhänge erläutert, die für die spätere Auswertung der in Kapitel 5 bis 8 dargestellten und in Kapitel 9 diskutierten Ergebnisse notwendig sind.

2.1 Beschreibung der elastischen Eigenschaften von Festkörpern

Unter einer Spannung τ , die auf einen Festkörper wirkt, verstehen wir eine Kraft pro Fläche (Einheit N/m²), die zu einer Dehnung ϵ führen kann. Die Diskussion epitaktischer Systeme erfordert, dass die Richtungsabhängigkeit dieser Größen in Form der Spannungs- und Dehnungstensoren berücksichtigt wird. Für den Fall kleiner Dehnungen gibt das Hookesche Gesetz den linearen Zusammenhang zwischen Spannung und

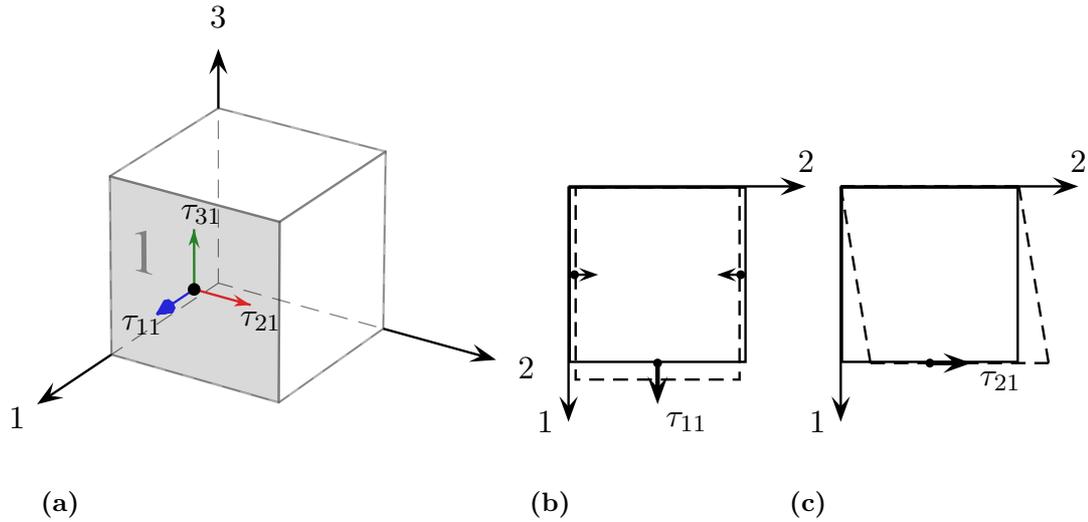


Abbildung 2.1: (a) stellt die Komponenten des Spannungstensors τ_{ij} am Beispiel der senkrecht zur „1“-Koordinatenrichtung orientierten Einheitsfläche dar; (b) zeigt die Zugspannung τ_{11} , die zu einer Dehnung ϵ_{11} und gleichzeitig zu Kontraktionen ϵ_{22} und ϵ_{33} in den Richtungen 2 und 3 (3 hier nicht grafisch dargestellt) führt; (c) zeigt eine reine Scherspannung τ_{21} .

Dehnung an. Es lautet in seiner allgemeinsten Form [28]

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl}\tau_{kl} = \sum_{kl} s_{ijkl}\tau_{kl} \quad \text{bzw.} \quad (2.1a)$$

$$\tau_{kl} = c_{ijkl}\epsilon_{ij} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3), \quad (2.1b)$$

wobei entsprechend der Einsteinschen Summenkonvention über zwei gleiche Indizes auf einer Seite summiert werden muss. Spannung und Dehnung sind richtungsabhängige Größen und werden durch den Spannungstensor τ_{ij} und Dehnungstensor ϵ_{kl} beschrieben. Die Indizierung erfolgt nach [29], wobei die Reihenfolge der Indizes entsprechend Abb. 2.1 so gewählt wurde, dass der erste Index jeweils die Krafrichtung und der zweite die Fläche, auf die die Kraft wirkt, angibt. Den Zusammenhang zwischen beiden Tensoren zweiter Stufe bilden die elastischen Konstanten c_{ijkl} bzw. die Elastizitätskoeffizienten s_{ijkl} , Tensoren der Stufe 4. Im Allgemeinen besitzt ein Tensor vierter Stufe $3^4 = 81$ Komponenten. Unter Verwendung der Voigtschen Notation [28, 30]

$$\begin{array}{lll} 11 & \rightarrow & 1 & 22 & \rightarrow & 2 & 33 & \rightarrow & 3 \\ 23,32 & \rightarrow & 4 & 13,31 & \rightarrow & 5 & 12,21 & \rightarrow & 6 \end{array} \quad (2.2)$$

reduziert sich diese Anzahl durch eine kompakte 6×6 Matrixschreibweise auf 36. Der elastische Tensor c_{ij} und der Tensor der Elastizitätskoeffizienten s_{ij} besitzen die gleiche Struktur. Sie sind symmetrisch, sodass sie in der Matrixdarstellung auf die obere Dreiecksmatrix und somit entsprechend auf 21 Komponenten reduziert werden können. Im Folgenden wird der Übersichtlichkeit halber nur der s_{ij} -Tensor angegeben.

Aufgrund weiterer Symmetrien der Kristallstruktur der betrachteten Materialien, ist eine Verringerung unabhängiger Komponenten möglich.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Metallsubstratmaterialien besitzen eine kubische Kristallstruktur. Die Filmmaterialien BaTiO_3 und SrTiO_3 gehören zu den Perowskiten, die abhängig von der Temperatur in verschiedenen Phasen vorliegen können. SrTiO_3 ist in dem uns interessierenden Bereich von 300–1000 K kubisch, während BaTiO_3 bei Zimmertemperatur in der tetragonal verzerrten Phase vorliegt und erst bei ca. 400 K eine kubische Struktur annimmt. Aus diesem Grund werden im Folgenden das kubische Kristallgitter mit lediglich 3 und das tetragonale Kristallgitter von BaTiO_3 mit 6 unabhängigen elastischen Koeffizienten behandelt [28]:

$$s_{ij}^{\text{kubisch}} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix}, \quad (2.3a)$$

$$s_{ij}^{\text{tetragonal}} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{12} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix}. \quad (2.3b)$$

Die Elemente der Tensoren s_{ij} und c_{ij} werden entsprechend der folgenden Gleichungen ineinander überführt [28]. Für Materialien mit kubischem Kristallgitter gilt

$$c_{11} = \frac{(s_{11} + s_{12})}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad (2.4a)$$

$$c_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \quad (2.4b)$$

$$c_{44} = 1/s_{44}, \quad (2.4c)$$

und für ein tetragonales Kristallsystem

$$c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, \quad (2.5a)$$

$$c_{11} - c_{12} = \frac{1}{(s_{11} - s_{12})}, \quad (2.5b)$$

$$c_{13} = \frac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, \quad (2.5c)$$

$$c_{33} = \frac{(s_{11} + s_{12})}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, \quad (2.5d)$$

$$c_{44} = 1/s_{44}, \quad (2.5e)$$

$$c_{66} = 1/s_{66}. \quad (2.5f)$$

Die reziproken Zusammenhänge $s_{ij} = f(c_{ij})$ sind im Anhang A angegeben. Für das in Gleichung (2.1) beschriebene lineare Kraftgesetz lautet die entsprechende elastische Energie in Näherung eines harmonischen Potentials [31]

$$f_{elastisch} = \frac{1}{2} c_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl}. \quad (2.6)$$

Unter Berücksichtigung der Struktur des Dehnungstensors ϵ_{ij} und des Tensors der elastischen Konstanten c_{ij} für kubische und tetragonale Kristallgitter reduziert sich die elastische Energie in harmonischer Näherung zu

$$f_{elastisch}^{kubisch} = \frac{1}{2} c_{11} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_3^2) + c_{12} (\epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_2 \epsilon_3 + \epsilon_1 \epsilon_3) + \frac{1}{2} c_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2), \quad (2.7)$$

$$f_{elastisch}^{tetragonal} = \frac{1}{2} c_{11} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) + c_{12} \epsilon_1 \epsilon_2 + c_{13} (\epsilon_1 \epsilon_3 + \epsilon_2 \epsilon_3) + \frac{1}{2} c_{33} \epsilon_3^2 + \frac{1}{2} c_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2) + \frac{1}{2} c_{66} \epsilon_6^2. \quad (2.8)$$

Die Indizes werden entsprechend der Voigtschen Notation geändert. Im Dehnungstensor wird dabei der Faktor $\frac{1}{2}$ vor ϵ_i für $i = 4, 5, 6$ eingefügt [28]. Für Dehnungen größer als 1–2 % verliert die harmonische Näherung von (2.6) an Genauigkeit [32], und es ist sinnvoll, auch Terme 3. Ordnung für ϵ zu berücksichtigen. Eine entsprechende Erweiterung wird in [33] beschrieben:

$$f_{elastisch} = \frac{1}{2} c_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + \frac{1}{6} c_{ijklmn} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \epsilon_{mn}. \quad (2.9)$$

Nun lässt sich anhand der thermodynamischen Definition der Spannung [31]

$$\tau_i = \frac{\partial f_{elastisch}}{\partial \epsilon_i} \quad (2.10)$$

ein Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung aufstellen. Der Übersichtlichkeit halber beschränken wir uns hier vorerst auf den kubischen Fall und kleine Dehnungen in harmonischer Näherung. Aus den Gleichungen (2.7) und (2.10) folgt für einfache Epitaxie [14], bei der Scherspannungen $\tau_4 = \tau_5 = \tau_6 = 0$ verschwinden, das Gleichungssystem

$$\tau_1 = c_{11}\epsilon_1 + c_{12}(\epsilon_2 + \epsilon_3), \quad (2.11a)$$

$$\tau_2 = c_{11}\epsilon_2 + c_{12}(\epsilon_1 + \epsilon_3), \quad (2.11b)$$

$$\tau_3 = c_{11}\epsilon_3 + c_{12}(\epsilon_2 + \epsilon_1). \quad (2.11c)$$

Ein in der Ebene gestreckter bzw. gestauchter Film wird versuchen, seine elastische Gesamtenergie zu minimieren, indem er senkrecht zur Oberfläche relaxiert. Die Spannungen senkrecht zur Oberfläche werden abgebaut, d.h. $\tau_3 = 0$. Daraus ergibt sich mit (2.11c) für die Dehnung senkrecht zur Oberfläche

$$\epsilon_3 = -\frac{c_{12}(\epsilon_2 + \epsilon_1)}{c_{11}}. \quad (2.12)$$

Für isotrope Filmdehnungen in der xy-Ebene ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$) ergibt sich die senkrechte Dehnung zu

$$\epsilon_3 = -2\frac{c_{12}}{c_{11}}\epsilon = \frac{2s_{12}}{s_{11} + s_{12}}\epsilon = \frac{2Ys_{12}}{1 - \nu}\epsilon = -2\frac{\nu}{1 - \nu}\epsilon. \quad (2.13)$$

Dabei werden die Beziehungen (2.4a) und (2.4b) zur Überführung der elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} in die elastischen Koeffizienten s_{11} und s_{12} , die Definition der Querkontraktions- oder Poisson Zahl $\nu = -s_{12}/s_{11}$, sowie des Young Moduls $Y = 1/s_{11}$ verwendet. Für ein tetragonales Kristallsystem erfolgt die Dehnung senkrecht zur Filmebene entsprechend

$$\epsilon_3^{tetr} = -\frac{c_{13}(\epsilon_2 + \epsilon_1)}{c_{33}} = \frac{s_{13}(\epsilon_2 + \epsilon_1)}{s_{11} + s_{12}} = \frac{2Ys_{13}}{1 - \nu}\epsilon, \quad (2.14)$$

Die Gleichungen (2.11a) und (2.11b), die die Spannungen in der xy-Ebene beschreiben, sind für isotrope Dehnungen equivalent und es folgt unter Verwendung von (2.12)

$$\tau = \tau_1 = \tau_2 = c_{11}\epsilon + c_{12}(\epsilon + \epsilon_3) = \left(c_{11} + c_{12} - 2\frac{c_{12}^2}{c_{11}} \right) \epsilon. \quad (2.15)$$

Schreibt man diese Gleichung ebenso wie (2.13) in Abhängigkeit der elastischen Koeffizienten auf, so erhält man die kompakte Darstellung

$$\tau = \frac{1}{s_{11} + s_{12}} \cdot \epsilon = \frac{1}{s_{11}(1 + \frac{s_{12}}{s_{11}})} \cdot \epsilon = \frac{Y}{1 - \nu} \cdot \epsilon \quad \text{bzw.} \quad (2.16)$$

$$\tau = \frac{Y}{1 - \nu} \cdot \eta, \quad (2.17)$$

die den Zusammenhang zwischen isotroper Dehnung ϵ in der Filmebene und Spannung τ beschreibt. Es muss beachtet werden, dass Y und ν dabei richtungsabhängig sind und für die gewünschte Flächenorientierung berechnet werden müssen. Dies wird im folgenden Abschnitt dargestellt. Unter Verwendung der entsprechenden elastischen Energie (2.8) sowie den Gleichungen (2.10) und (2.5) ergibt sich für eine tetragonale Kristallstruktur die gleiche Spannungs-Dehnungs-Beziehung. In dieser Arbeit sind die betrachteten Dehnungen ϵ häufig Ursache pseudomorpher Epitaxie und werden somit durch die Gitterfehlpassung η

$$\epsilon = \eta = \frac{a_S - a_F}{a_F} \quad (2.18)$$

beschrieben, wobei a_S die Gitterkonstante des Substrats und a_F die Filmgitterkonstante darstellt. Die Definition der Gitterfehlpassung berücksichtigt die Dehnung des Films, relativ zur Filmgitterkonstante. Für große Schichtdicken jenseits einer kritischen Schichtdicke, ab welcher Versetzungen und Defekte auftreten, können die Filmdehnungen ϵ von der Fehlpassung abweichen und mit zunehmender Schichtdicke betragsmäßig kleiner werden [34]. Dieses Verhalten wurde jedoch bei den hier betrachteten BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen mit geringen Dicken im Bereich weniger Atomlagen nicht beobachtet.

2.2 Richtungsabhängigkeit des Young Moduls und der Poisson Zahl

Im vorangegangenen Abschnitt wurden bereits der Young Modul Y und die Poisson Zahl ν in Abhängigkeit von den elastischen Koeffizienten eingeführt und zur Herleitung einer Spannungs-Dehnungs-Beziehung verwendet. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass ein Festkörper hinsichtlich der elastischen Konstanten anisotrop ist. Lediglich Wolfram ist in guter Näherung elastisch isotrop [14]. Die tatsächliche Orientierung des Festkörperkristallgitters bezüglich der orthogonalen $\langle 100 \rangle$ -Koordinatenachsen, für die die elastischen Konstanten tabelliert sind, muss berücksichtigt werden. Dazu sollen im Folgenden häufig verwendete Größen wie der Young Modul und die Poisson Zahl für das kubische und das tetragonale Kristallgitter in einer allgemeinen, richtungsabhängigen Form aufgeschrieben werden. Die Definitionen für den *Young Modul*

$$Y = \frac{1}{s'_{11}} \quad (2.19)$$

und die *Poisson-Zahl*

$$\nu = -\frac{s'_{12}}{s'_{11}} \quad (2.20)$$

wurden bereits im vorigen Abschnitt eingeführt. Die gestrichelten Konstanten deuten hier eine Transformation in ein gedrehtes orthogonales Koordinatensystem an und

dienen zur Unterscheidung zwischen tabellierten und transformierten Konstanten. Um den Tensor der Elastizitätskoeffizienten zu transformieren, müssen wir zurück zur Tensorschreibweise gehen. Das notwendige Transformationsgesetz [28] lautet

$$s'_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}s_{mnop} \quad (i, j, k, l, m, n, o, p = 1, 2, 3), \quad (2.21)$$

wobei es sich bei den a_{xy} um die Richtungskosinus handelt, die den Winkel zwischen den ursprünglichen $\langle 100 \rangle$ -Koordinatenachsen und den neuen Koordinatenachsen angeben. Dabei bezieht sich der erste Index auf das neue und der zweite auf das alte Koordinatensystem. Dementsprechend beschreibt zum Beispiel a_{12} den Winkel zwischen der neuen x-Achse und der ursprünglichen y-Achse. Um jetzt die vollständige Richtungsabhängigkeit beispielsweise des Young Moduls zu erhalten, verwenden wir dessen Definition (2.19) und berechnen den transformierten elastischen Koeffizienten s'_{11} für eine beliebige Orientierung im Raum:

$$\frac{1}{Y} = s'_{11} = s'_{1111} = a_{1m}a_{1n}a_{1o}a_{1p}s_{mnop} \quad (m, n, o, p = 1, 2, 3). \quad (2.22)$$

Schreibt man diese Summe aus, ergeben sich 81 elastische Koeffizienten

$$\begin{array}{cccccccc} s_{1111} & \cancel{s_{1112}} & \cancel{s_{1113}} & \cancel{s_{1121}} & s_{1122} & \cancel{s_{1123}} & \cancel{s_{1131}} & \cancel{s_{1132}} & s_{1133} \\ \cancel{s_{1211}} & s_{1212} & \cancel{s_{1213}} & s_{1221} & \cancel{s_{1222}} & \cancel{s_{1223}} & \cancel{s_{1231}} & \cancel{s_{1232}} & \cancel{s_{1233}} \\ \cancel{s_{1311}} & \cancel{s_{1312}} & s_{1313} & \cancel{s_{1321}} & \cancel{s_{1322}} & \cancel{s_{1323}} & s_{1331} & \cancel{s_{1332}} & \cancel{s_{1333}} \\ \cancel{s_{2111}} & s_{2112} & \cancel{s_{2113}} & s_{2121} & \cancel{s_{2122}} & \cancel{s_{2123}} & \cancel{s_{2131}} & \cancel{s_{2132}} & \cancel{s_{2133}} \\ s_{2211} & \cancel{s_{2212}} & \cancel{s_{2213}} & \cancel{s_{2221}} & s_{2222} & \cancel{s_{2223}} & \cancel{s_{2231}} & \cancel{s_{2232}} & s_{2233} \\ \cancel{s_{2311}} & \cancel{s_{2312}} & \cancel{s_{2313}} & \cancel{s_{2321}} & \cancel{s_{2322}} & s_{2323} & \cancel{s_{2331}} & s_{2332} & \cancel{s_{2333}} \\ \cancel{s_{3111}} & \cancel{s_{3112}} & s_{3113} & \cancel{s_{3121}} & \cancel{s_{3122}} & \cancel{s_{3123}} & s_{3131} & \cancel{s_{3132}} & \cancel{s_{3133}} \\ \cancel{s_{3211}} & \cancel{s_{3212}} & \cancel{s_{3213}} & \cancel{s_{3221}} & \cancel{s_{3222}} & s_{3223} & \cancel{s_{3231}} & s_{3232} & \cancel{s_{3233}} \\ s_{3311} & \cancel{s_{3312}} & \cancel{s_{3313}} & \cancel{s_{3321}} & s_{3322} & \cancel{s_{3323}} & \cancel{s_{3331}} & \cancel{s_{3332}} & s_{3333} \end{array}$$

von denen unter Verwendung von (2.2) und (2.3) sowie $4s_{ijkl} = s_{mn}$, wenn m und $n = 4, 5$ oder 6 [28] für eine kubische Kristallstruktur lediglich s_{11} , s_{12} und $\frac{1}{4}s_{44}$ übrig bleiben. Es folgt für die Gleichung (2.22):

$$\begin{aligned} s'_{11} &= a_{11}^4 s_{11} + 2a_{11}^2 a_{12}^2 s_{12} + 2a_{11}^2 a_{13}^2 s_{12} + \frac{4}{4} a_{11}^2 a_{12}^2 s_{44} + \frac{4}{4} a_{11}^2 a_{13}^2 s_{44} + \\ &\quad \frac{4}{4} a_{12}^2 a_{13}^2 s_{44} + a_{12}^4 s_{11} + a_{13}^4 s_{11} + 2a_{12}^2 a_{13}^2 s_{12} \\ &= s_{11} (a_{11}^4 + a_{12}^4 + a_{13}^4) + (2s_{12} + s_{44}) (a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2) \\ &= s_{11} - 2 (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44}) (a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2). \end{aligned}$$

Hierbei wurde die Eigenschaft der Richtungskosinus $a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 = 1$ verwendet. Der Übersichtlichkeit halber wollen wir die Nomenklatur der Richtungskosinus mit $a_{11} = l_1$, $a_{12} = l_2$ und $a_{13} = l_3$ vereinfachen. Im betrachteten Fall eines kubischen Kristallgitters lässt sich der Young Modul in einer beliebigen Richtung $\mathbf{l} = (l_1 \ l_2 \ l_3)^T$ nun schreiben als [28]

$$\frac{1}{Y_{\text{kub}}} = s_{11} - 2 (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2} s_{44}) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2). \quad (2.24)$$

Analog folgt aus (2.20) und (2.21) die Beziehung für die Poission Zahl

$$\nu_{\text{kub}} = -\frac{s_{12} + (s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})(l_1^2 m_1^2 + l_2^2 m_2^2 + l_3^2 m_3^2)}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2)}. \quad (2.25)$$

Man benötigt einen zweiten Satz von Richtungskosinus $a_{21} = m_1$, $a_{22} = m_2$ und $a_{23} = m_3$, die die Richtung \mathbf{m} der Querkontraktion im transformierten Koordinatensystem angeben, die senkrecht zur Richtung \mathbf{l} des Young Moduls steht. Diese Orthogonalitätsbedingungen liefern wiederum die Zusammenhänge $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1$, $m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 = 1$ sowie $\mathbf{l} \cdot \mathbf{m} = 0$, die zur Vereinfachung von (2.25) verwendet wurden. In Abb. 2.2 (a) und (b) ist der Young Modul des kubischen Gitters von BaTiO₃ in diesem Beispiel in einem Polardiagramm für alle Raumrichtungen aufgetragen. Man erkennt sofort die Maxima entlang der $\langle 111 \rangle$ - und die Minima entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Für andere Elemente und Verbindungen können auch Minima in den $\langle 111 \rangle$ - und Maxima in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen auftreten [14]. Dieses Verhalten wird vom Anisotropieterm $(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})$ bestimmt. Ein isotropes Verhalten liegt vor, wenn dieser Term verschwindet, wie es beispielsweise für W zutrifft. Ist der Term negativ, so besitzt der Young Modul Y in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen ein Maximum und wird in allen anderen Richtungen kleiner, ist er positiv, so besitzt der Young Modul in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen ein Minimum und wird in allen anderen Richtungen größer. Abbildung 2.2 (d) zeigt dieses anisotrope Verhalten am Beispiel eines (100) -Ebenenschnitts. Das Polardiagramm in Abb. 2.2 (g) stellt sowohl den Young Modul Y und die Poission Zahl ν als auch den biaxialen Modul $Y_{/1-\nu}$ in der (100) -Ebene dar. Interessanterweise verhält sich der biaxiale Modul isotrop, wenngleich Y und ν eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit aufweisen, die Poission Zahl sogar negative Werte in den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen annimmt. Ein einfacher Zusammenhang für $Y_{/1-\nu}$ lässt sich schnell ableiten, wenn man sich Y und ν in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen betrachtet. Hier verschwinden die Richtungsterme $(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2) = 0$ und $(l_1^2 m_1^2 + l_2^2 m_2^2 + l_3^2 m_3^2) = 0$, sodass aus $1/Y_{\text{kub}} = s_{11}$ und $\nu_{\text{kub}} = -s_{12}/s_{11}$

$$\frac{Y_{\text{kub}}}{1 - \nu_{\text{kub}}} = \frac{1}{s_{11} + s_{12}} \quad (2.26)$$

folgt. Innerhalb der (111) -Ebene sind alle drei elastischen Größen isotrop, wie man in Abb. 2.2 (e) und (h) sieht. Die Gleichungen (2.24) und (2.25) vereinfachen sich nach [28, 37] zu

$$Y_{\text{kub}(111)} = \frac{4}{2s_{11} + 2s_{12} + s_{44}} \quad (2.27)$$

und

$$\nu_{\text{kub}(111)} = -Y_{\text{kub}(111)} \frac{(2s_{11} + 10s_{12} - s_{44})}{12}. \quad (2.28)$$

Für ein tetragonales Kristallgitter, wie es im Fall von BaTiO₃ bei 300 K vorliegt, lassen sich der Young Modul Y und die Poission Zahl ν sowie deren vollständige Richtungsabhängigkeiten ebenfalls durch die entsprechende Tensortransformation ableiten. Unter Verwendung von (2.19), (2.20) und (2.21) sowie dem Tensor der

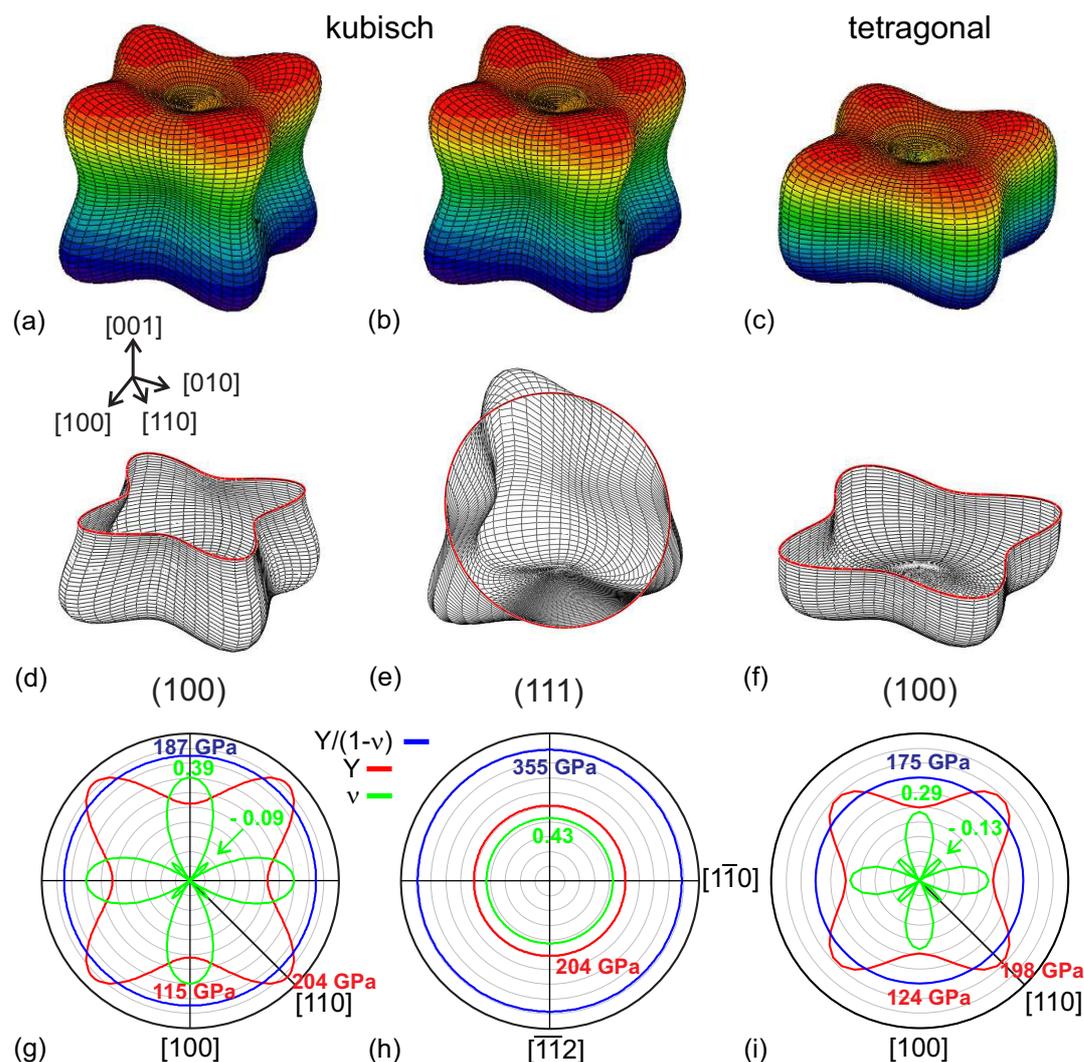


Abbildung 2.2: (a)-(c) zeigen 3D-Polardiagramme der Richtungsabhängigkeit des Young Moduls Y für kubisches und tetragonales BaTiO_3 . In (d)-(f) sind diese Flächen entlang der (100)- bzw. (111)-Ebene aufgeschnitten. Die rote Schnittlinie zeigt die Richtungsabhängigkeit innerhalb der entsprechenden Ebene. Die Polardiagramme (g)-(i) zeigen für die gleichen Ebenen sowohl Young Modul, als auch Poisson Zahl ν und den biaxialen Modul $Y/(1-\nu)$. In den (100)-Ebenen sind Y und ν anisotrop, ν nimmt in den [110]-Richtungen sogar negative Werte an, jedoch der biaxiale Modul verhält sich wieder richtungsunabhängig. Innerhalb der (111)-Ebene sind alle drei Größen isotrop. Die zugrundeliegenden elastischen Konstanten sind $s_{11} = 8.7 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{12} = -2.35 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{44} = 18.4 \text{ TPa}^{-1}$ für kubisches und $s_{11} = 8.05 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{12} = -3.35 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{13} = -5.24 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{33} = 15.7 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{44} = 8.9 \text{ TPa}^{-1}$, $s_{66} = 8.84 \text{ TPa}^{-1}$ für tetragonales BaTiO_3 , siehe [35, 36] und Tabelle 2.2.

elastischen Koeffizienten (2.3b) folgt

$$\frac{1}{Y_{\text{tetr}}} = s_{11} (l_1^4 + l_2^4) + (2s_{12} + s_{66}) l_1^2 l_2^2 + (2s_{13} + s_{44}) l_3^2 (1 - l_3^2) + s_{44} l_3^4 \quad (2.29)$$

und

$$\begin{aligned} \nu_{\text{tetr}} = & - \left(s_{13} + (s_{12} - s_{13}) (l_1^2 m_2^2 + l_2^2 m_1^2) + s_{11} (l_1^2 m_1^2 + l_2^2 m_2^2) \right. \\ & \left. - (s_{13} + \frac{1}{2} s_{44}) (l_1^2 m_1^2 + l_2^2 m_2^2 + l_3^2 m_3^2) + (s_{66} - s_{44}) l_1 l_2 m_1 m_2 + s_{33} l_3^2 m_3^2 \right) Y_{\text{tetr}}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Der Young Modul von BaTiO₃ in seiner tetragonalen Phase als Funktion der Raumrichtung wurde anhand von (2.29) berechnet und in Abb. 2.2 (c) aufgetragen. Der Schnitt entlang der (100)-Ebene (Abb. 2.2 (f)) verdeutlicht das ausgeprägte anisotrope Verhalten. Der biaxiale Modul $Y_{/1-\nu}$ in Abb. 2.2 (i) ist konstant.

In folgender Tabelle 2.1 sind für die Substratkristalle Pt, Pd und Fe die elastischen Konstanten und die daraus errechneten Größen zusammengefasst. Für die oxidischen Filmmaterialien SrTiO₃ und BaTiO₃ beschränke ich mich darauf, die Elastizitätskoeffizienten und die daraus errechneten Größen in der (001)-Ebene in [100]-Richtung anzugeben. Die s_{ij} sind [35, 36] entnommen und Y und ν ergeben sich entsprechend Gleichungen (2.24), (2.25) sowie (2.29) und (2.30). Für tetragonales, ferroelektrisches BaTiO₃ wird zwischen s^E und s^D unterschieden, wobei der hochgestellte Index die Randbedingungen angibt, unter denen die Konstanten bestimmt wurden. „E“ steht für ein konstantes elektrisches Feld, die gesamte Oberfläche des Kristalls liegt auf dem gleichen Potential. Im Fall von „D“ ist die dielektrische Verschiebung konstant. Dies ist experimentell schwierig umzusetzen, da entsprechend $d\mathbf{D} = \kappa_0 d\mathbf{E} + d\mathbf{P} = 0$ jede Veränderung von \mathbf{P} durch eine gleichgroße und entgegengesetzte Änderung von $\kappa_0 d\mathbf{E}$ ausgeglichen werden müsste [28]. Der Einfluss der unterschiedlichen Randbedingungen ist immens. So ergeben sich beispielsweise biaxiale Moduln von 168 GPa bzw. 244 GPa, aus zwei entsprechenden Sätzen elastischer Konstanten s^E und s^D .

Substrat	Elastische Konstanten der Biegebalkenmaterialien								
	c_{11}	c_{12} [GPa]	c_{44}	s_{11}	s_{12} [TPa ⁻¹]	s_{44}	Y [GPa]	ν	$\frac{Y}{1-\nu}$ [GPa]
Pt(001)	347	251	76.5	7.35	-3.08	13.1	136	0.42	234
Pt(111)							185	0.45	336
Pd(001)	221	171	70.8	13.7	-6.00	14.1	73	0.44	130
Pd(111)							136	0.53	287
Fe(001)	230	135	117	7.67	-2.83	8.57	130	0.37	207

Tabelle 2.1: Elastische Konstanten der Substratmaterialien sowie Young Modul Y , Poission Zahl ν und biaxialer Modul $Y_{/1-\nu}$ in der (001)- und (111)-Ebene in [100]-Richtung. Werte c_{ij} aus [38].

	Elastische Konstanten der Filmmaterialien						Y [GPa]	ν	$\frac{Y}{1-\nu}$ [GPa]
	s_{11}	s_{12}	s_{13} [TPa ⁻¹]	s_{33}	s_{44}	s_{66}			
STO(001)	3.75	-0.92			8.15		267	0.25	353
STO(111)							290	0.24	380
BTO(001) _{kub}	10.8	-4.4			7.9		93	0.41	156
BTO(111) _{kub}							193	0.49	377
BTO(001) _{kub}	8.33	-2.68			9.24		120	0.32	177
BTO(111) _{kub}							195	0.32	284
BTO(001) _{kub}	8.7	-3.35			8.9		115	0.39	187
BTO(111) _{kub}							204	0.43	355
BTO(001) _{kub,∅}							109	0.37	173
							±14	±0.05	±16
BTO(111) _{kub,∅}							197	0.41	339
							±6	±0.09	±49
BTO(001) _{tetr} s ^E	8.05	-2.35	-5.24	15.7	18.4	8.84	124	0.29	175
BTO(001) _{tetr} s ^E	7.35	-1.39	-4.94	14.95	18.21	8.33	136	0.19	168
BTO _{tetr,∅} s ^E							130	0.24	171
							±8.5	±0.07	±5

Tabelle 2.2: Elastische Konstanten der Filmmaterialien BaTiO₃ (BTO) und SrTiO₃ (STO), sowie der Young Modul Y , die Poisson Zahl ν und der biaxiale Modul $Y/(1-\nu)$ für (111)- und (001)-Ebenen in [100]-Richtung. Die zur Berechnung der erwarteten Filmspannungen verwendeten teilweise gemittelten biaxialen Moduln sind fett gedruckt. Werte s_{ij} aus [35,36].

Allerdings lagen in unseren Experimenten nur erstgenannte Randbedingungen vor, weshalb für eine bessere Übersichtlichkeit in Tabelle 2.2 lediglich die s^E aufgeführt werden.

Bemerkenswert ist, dass auch für kubisches BaTiO₃ noch eine umfangreiche Datenbasis bezüglich der elastischen Konstanten existiert, die voneinander stark abweichende Werte zeigt. So unterscheiden sich die berechneten biaxialen Moduln von 156 GPa und 187 GPa weiterhin um fast 20%. Aus diesem Grund wurde für die spätere quantitative Auswertung auf den gemittelten Wert (\emptyset) für Young Modul, Poisson Zahl und biaxialen Modul zurückgegriffen. Bei Metallen, wie zum Beispiel Pt oder Pd sind die entsprechenden elastischen Konstanten vergleichsweise eindeutig angegeben [38]. Hier betragen die relativen Abweichungen lediglich einige Prozent.

Weiterhin ist *a priori* nicht klar, ob die elastischen Konstanten der oxidischen Volumenmaterialien überhaupt für dünne Filme anwendbar sind. Hiervon wollen wir allerdings im Folgenden ausgehen. Wir stützen uns dabei auf frühere Arbeiten zur Metall-Epitaxie [32, 39, 40], die eine Gültigkeit der tabellierten elastischen Konstanten auch für wenige Atomlagen dünne Filme zeigen. Dies gilt für die berechneten Filmspannungen und die beobachteten Lagenrelaxationen in senkrechter Richtung in wenigen Atomlagen dünnen epitaktisch gedehnten Filmen.

Zukünftige theoretische Untersuchungen könnten aus einer Darstellung der Gesamtenergie eines BaTiO₃- oder SrTiO₃-Films als Funktion des Dehnungszustands theoretische Einblicke in die Gültigkeit der Volumen Spannungs-Dehnungs-Beziehungen auch hinsichtlich der Wechselwirkung mit den Substraten liefern.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Techniken sowie die Konzeption der Messapparatur beschrieben. Besonderes Augenmerk liegt auf dem 2-Strahl-Biegemessaufbau und den erforderlichen Modifikationen des Probenhalters, um Spannungsmessungen bei hohen Substrattemperaturen von 1000 K und in großen Sauerstoffpartialdrücken von 1×10^{-4} mbar zu ermöglichen. Dafür musste erstmals der Probenhalter hinsichtlich thermischer Stabilität und Haltbarkeit gegenüber Oxidation grundlegend optimiert werden. Dies ist durch entsprechende Modifikationen erfolgreich gelungen.

3.1 2-Strahl-Biegemessaufbau

Mit dem Beginn kapazitiver Drehmomentsmessungen zur Beobachtung von De Haas-van Alphen-Oszillationen in Metallen [41] fanden zunehmend dünne Substratstreifen als Kondensatorplatten in Form von Biegebalken Verwendung in der Magnetometrie. Kapazitive wie auch optische Messmethoden haben sich seitdem etabliert. Als Beispiel sei hier die direkte Bestimmung des magnetischen Moments [42] genannt. Aber auch Messungen adsorbat- oder gitterfehlpassungsinduzierter mechanischer Spannungen τ anhand der Krümmung $\kappa = 1/R$ von dünnen Substratkristallen wurden erfolgreich durchgeführt [32, 43–48]. Dabei ist die experimentelle Umsetzung einer Spannungsmessung, die die spannungsgetriebene Verkrümmung eines Substratkristalls auswertet, mitunter sehr anspruchsvoll.

Es wurden zahlreiche experimentelle Aufbauten entwickelt, bei denen die Verbiegung nach dem Prinzip eines Kondensators kapazitiv [49–51], mittels eines Raster-Tunnel-Mikroskops [23, 52] oder auch anhand einer optischen Lichtzeigermethode [32, 43–47, 53] bestimmt wurde.

Die zuletzt genannte Methode wurde am Max-Planck-Institut in Halle seit einigen Jahren für Experimente zur Messung adsorbatinduzierter Oberflächenspannungsänderungen, zum Messen von magnetoelastischen Spannungsänderungen, sowie zur Messung von Filmspannungen verschiedenster epitaktischer Schichtsysteme erfolgreich verwendet und immer fort weiterentwickelt. Die Besonderheit des entwickelten Aufbaus ist seine herausragende Empfindlichkeit. Sie ermöglicht es, Spannungsänderungen beim Filmwachstum unter UHV-Bedingungen für Bedeckungsänderungen im Bereich von wenigen Prozent einer Monolage zu bestimmen. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der optischen Biegemessung und einen stark vergrößerten Substratkristall. Typischerweise sind die am oberen Ende eingespannten Biegekristalle beidseitig orientiert ($< 0.1^\circ$) und poliert und haben eine Größe von $\approx 12 \times 2.5 \times 0.1$ mm. Das untere Ende kann sich frei verbiegen, wie in Abb. 3.7 (a) zu sehen ist. Das Prinzip der optischen Krümmungsmessmethode beruht auf der Auslenkungsänderung eines

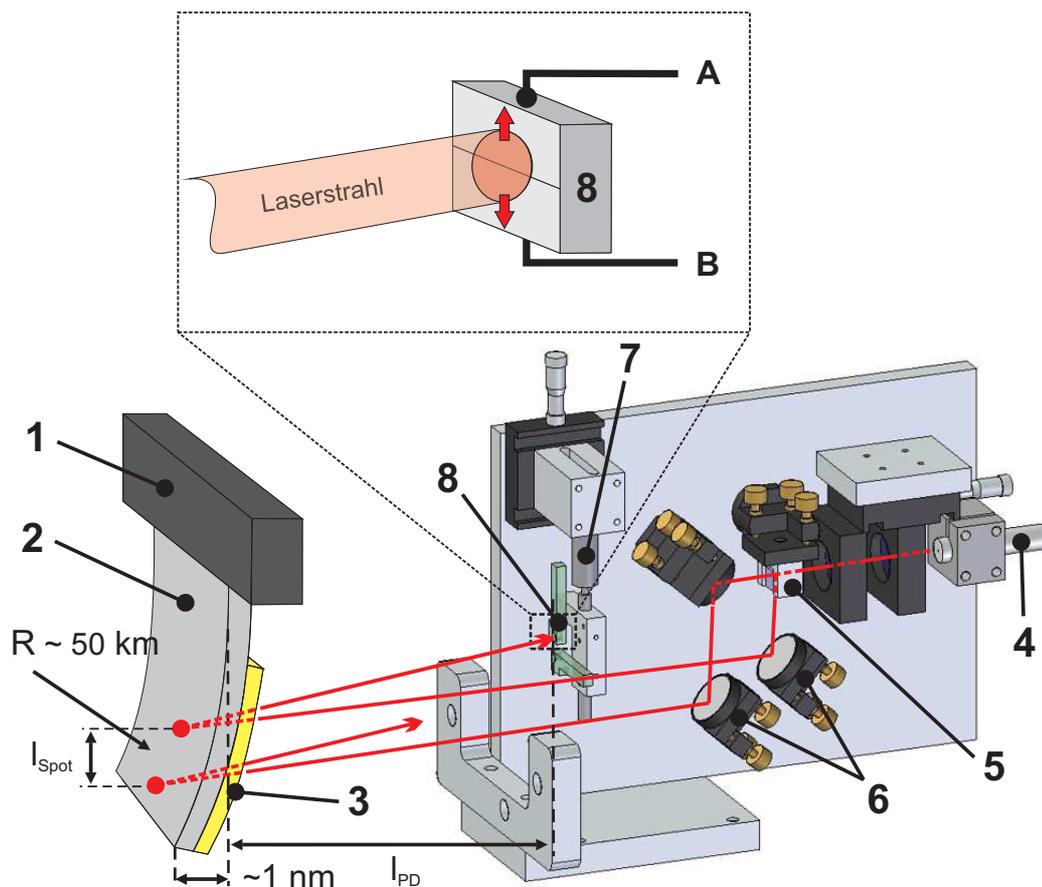


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der optischen 2-Strahl-Biegemessung: **1** Probenhalter, **2** Biegebalken-Kristall, **3** Adsorbat oder Film, **4** Laserdiode, **5** Strahlteiler, **6** justierbare Spiegel **7** Piezo-Aktuator und **8** geteilte Photodetektoren. Die gestrichelte Box zeigt eine vergrößerte Ansicht einer Photodiode. Die Kabel **A** und **B** der aktiven Photodetektor-Flächen sind mit einem Verstärker verbunden, der den Photostrom in ein Summen- „A+B“ sowie ein Differenzspannungssignal „A–B“ umwandelt.

Lichtzeigers, ausgelöst von der Verbiegung des Substrats, dessen Oberfläche als Spiegel dient. Es werden entsprechend Abb. 3.1 zwei Laserstrahlen verwendet, die durch eine Laserdiode [54] und ein Strahlteiler erzeugt werden. Jeder Strahl für sich wird auf positionsempfindliche Photodioden [55] (vergrößerter Ausschnitt in Abb. 3.1) zurückreflektiert. Mit Hilfe eines Differenzverstärkers [56], der die Photoströme beider Diodenhälften in eine Differenz- „A–B“ und eine Summenspannung „A+B“ umwandelt, erhält man somit ein positionsempfindliches Messsignal $(A-B)/(A+B)$. Dieses Signal ist proportional zur Verschiebung des Laserstrahls auf der Detektoroberfläche, sofern diese Verschiebung kleiner als $\Delta = \pm 0.1$ mm ist. Aus der Geometrie des Biegemessaufbaus, der direkt von außen an einen Fensterflansch der UHV-Kammer montiert wird,

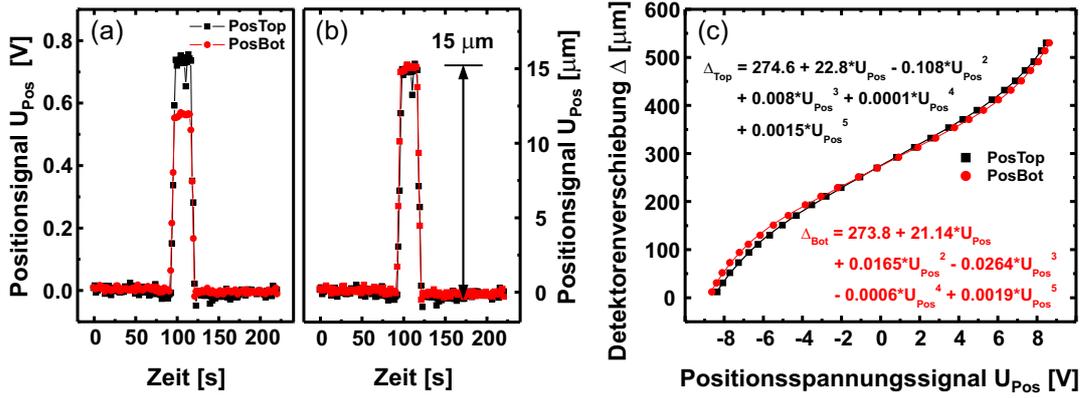


Abbildung 3.2: Zur Kalibrierung der Photodetektoren und Konvertierung der Positionsspannungssignale in eine Verschiebung werden beide Detektoren gleichzeitig um $15 \mu\text{m}$ mit Hilfe eines Piezoaktuators verschoben. Mit den daraus resultierenden Spannungsänderungen (a) ergeben sich Kalibrierfaktoren mit denen die Spannungssignale beider Detektoren bei gleicher Verschiebung angeglichen werden können (b). Mit einer μm -Messuhr [57] nachgemessene Verschiebung über den gesamten Spannungsbereich der Detektoren (c).

lässt sich ein Zusammenhang zwischen den Strahlverschiebungen Δ_{Bottom} des unteren Laserstrahls sowie Δ_{Top} des oberen Laserstrahls und der Krümmungsänderung des Substratkristalls ableiten

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{\Delta}{2l_{\text{Spot}}l_{\text{PD}}} = \frac{\Delta_{\text{Top}} - \Delta_{\text{Bottom}}}{2l_{\text{Spot}}l_{\text{PD}}}. \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt $l_{\text{Spot}} \approx 4 \text{ mm}$ den Abstand der beiden Laserstrahlen auf dem Kristall und $l_{\text{PD}} \approx 250 \text{ mm}$ die Strecke zwischen der Kristalloberfläche und den Photodetektoren.

Für größere Auslenkungen geht die Proportionalität zwischen Positionssignal und Laserspotverschiebung verloren, und die Empfindlichkeit des Messsignals für die Strahlverschiebung lässt nach. Die Substratdicke und der optischen Aufbau sind so ausgelegt, dass Spannungsmessungen beim Wachstum von bis zu einigen Dutzend Atomlagen, wobei Filmdicken-integrierte Spannungen von bis zu 10 N/m auftreten, zu Lichtstrahlverschiebungen führen, die den Bereich konstanter Empfindlichkeit nicht verlassen.

Die Positionsspannungssignale (Einheit: V) der Photodetektoren müssen nun noch in Strahlverschiebungen Δ_{Bottom} und Δ_{Top} (Einheit: m) umgewandelt werden. Dies erfolgt über eine Eichung mit einem kalibrierten Piezoaktuator [58], der die Detektoren bei ortsfesten Laserstrahlen um 0.015 mm verschiebt. Die dabei gemessenen Positionsspannungssignale liegen typisch bei $\approx 0.8 \text{ V}$ und liefern die entsprechenden Kalibrierfaktoren (V/mm bzw. mm/V) für beide Strahlen, wie in Abb. 3.2 (a) und (b) dargestellt ist.

Für Experimente, bei denen die Positionssignale während der Messung den linearen Dynamikbereich der Photodioden zwischen $\approx \pm 4 \text{ V}$ verlassen, werden die Spannungs-

kurven entsprechend der Korrekturfunktion (Abb. 3.2 (c)) ausgewertet. Die quantitative Analyse der Positionssignaländerung ergibt somit den Krümmungsradius R . Dieser hängt mit den Filmspannungen zusammen.

Die Idee, Zugang zu Filmspannungen über die Verbiegung eines geeigneten Substrates zu erhalten, ist keineswegs neu. Stoney formulierte 1909 einen ersten Zusammenhang [59], der allerdings fälschlich von einachsigen Spannungen in Richtung der Verbiegung ausging. Dieses Szenario ist jedoch in einem realen Experiment nicht gewährleistet [14, 23]. Für den realistischeren Fall biaxialer Spannungen muss der Young Modul Y durch den biaxialen Modul $Y/(1-\nu)$ ersetzt, und die von Stoney formulierte Gleichung entsprechend modifiziert werden:

$$\Delta\tau = \Delta(\tau_F \cdot t_F) = \frac{Y t_S^2}{6(1-\nu)} \frac{1}{R}. \quad (3.2)$$

Dabei ist t_F die Dicke des spannungstragenden Films, Y der Young Modul des Substrats, ν die Poisson Zahl des Substrats und t_S die Substratdicke. Oberflächenspannungsänderungen $\Delta\tau$ mit der Einheit N/m können somit als Funktion der Kristallkrümmung $\kappa = 1/R$ bestimmt werden. Die auf der Gitterfehlpassung pseudomorph wachsender Filme basierende Filmspannung τ_F verursacht eine Krümmungsänderung, die mit zunehmender Filmdicke ansteigt. Die Einheit der Filmspannung ist N/m² oder Pa.

Eine sorgfältige Analyse der Messmethode hat weiterhin gezeigt, dass sowohl die Art der Einspannung als auch die elastische Anisotropie des Substratkristall eine entscheidenden Rolle spielen. Dahmen et al. hat mit Hilfe der Finiten-Elemente-Methode die Verbiegung eines dünnen einseitig eingespannten Biegebalkens berechnet und den Einfluss der beiden Faktoren quantitativ beschrieben [60, 61]. Es stellt sich heraus, dass der obere fixierte Rand des Biegekristalls eine freie zweidimensionale Krümmung des unteren Kristallendes erst ab einem Längen-Breiten-Verhältnis der Biegebalkens von 1:3 zulässt. Die hier verwendeten Substrate haben eine freie Länge von 12 mm bei einer Breite von 2.5 mm, und sie erfüllen aufgrund des großen Länge-zu-Breite Verhältnisses von 4.5 die Bedingung für eine freie 2-dimensionalen Substratverbiegung. Die Voraussetzung zur Anwendung von Gleichung (3.2) ist somit erfüllt.

Im Gegensatz zu Messungen der Verbiegung, basierend auf der Auslenkung bzw. auf der Messung des lokalen Anstiegs eines Biegekristalls, kann der Einfluss der Richtungsabhängigkeit der elastischen Größen Y und ν bei direkter Krümmungsmessung minimiert werden. Dieser Umstand zeichnet eine optische 2-Strahl-Biegemessmethode, wie sie für unsere Experimente verwendet wird gegenüber der kapazitiven oder STM-basierten Auslenkungsmessung zur Bestimmung der Kristallkrümmung positiv aus.

Ein weiterer signifikanter Vorteil der 2-Strahl-Biegemessung zeigt sich beim Einsatz hoher Temperaturen und potentiellen Beeinflussungen durch thermische Drift und mechanische Erschütterungen. Durch die Differenzbildung der Positionssignale beider Laserstrahlen lassen sich diese Einflüsse stark reduzieren [32]. Daraus resultiert eine beachtliche Empfindlichkeit der Messmethode. Spannungsänderungen der Größenordnung von 0.01 N/m führen nach Gleichung (3.2) beispielsweise für einen Platinbiegekristall (100 μ m dünn) mit (111)-Oberfläche (biaxialer Modul: 336 GPa)

zu einer Krümmung mit einem Krümmungsradius von 56 km. Dies entspricht einer Auslenkung des unteren Endes des Biegekristalls um lediglich ≈ 1 nm. Entsprechend geringe Signale werden mit diesem Aufbau sicher – auch bei hohen Temperaturen – nachgewiesen.

3.2 Gepulste Laserdeposition und Excimer Laser

Die gepulste Laserdeposition (pulsed laser deposition, PLD) ist heutzutage neben Molekularstrahlepitaxie (MBE), Magnetron-Sputtern und Metall-organischer chemischer Gasphasenabscheidung (MO-CVD) eine der meist verwendeten Methoden zur Herstellung komplexer Oxidschichten [7, 62]. Das Funktionsprinzip und der Aufbau eines PLD-Systems sind vergleichsweise einfach, wie Abb. 3.3 zeigt. Ein wenige Nanosekunden andauernder, hochenergetischer Laserpuls wird auf ein Festkörpersubstrat gelenkt, das verdampft werden soll. Durch die Wechselwirkung mit dem Laserpuls wird das Verdampfungsgut ionisiert und als Plasma in Richtung des Substrats emittiert, wo es sich ablagert [63–65].

PLD bietet im Rahmen wissenschaftlicher Untersuchungen eine ganze Reihe an Vorteilen [7, 66, 67]. Es zeichnet sich durch einen einfachen Aufbau und durch die Möglichkeit zur *in situ* Beobachtung des Filmwachstumsverhaltens mittels MEED bzw. RHEED aus. Weiterhin ist ein schneller Wechsel zwischen verschiedenen Materialien durch Verwendung mehrerer Verdampfungsgutssubstrate möglich, was PLD zu einer idealen, vielseitigen Methode zur Herstellung von Multischichtsystemen und Prototyp-Materialien macht. Durch stöchiometrisch abgestimmte Verdampfungsgutssubstrate können komplexe Verbindungen aus mehreren Komponenten bei den entsprechenden Wachstumsbedingungen hergestellt werden [62, 68].

Aufgrund der für PLD-Anwendungen benötigten Anforderungen an das Lasersystem wie Wellenlängen im Bereich von 200–400 nm, hohen Energiedichten sowie Pulsraten von 1–50 Hz, haben sich Excimer-Laser bewährt. Excimer Laser sind Gas-Laser, deren Name von *excited dimer* abgeleitet ist. Ihr aktives Medium stellt ein Gasgemisch dar, in dem durch elektrische Hochspannungsentladung in mehrstufigen Reaktionen angeregte Dimermoleküle (z.B. KrF^*) erzeugt werden [63]. Bei der Abregung der Moleküle von einem stark gebundenen angeregten Zustand in einen schwach gebundenen Grundzustand wird ein Photon mit einer Wellenlänge im ultravioletten-Bereich emittiert. Für das von uns verwendete Gasgemisch [69] aus Krypton, Neon, Helium und Fluor beträgt diese 248 nm. Wir haben für unsere Experimente ein Excimer-COMPex Pro 50-Lasersystem der Firma Coherent [70] verwendet.

An der Austrittsöffnung des Lasers beträgt der Strahlquerschnitt $14 \times 5 \text{ mm}^2$ bei einer maximalen Pulsenergie von 215 mJ, 20 ns Pulsdauer und einer Pulswiederholfrequenz von maximal 50 Hz. Die maximale durchschnittliche Leistung beträgt somit 10 Watt. Für unsere Spannungsmessungen haben sich Pulsenergien zwischen 90–160 mJ bei 1–2 Hz als sinnvoll erwiesen. Eine Fokussierung der Laserpulse ermöglicht leicht Energiedichten von $\geq 1 \text{ J/cm}^2$, wie man sie typischerweise für PLD-Anwendungen verwendet [63]. Die Wellenlänge im Ultravioletten und auch die hohen Ener-

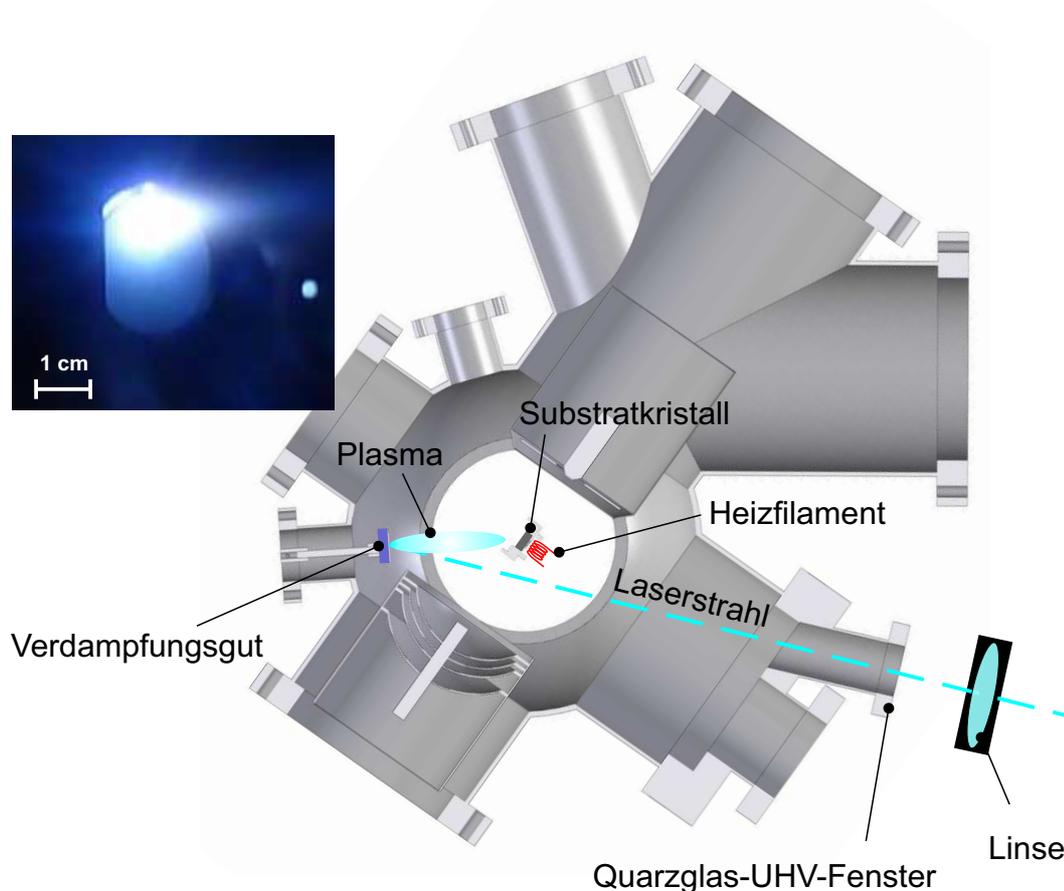


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des PLD-Prozesses. Die Excimer-Laserpulse treffen auf das Verdampfungsgut und erzeugen ein Plasma aus ionisiertem Material, das sich in Richtung des Substratkristalls ausbreitet und dort als Film abgelagert. Das Bild oben links zeigt eine Fotografie des Plasmas.

gedichten stellen besondere Anforderungen an die zur Strahlführung notwendigen dielektrisch beschichteten Spiegel sowie die Eintrittsfenster der Vakuumanlagen. Letztere bestehen aus Quarzglas, das bei einer Wellenlänge von 248 nm noch zu 90% transparent ist [71]. Das rechteckige Strahlprofil des Lasers wird durch eine Quarzglaslinse [72] (siehe Abb. 3.10 (a)) mit einer Brennweite von 500 mm in Länge und Breite um den Faktor 5 auf ca. $3 \times 2 \text{ mm}^2$ in die Zielebene fokussiert. Die ursprüngliche Energiedichte von $0.13\text{--}0.23 \text{ J/cm}^2$ entsprechend der verwendeten Pulsenergie steigt somit auf $1.5\text{--}2.7 \text{ J/cm}^2$. Der optische Strahlengang und der computergesteuerte Ablenkspiegel zur gleichmäßigen Abtragung des Verdampfungsguts sind in Kapitel 3.6 beschrieben.

3.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist eine oberflächenphysikalische Standardanalysemethode [73–76], bei der das Energiespektrum von Sekundärelektronen aufgezeichnet wird, die von der Probe bei Beschuss mit Elektronen der Energie in der Größenordnung einiger keV emittiert werden. Die Energie der Auger-Sekundärelektronen wird durch Übergänge zwischen atomaren Energieniveaus festgelegt und ist damit elementspezifisch. Dies ermöglicht die Identifikation der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Probe im Bereich der Oberfläche.

Häufig wird die Auger-Elektronen-Spektroskopie verwendet, um die obersten fünf bis zehn atomaren Lagen des Substratkristalls qualitativ hinsichtlich Verunreinigungen zu untersuchen. Aber auch zur Kontrolle der stöchiometrischen Zusammensetzung eines mehrkomponentigen Films kann AES verwendet werden. Eine entsprechende Auswertung wurde für die untersuchten BaTiO₃- und SrTiO₃-Filme vorgenommen und ist in Kapitel 9.5 in Abb. 9.6 zusammengefasst.

3.4 Beugung langsamer und mittelenergetischer Elektronen

Zur Charakterisierung der Substrat- und Filmoberflächen wird auch die Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED) verwendet. In einem Energiebereich E von 20 bis 500 eV beträgt die De-Broglie-Wellenlänge für Elektronen

$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \sqrt{\frac{150.4}{U[\text{eV}]}} \quad (3.3)$$

entsprechend 0.5 bis 3 Å, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s, $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ kg. Dies ermöglicht die Beobachtung von Beugungserscheinungen an atomaren Kristallgittern. Außerdem ist in diesem Energiebereich die Eindringtiefe der Elektronen auf wenige Nanometer beschränkt [77], und LEED ist somit eine sehr oberflächenempfindliche Messtechnik.

Die Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau unserer Omicron SpectraLEED-3-Grid-Optik. Das Beugungsbild wird mit einer digitalen CCD-Kamera [78] aufgezeichnet und mittels eines LabVIEW-Programms ausgewertet. Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau unserer Omicron SpectraLEED-3-Grid-Optik. Das Beugungsbild wird mit einer digitalen CCD-Kamera [78] aufgezeichnet und mit einem LabVIEW-Programm ausgewertet.

Aus der Auswertung der Position der Beugungsreflexe wird der Abstand der konstruktiv streuenden, parallelen Atomreihen d_{\parallel} bestimmt [75]:

$$d_{\parallel} \sin \alpha = n\lambda. \quad (3.4)$$

Dabei gibt n die Beugungsordnung und α den Winkel zwischen konstruktiv interferierenden Elektronenstrahlen und der Oberflächennormale an. Bei bekannter Geometrie der LEED-Optik lässt sich $\sin \alpha = B/R$ wie in Abb. 3.4 gezeigt, aus den Abständen

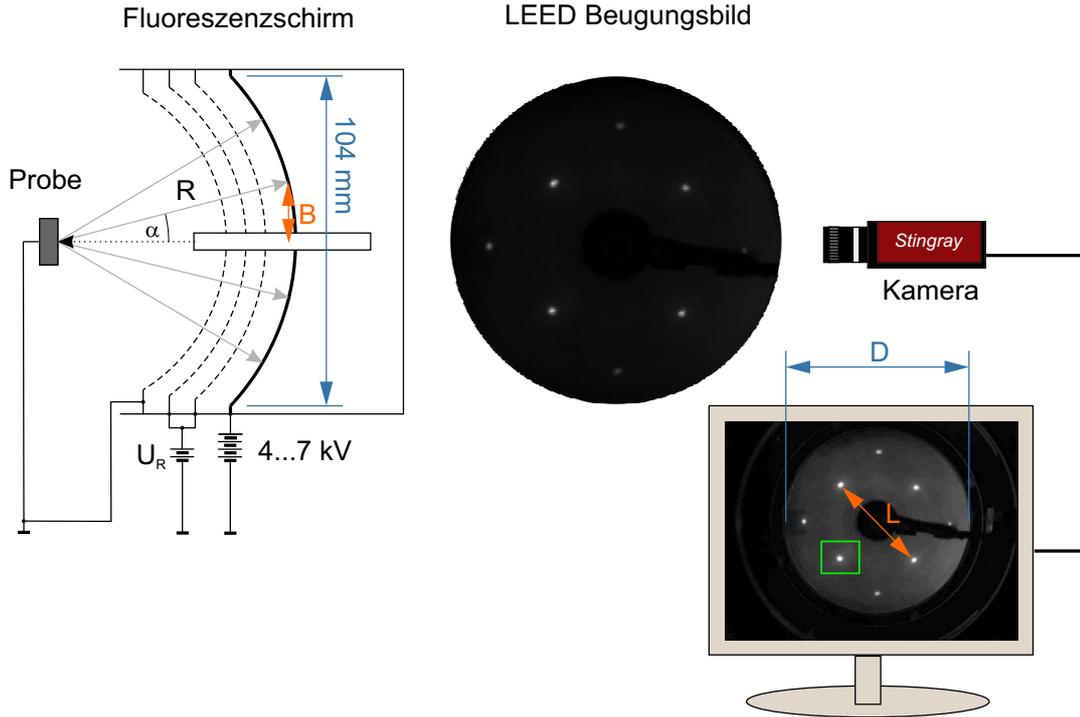


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau für LEED und LEED-I(V).

L der Beugungsreflexe auf den Beugungsbildern ermitteln. Der Abstand zwischen Probe und LEED-Schirm beträgt $R = 76$ mm. Der Beugungsschirm hat einen Durchmesser von 104 mm. Aus den Gleichungen (3.3) und (3.4), sowie dem Verhältnis $B = 104 \text{ mm} \cdot L/2D$ folgt

$$d_{\parallel}[\text{\AA}] = \frac{hR}{B\sqrt{2mE}} = \frac{12.26}{\sqrt{E[\text{eV}]}]} \cdot \frac{2R[\text{mm}]D[\text{mm}]}{104L[\text{mm}]} \quad (3.5)$$

Der Abstand L zweier LEED-Reflexe gibt somit die Periodizität der Netzebenen an. Die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Abständen sind in Abb. 3.5 zur Veranschaulichung grafisch für ein fcc-Kristallgitter dargestellt, wie es für die Substratmaterialien Pt und Pd vorliegt. (a) und (b) zeigen entsprechend die (111)- und (001)-Kristallebenen, sowie die Gitterkonstante a (schwarz), die Nächstnachbarabstände a_{NN} (orange) und die im LEED-Beugungsexperiment bestimmten Abstände streuender Atomreihen d_{\parallel} (rot). Für die (111)-Oberfläche wird anhand der reziproken Reflexabstände die reale Gitterkonstante mittels $a^{111} = d_{\parallel}\sqrt{8/3}$ bestimmt. Für die (001)-Fläche ergibt sich $a^{001} = \sqrt{2}d_{\parallel}$.

Neben der Aufklärung der Einheitszellen an der Oberfläche setze ich LEED ein, um Atomlagenabstände d_{\perp} senkrecht zur Oberfläche zu bestimmen. Dazu werden in sogenannten LEED-I(V) Spektren die Intensitätsmodulationen der Beugungsreflexe als Funktion der Primärenergie aufgezeichnet. Die Auswertung dieser Spektren beruht

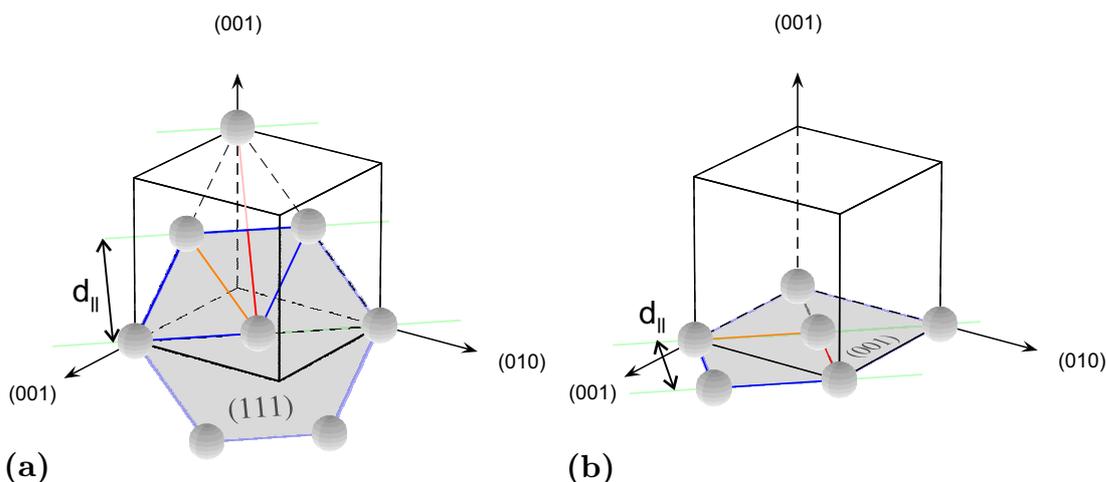


Abbildung 3.5: Einheitszelle eines fcc-Kristallgitters mit **(a)** (111)-Ebene und **(b)** (001)-Ebene. Die Würfelkanten entsprechen der Gitterkonstante a , während es sich bei der orangenen Strecke um den Nächstnachbarabstand a_{NN} handelt. Rot eingezeichnet ist der Abstand zwischen zur Beugung beitragender Atomreihen, blau die primitive Einheitszelle.

auf der De-Broglie-Beziehung (3.3) und der Bragg-Bedingung $2d_{\perp} \cos \alpha = n\lambda$ für konstruktive Interferenz der Elektronen an den untereinanderliegenden Netzebenen. Nach der Energie aufgelöst ergibt sich

$$E - V_0 = \left(\frac{n^2 h^2}{8m_e d_{\perp}^2 \cos^2 \alpha} \right) = \frac{150.4}{4d_{\perp}^2 \cos^2 \alpha} n^2. \quad (3.6)$$

Dabei wurde das Innere Potential V_0 hinzugefügt, das die Elektronen im Kristallgitter des zu untersuchenden Materials erfahren. Es kann zwischen -10 eV bis -30 eV betragen [75]. Der Winkel α beschreibt den Winkel zwischen Oberflächennormale und gebeugtem Elektronenstrahl. Trägt man die Energie E gegen n^2 auf, liegen die Intensitätsmaxima als Funktion der Beugungsordnung auf einer Geraden. Aus der Steigung m lässt sich der Netzebenenabstand d_{\perp} berechnen:

$$d_{\perp} [\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150.4}{4m[\text{eV}] \cos^2 \alpha}}. \quad (3.7)$$

Diese Auswertung wird in Kapitel 9.4 eingesetzt, um den Lagenabstand in BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Atomlagen zu bestimmen.

Außerdem setze ich die LEED-Optik für Elektronenbeugung im mittleren Energiebereich von 1–5 keV (MEED) zur *in situ* Schichtdickenbestimmung ein. Entsprechend Abb. 3.6 wird die Probenoberfläche fast parallel zum einfallenden Elektronenstrahl gedreht, der dann auf den LEED-Schirm reflektiert wird. Durch den streifenden Einfall erzielt die Messmethode eine hohe Empfindlichkeit innerhalb der obersten atomaren Lagen. Intensitätsänderungen des primär reflektierten Elektronenstrahls während des Filmwachstumsprozesses können mit einer sich ändernden Reflektivität und somit mit

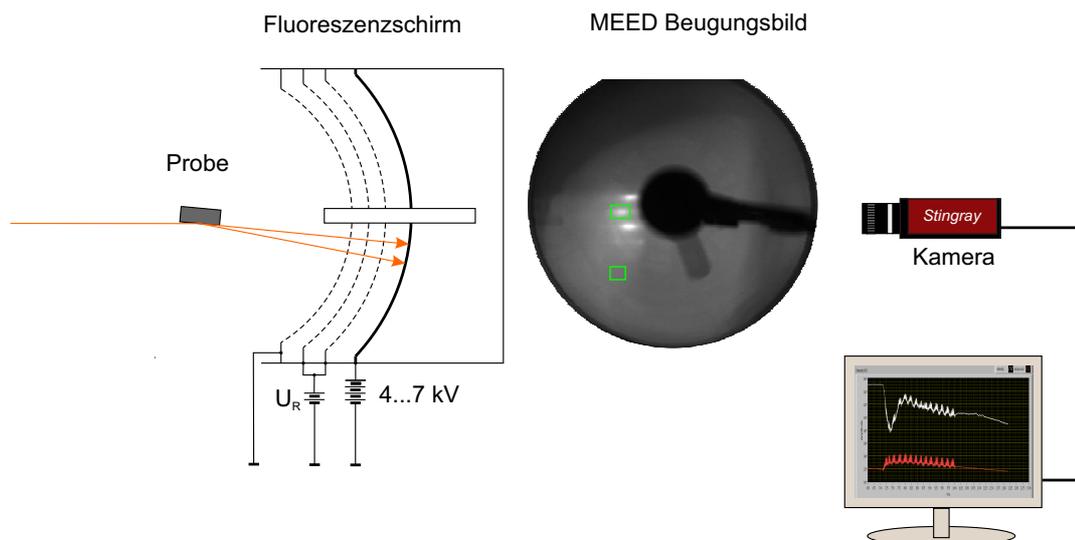


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau für MEED. Es wird der Elektronenstrahl des Auger Spektrometers verwendet und unter streifenden Einfall ($\approx 2^\circ$ zur Oberfläche) auf den Substratkristall gelenkt. Der reflektierte Primärstrahl kann dann auf dem LEED-Schirm beobachtet und seine Intensität mit einer Kamera aufgezeichnet werden. Die Messung der Intensität erfolgt mit einem LabVIEW-Programm.

Informationen hinsichtlich des Filmwachstums und der Filmrauigkeit in Verbindung gebracht werden [73, 74, 79, 80]. Periodische Intensitätsoszillationen sind beispielsweise ein Indiz für wiederkehrende Reflexionsbedingungen aufgrund eines Lagenwachstums. Diese Oszillationen werden in den Kapiteln 5.2, 6, 7 und 8 ausgewertet, um neben der Schwingquarz-Auswertung ein weiteres Maß für die Dicke der deponierten Filme zu erhalten.

3.5 Probenhalter und Elektronenstoßheizung

Im folgenden Abschnitt wird der Aufbau unseres Probenhalters beschrieben. Ich habe umfangreiche Modifikationen vorgenommen, um ihn an die experimentell anspruchsvollen Wachstumsbedingungen oxidischer Filme anzupassen. Ausgangspunkt war ein Probenhalter, den ich zuvor erfolgreich für die Metallepitaxie eingesetzt hatte [48]. Abbildung 3.7 zeigt die Vorderseite des Probenhalters mit Substratkristall in (a) und ohne in (b). Der Biegekristall ist an seinem oberen Ende auf den Probenhalter geklemmt, das untere Ende hängt frei und kann sich entsprechend der adsorbat- oder gitterfehlpassungsinduzierten Spannungen verbiegen. Der Probenhalter besteht zur besseren Wärmeleitung für Experimente bei tiefen Temperaturen aus Kupfer und ist mit Ruthenium zur Passivierung überzogen [81]. Um die Wachstumsbedingungen (hohe Temperaturen von ca. 1000 K für die BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Filme) gewährleisten zu können, ohne die Schmelztemperatur des Probenhalters zu erreichen, ist eine gute Abschirmung des Heizfilaments gegen den restlichen Probenhalterkörper unerlässlich.

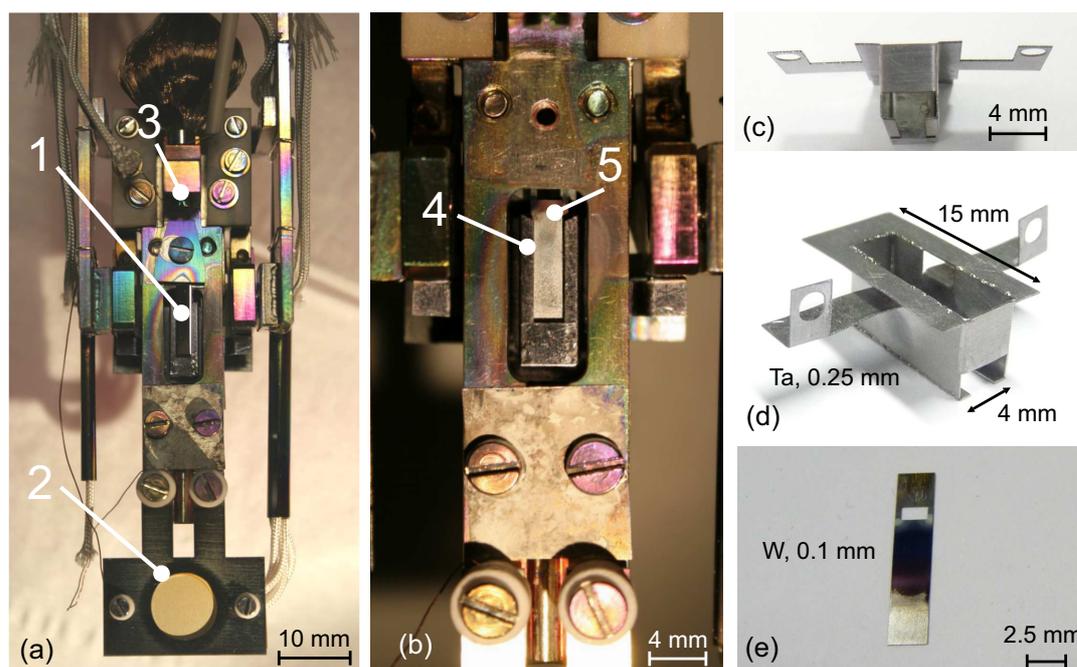


Abbildung 3.7: Details des Probenhalters: (a) Vorderansicht mit **1** Biegekristall und **2** Schwingquarz zur Schichtdickenkalibrierung, **3** Typ K Thermoelement; (b) vergrößerter Ausschnitt von (a), in dem der Biegekristall bereits entfernt wurde, und man die Vorderseite des **4** Ta-Käfigs und des **5** W-Strahlungsblechs sieht. Der Ta-Käfig und das W-Strahlungsblech umschließen das W-Heizfilament nahezu lichtdicht, um MEED bei hohen Temperaturen zu ermöglichen. (c) Ta-Käfig von vorn, die Befestigungslaschen sind noch nicht nach oben gebogen. In der Aussparung am unteren Ende befindet sich im montierten Zustand das W-Strahlungsblech **5**; (d) zeigt den zur Abschirmung des W-Filaments vorgesehenen Ta-Käfig aus einer anderen Perspektive und (e) die Rückseite des demontierten W-Strahlungsblechs. Der Ausschnitt am oberen Ende reduziert die Wärmeleitung an den gesamten Probenhalter.

Weiterhin muss für eine *in situ* Schichtdickenbestimmung auf die Hochspannung der Elektronenstoßheizung verzichtet werden, da sich aufgrund des vorliegenden Aufbaus die Hochspannung nur am gesamten Probenhalter anlegen lässt. Dies beinhaltet den Biegekristall, und somit wurde der unter streifendem Winkel einfallende Elektronenstrahl von der Hochspannung beeinflusst. Um dennoch eine ausreichende Temperatur von ca. 1000 K auf dem Biegekristall zu gewährleisten, wurde ein spezielles Wolframfilament (Abb. 3.8 (d)) (Durchmesser: 0.375 mm) gewickelt, das selbst bei einem Sauerstoffhintergrundpartialdruck von 1×10^{-4} mbar bei einer Heizleistung von ca. 100 Watt über ca. 20 h betrieben werden konnte. Offensichtlich führen diese Temperaturen und Sauerstoffmengen zur Oxidation des Filaments, was sich in massiven Ablagerungen von gelblichem und blauem Wolframoxid im gesamten Bereich um das Filament zeigt. Ein ungewolltes, übermäßiges Aufheizen des Probenhalters, sowie großflächige Ablagerungen des Wolframoxids konnten durch eine aufwendige Käfigkonstruktion (Abb.

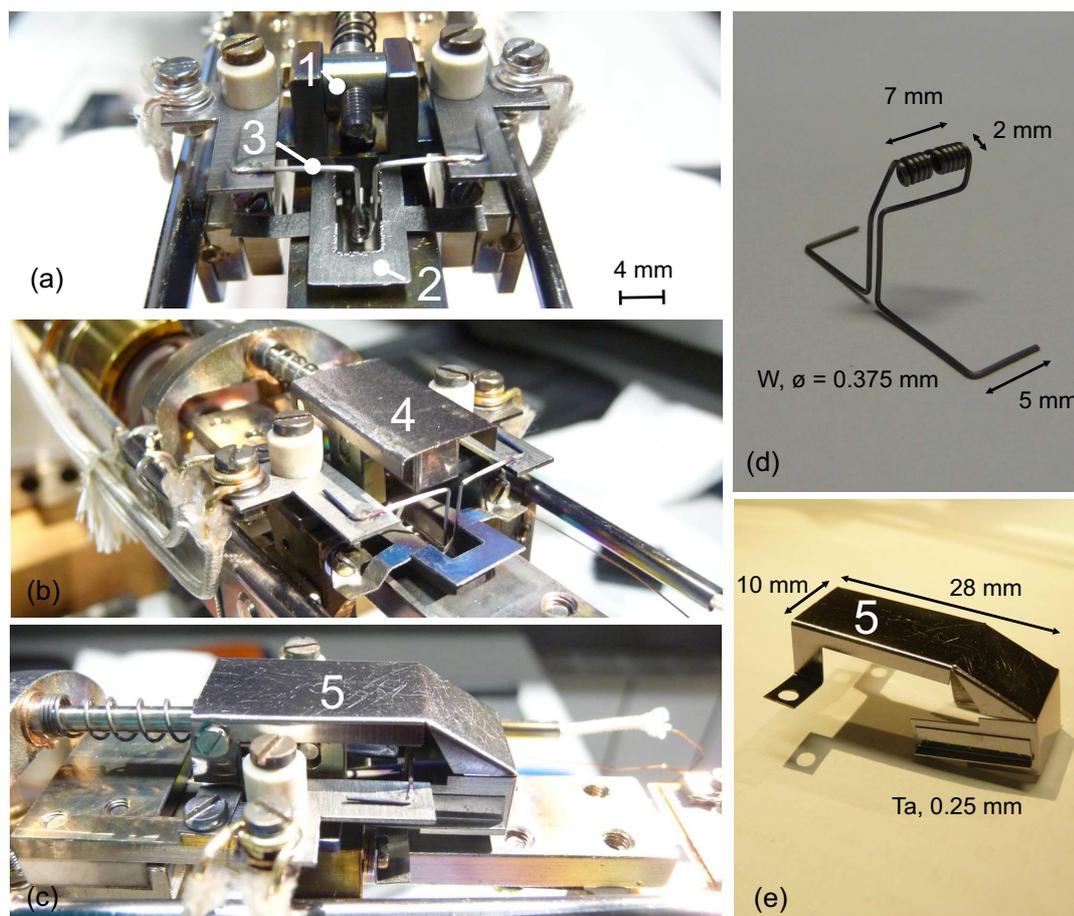


Abbildung 3.8: Modifikationen des Probenhalters Rückseite: (a) **1** Antriebsstange für den Probentilt, **2** Ta-Käfig, **3** gewickeltes W-Heizfilament, dessen Windungen sich innerhalb des Käfigs befinden; (b) um die Tiltantriebsstange vor massiven Oxidablagerungen zu schützen, wird diese durch ein spezielles Teil der Äußeren Abschirmung (Ta-Blech) abgedeckt **4**; (c) der äußerer Teil der Äußeren Abschirmung **5** verhindert, dass sich Wolframoxid überall ablagert und reduziert maßgeblich die ungewollte Lichtemission in die UHV-Kammer. (d) selbstgebogenes W-Filament (Drahtdurchmesser: 0.375 mm); (e) äußerer Teil der Äußeren Abschirmung.

3.7 (c) und (d)) vermieden werden. Hierbei handelt es sich um einen Käfig aus 0.25 mm dünnen Tantalblech, der aufgrund der Komplexität und geringen Größe des Bauteils von mir lasergeschnitten, per Hand in die entsprechende Form gebogen und punktgeschweißt wurde. Im montierten Zustand, wie in Abb. 3.8 (a) gezeigt, befindet sich das Filament im Inneren des geerdeten Käfigs, dessen zum Biegekristall zeigende Seite (Abb. 3.7 (b)) mit einem Wolframstreifen (Abb. 3.7 (e)), wie am Punkt 4 zu sehen ist, nahezu verschlossen ist. Als Material wurde Wolfram gewählt, da es selbst bei hohen Temperaturen einen niedrigen Dampfdruck besitzt. Dies reduziert Ablagerun-

gen auf der Rückseite des Biegekristalls weitestgehend. Der Biegekristall wird somit möglichst gleichmäßig durch reine Wärmestrahlung vom Wolframstreifen geheizt, ohne direkt dem Filament oder dem von dort emittierten Wolframoxid ausgesetzt zu sein. Weiterhin verhindert diese Konstruktion das übermäßige Aufheizen des gesamten Probenhalters. Bei einer Biegebalkensubstrattemperatur von 1000 K beträgt die Substrathaltertemperatur ca. 675 K, selbst nach 1 h Messzeit.

Ein weiterer wichtiger Punkt für das Design der Abschirmung des Heizfilaments stellte die Abschirmung des Lichts der glühenden Heizwendel dar. Dieses Licht macht das Aufzeichnen von Intensitätsmodulationen auf dem LEED-Schirm ohne eine entsprechende Abschirmung unmöglich. Aus diesem Grund musste auch die Rückseite des Probenhalters, die in Abb. 3.8 zu sehen ist, mit speziellen Ta-Abschirmungen (5 in (c) und (e)) versehen werden. Das Ta-Blechteil Nummer 4 in (b) verhindert die Ablagerung von Wolframoxid am Gewinde der Probenhaltertiltstange (1 in (a)), die vor dieser Modifikation nach nur wenigen Heizzyklen nicht mehr bewegt werden konnte. Aufgrund des sehr kompakten Designs des Probenhalters war eine Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe des Biegekristalls mit einem Platinwiderstand nicht möglich. Ich habe mich für ein Thermoelement Typ K oberhalb der Probenklemme entschieden, um die Temperatur des Probenhalters zu kontrollieren. Die direkte Kristalltemperatur wurde mit Hilfe eines Infrarot-Pyrometers berührungsfrei von außerhalb der UHV-Kammer gemessen [82]. Diese Temperaturmessung wurde mit einer Versuchsprobe (Dummy) geeicht, bei der etliche Thermoelemente auf der Probenoberfläche angepunktet waren.

Zusammenfassend führten die beschriebenen Modifikationen des Probenhalters, sowohl zu der Möglichkeit die Elektronenstoßheizung mit Hochspannung zur Kristallpräparation zu betreiben und schnell Temperaturen des Substratkristalls von mehr als 1600 K zu erzielen, als auch zu der Möglichkeit während des Filmwachstums auf die Hochspannung zu verzichten und dennoch durch reine Strahlungsheizung Temperaturen von 1000 K zu gewährleisten. Dies führte zu einem stabileren thermischen Verhalten des Probenhalters und ermöglichte das Aufzeichnen der MEED-Intensitätsoszillationen zur *in situ* Schichtdickenbestimmung.

3.6 Ultrahochvakuum-Kammer

Die von mir verwendete UHV-Anlage beruht auf einem Aufbau von Höpfl [42] und wurde entsprechend den Abbildungen 3.9 und 3.10 modifiziert und erweitert. Die Kammer liefert einen Basisdruck von 1×10^{-11} mbar. Für das Wachstum der Oxidfilme bei dem notwendigen hohen Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar wurde auf ein Ausheizen der UHV-Kammer in späteren Experimenten verzichtet und in einem Basisdruck von 1×10^{-9} mbar gearbeitet.

Die wesentlichen Modifikationen beruhen auf der Erweiterung der UHV-Kammer durch die PLD-Anlage und der damit verbundenen Strahlführung und Steuerung (Abb. 3.10). Es wurde ein spezieller Fensterflanschadapter konstruiert, durch den die Laserpulse durch ein CF40-Quarzglasfenster in die UHV-Kammer eintreten. Die

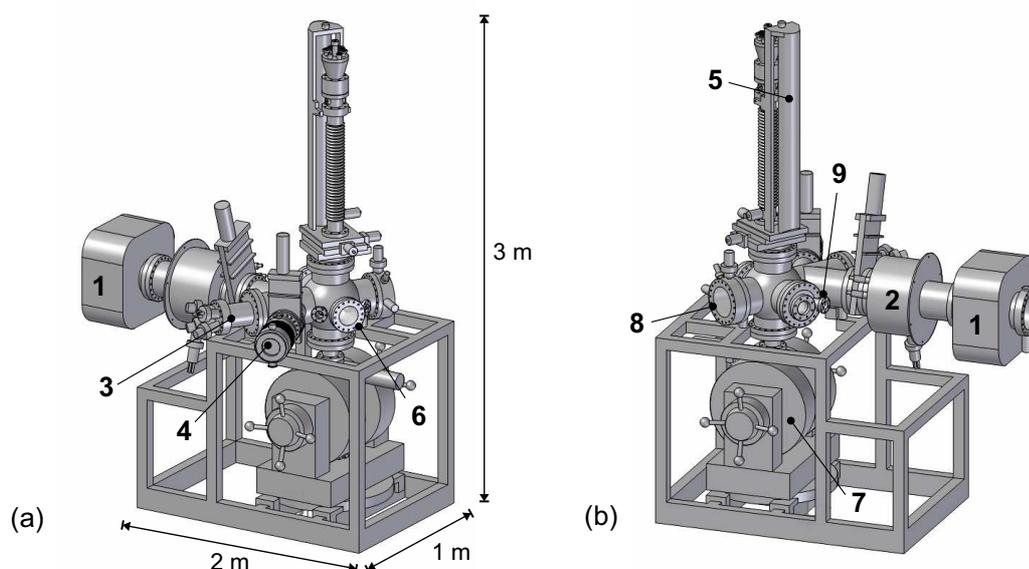


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der UHV-Kammer: (a) in der Vorder- und (b) Rückseitenansicht mit **1** Ionengetterpumpe, **2** Titansublimationspumpe, **3** Auger-Elektronen-Spektrometer, **4** Turbomolekularpumpe, **5** Manipulator, **6** CF-100-Flansch für den 2-Strahl-Biegeaufbau und **7** Bruker-Magnet B-E 15; **8** LEED und **9** Eintrittsflansch für die Laserpulse.

Fokussierung der Laserpulse erfolgte durch eine Quarzlinse mit 500 mm Brennweite [72] auf das Verdampfungsgut [83, 84]. Mit einem LabVIEW-kontrollierten beweglichen Spiegel erfolgt ein Abrastern des Verdampfungsguts und pulsgenaue Abtragung des gewünschten Materials beim Wachstum von Mehrschichtsystemen, wie sie im Abschnitt 8 vorgestellt werden. Zur Steuerung des Spiegels sowie zur Synchronisation zwischen Excimer-Laser und Spiegelbewegung wurde ein LabVIEW-basiertes Steuerprogramm entwickelt. Ich habe ein Abrastern der Verdampfungsgutoberfläche mit dem Spiegel umgesetzt, um die an anderen Aufbauten [85–88] eingesetzte Rotation des Verdampfungsguts mittels einer Drehdurchführung und der damit verbundenen Nachteile (Störung der Spannungsmessung durch Vibrationen, begrenzte Lebensdauer der Drehdurchführung) zu verhindern.

Die Abbildung 3.10 zeigt einen horizontalen Schnitt durch die UHV-Kammer und verdeutlicht die Anordnung des Verdampfungsguts und der experimentellen Messtechniken. An der UHV-Kammer befinden sich alle gängigen oberflächenphysikalischen Analysemethoden, wie Auger-Elektronen-Spektroskopie, LEED, LEED-I(V) und MEED, die bereits in den vorigen Abschnitten 3.3 und 3.4 beschrieben wurden. Zur Kristallreinigung wird eine differentiell gepumpte rasterbare Ionenkanone eingesetzt [89].

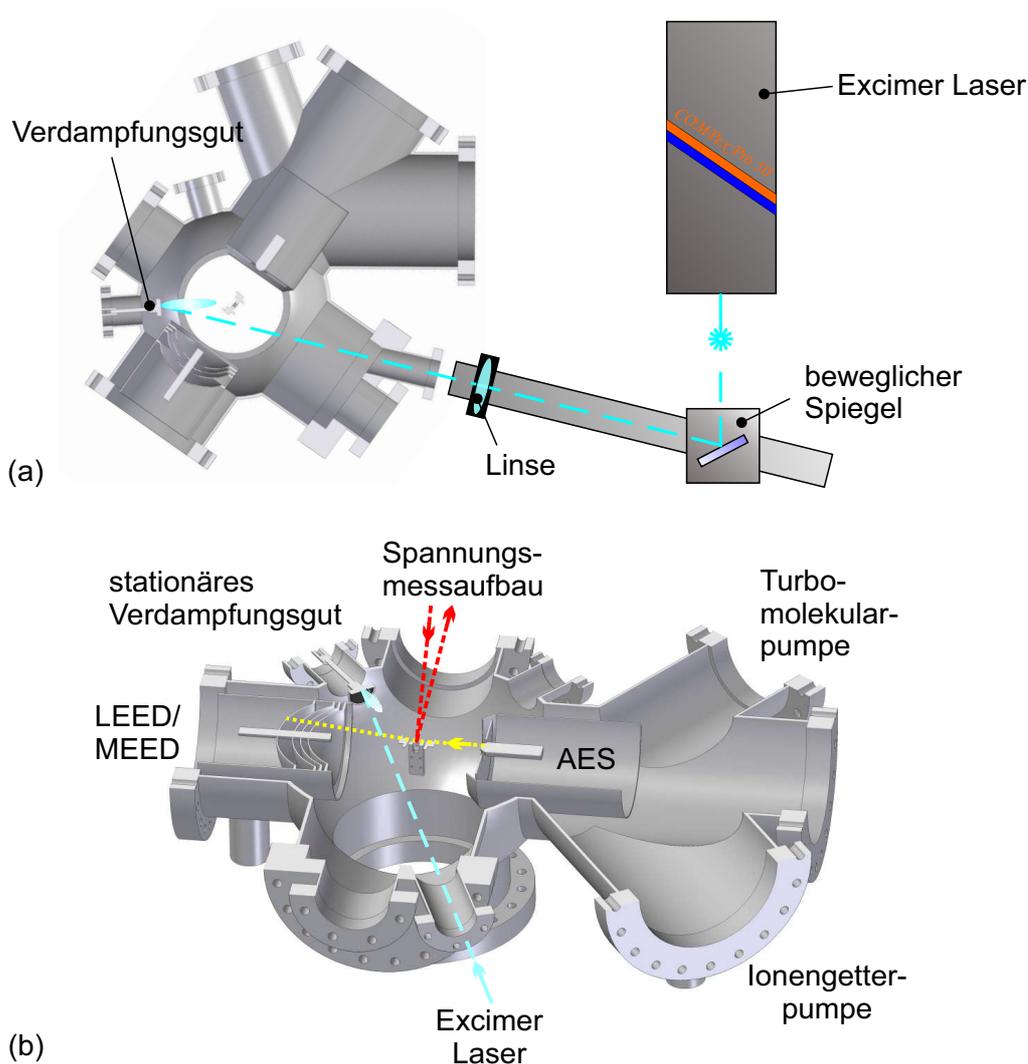


Abbildung 3.10: Gesamtaufbau für PLD: **(a)** horizontaler Schnitt durch die UHV-Kammer in der Draufsicht, LabVIEW-gesteuerter Spiegel mit dielektrischer Beschichtung und Excimer-Laser. Eine UV-Licht-taugliche Linse fokussiert den rechteckigen Strahlquerschnitt ($14 \times 5 \text{ mm}^2$) auf eine Fläche von ($\approx 3 \times 2 \text{ mm}^2$) auf das Verdampfungsgut. Die Laserpulse gelangen durch ein Quarzglas-CF-UHV-Fensterflansch in die Anlage. **(b)** zeigt ebenso einen horizontalen Schnitt durch die UHV-Kammer, der die Anordnung zwischen Probenhalter in der Mitte und den oberflächenphysikalischen Messmethoden wie LEED, MEED, AES, Spannungsmessung sowie PLD zeigt.

4 Präparation der Einkristallsubstrate und Schichtdickenbestimmung

Im folgenden Kapitel werden die Präparationsbedingungen der verwendeten Substratkristalle vorgestellt. Alle Biegekristalle wurden bei MaTeck [90] mit den Abmaßen $\approx 12 \times 2.5 \times 0.1$ mm bestellt. Sie sind beidseitig poliert, mit einer spezifizierten Rauigkeit von $\leq 0.03 \mu\text{m}$ und kristallografisch besser als 0.1° auf Vorder- und Rückseite orientiert. Alle Substratkristalle wurden mit LEED, AES und LEED-I(V) hinsichtlich Struktur und Reinheit der Substratoberflächen in der UHV-Kammer charakterisiert.

Platin und Palladium zeichnen sich durch eine gute Übereinstimmung der Gitterkonstanten im Vergleich zu den hier untersuchten BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Filmen (Gitterfehlpassung geringer als 3%) aus. Außerdem sind sie bezüglich Sauerstoffexposition nahezu inert. Abbildung 5.1 zeigt dies am Beispiel einer Spannungsmessung auf einem sauberen Pd(111)-Biegekristall, der einem Sauerstoffhintergrunddruck von 1×10^{-4} mbar ausgesetzt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Öffnen und Schließen des Feindosierventils die Spannungskurve nicht beeinflusst. Es treten keine sauerstoffinduzierten Spannungsänderungen auf. Dies ist bemerkenswert. So können für alle später diskutierten Effekte beim Filmwachstum von BaTiO_3 und SrTiO_3 unter Sauerstoffatmosphäre vermeintlich sauerstoffinduzierte Oberflächenspannungsänderungen ausgeschlossen werden.

4.1 Platin

Platin besitzt eine kubisch-flächenzentrierte (fcc) Struktur mit einer Gitterkonstante von $a = 3.920 \text{ \AA}$ [91]. Als Substrate wurden Biegekristalle mit einer (001)- sowie mit einer (111)-Oberflächenorientierung verwendet. Die dazugehörigen Spannungsmessungen beim Wachstum von BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Filmen auf Pt(001) und Pt(111) werden in den Abschnitten 6.1 und 6.4 sowie in 7.1 und 7.4 vorgestellt.

Die Präparation des Pt-Kristalls erfolgte durch wiederholten Ionenbeschuss [89] unter Ar-Partialdruck von 3×10^{-7} mbar, 1.5 kV Ionenenergie und 1.5 μA Probenstrom für ca. 30 min. Kohlenstoffverunreinigungen wurden durch leichtes Heizen für eine Dauer von 2 min auf $\approx 500^\circ\text{C}$ und Oxidation für 30 s in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff entfernt. Anschließend wurde der Kristall mit Hilfe der Elektronenstoßheizung des W-Strahlungsschildes (Hochspannung 500 V, ca. 80–100 mA Elektronenemission, bei 9 A und 10 V am Wolframheizfilament) kurzzeitig auf 1300 K bis 1600 K geheizt.

Abbildung 4.1 (b) zeigt das LEED-Beugungsbild der sauberen Pt(001) Oberfläche. Die zusätzlichen Beugungsreflexe zeigen eine Oberflächenrekonstruktion an, die als

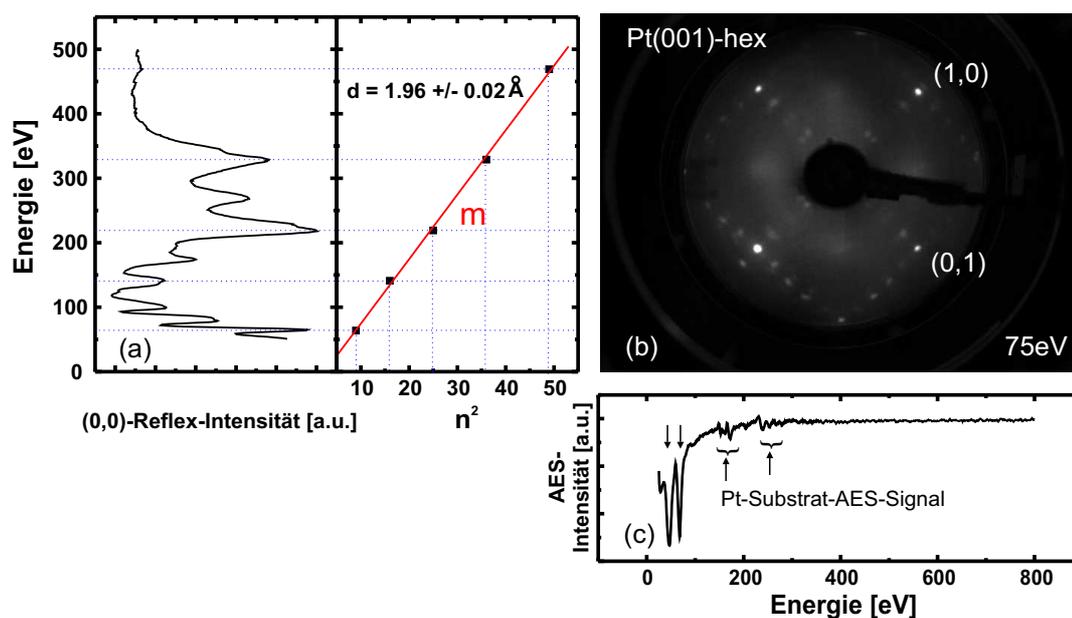


Abbildung 4.1: LEED und Auger-Elektronenspektroskopie Charakterisierung des Pt(001) Biegekristalls: (a) LEED-I(V) Intensität des (0,0)-Reflexes als Funktion der Elektronenenergie und der daraus resultierende Lagenabstand gemäß Gleichung (3.7). (b) LEED-Beugungsbild der hexagonal-rekonstruierten Platin(001)-Oberfläche. Die Auswertung ergibt einen Atomreihenabstand von $a = 3.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$ in der Oberfläche. (c) AES-Spektrum: die Pfeile geben die Lage der Substrat-AES-Signale an.

Pt(001)-hex bezeichnet wird [92]. Die Oberflächenatome sind hier in einer quasi-hexagonalen Struktur in der Oberfläche angeordnet. Die Packungsdichte ist gegenüber der nicht rekonstruierten Oberfläche um 25 % erhöht ($n_{\text{hex}} = 1.61 \times 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$, $n_{1 \times 1} = 1.30 \times 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$). Genaue Strukturanalysen diskutieren auch die Möglichkeit größerer Flächeneinheiten [92–96]. Das gemeinsame Strukturmodell bleibt eine quasi-hexagonale Atomanordnung in der Oberfläche. Als treibende Kraft dieser Rekonstruktion wurde die Verminderung der Oberflächenspannung der unrekonstruierten Pt(001)-Oberfläche vorgeschlagen [13, 23, 97, 98]. Die zweite Lage wird von dieser Rekonstruktion nicht beeinflusst [95].

Mit Hilfe der energieabhängigen Variation der Intensität des (0,0)-Spiegelreflexes wurde entsprechend Abb. 4.1 (a) ein Lagenabstand von $1.96 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ermittelt. Dies stimmt sehr gut mit der halben Gitterkonstante von Platin ($a = 3.920 \text{ \AA}$ [91]) überein. Im Rahmen dieser Auswertung bestimme ich einen einfachen mittleren Lagenabstand, der keine Aussagen über mögliche lagenabhängige Relaxationen zulässt [75].

4.2 Palladium

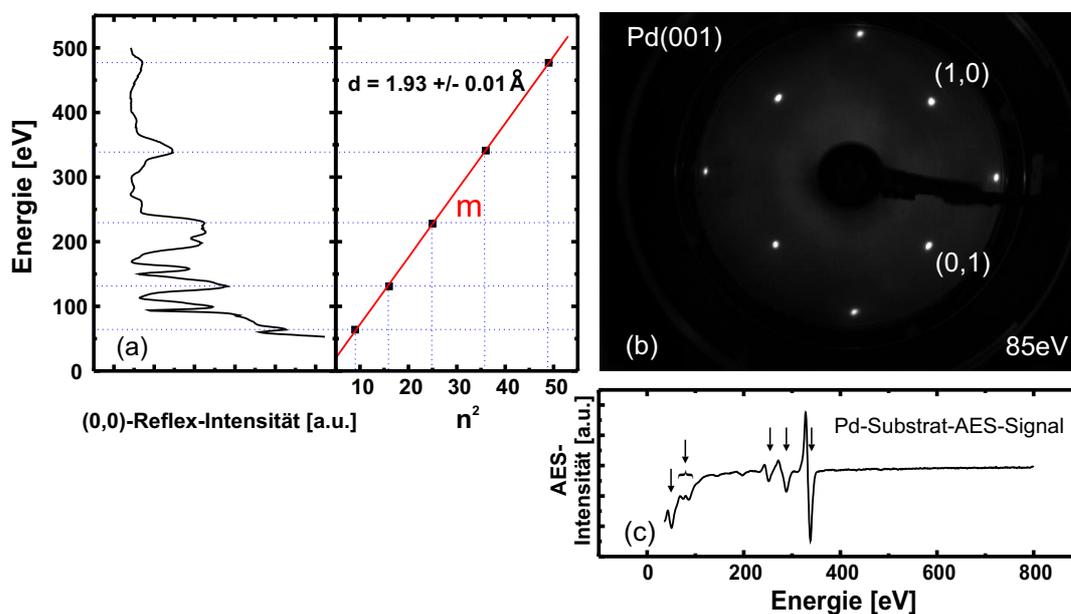


Abbildung 4.2: LEED und Auger-Elektronenspektroskopie Charakterisierung des Pd(001) Biegekristalls: (a) LEED-I(V) Intensität des (0,0)-Reflexes als Funktion der Elektronenenergie und der daraus resultierende Lagenabstand gemäß Gleichung (3.7). (b) LEED-Beugungsbild der Palladium(001)-Oberfläche. Die Auswertung ergibt einen Atomreihenabstand von $a = 3.89 \pm 0.02 \text{ \AA}$ in der Oberfläche. (c) AES-Spektrum: die Pfeile geben die Lage der Substrat-AES-Signale an.

Palladium besitzt wie Pt eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur mit einer Gitterkonstante von $a = 3.89 \text{ \AA}$ [91]. Im Unterschied zu Pt(001) zeigt Pd(001) keine Oberflächenrekonstruktion. Als Substrate wurden Biegekristalle mit einer (001)- sowie einer (111)-Oberfläche verwendet. Die Probenpräparation erfolgte wie oben für Pt beschrieben.

Spannungsmessungen beim Wachstum von BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen auf Pd(001) und Pd(111) sind in den Abschnitten 6.2 und 6.5 sowie in 7.2 und 7.5 aufgeführt.

Abbildung 4.2 zeigt anhand von LEED und AES, dass ein sauberer Substratkristall mit langreichweitig gut geordneter (001)-(1×1) Oberfläche vorliegt. In der Oberfläche beträgt der Gitterabstand $a = 3.89 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Der Atomlagenabstand wurde mit LEED-I(V) zu $1.93 \pm 0.01 \text{ \AA}$ bestimmt, was in gutem Einklang mit der halben Gitterkonstante von Pd steht.

Bemerkenswert ist das charakteristische MNN-AES Pd-Signal bei 330 eV, das sich meist auch nach dem Wachstum eines 5 bis 7 Einheitszellen dicken BaTiO₃- oder SrTiO₃-Films noch gut identifizieren lässt.

4.3 Eisen

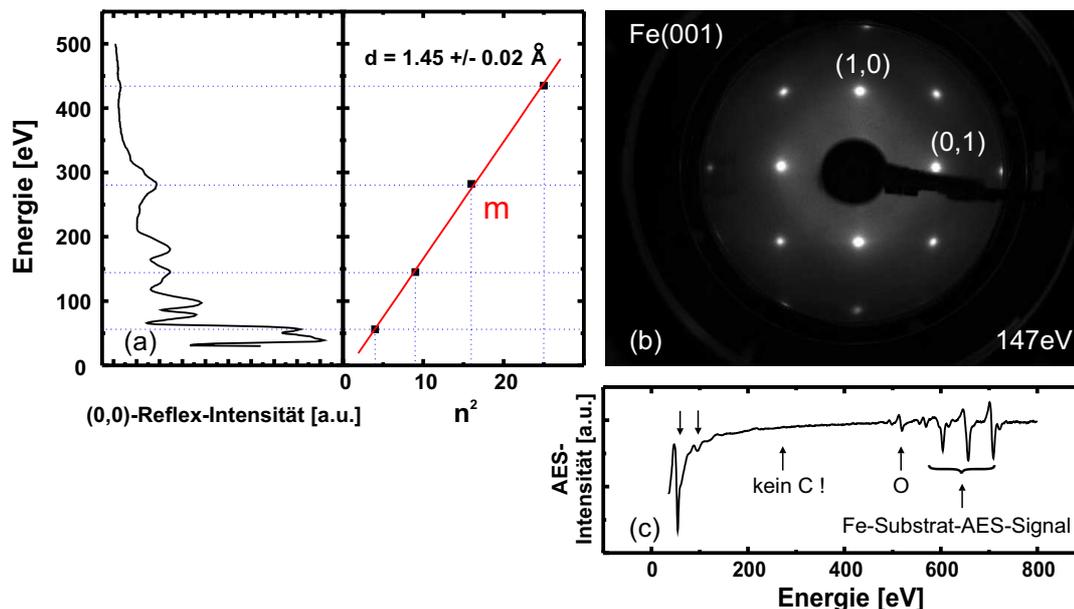


Abbildung 4.3: LEED und Auger-Elektronenspektroskopie Charakterisierung des Fe(001) Biegekristalls: (a) LEED-I(V) Intensität des (0,0)-Reflexes als Funktion der Elektronenenergie und der daraus resultierende Lagenabstand gemäß Gleichung (3.7). (b) LEED-Beugungsbild der Eisen(001)-Oberfläche. Die Auswertung ergibt einen Atomreihenabstand von $a = 2.85 \pm 0.04 \text{ \AA}$ in der Oberfläche. (c) AES-Spektrum: die Pfeile geben die Lage der Substrat-AES-Signale an.

Eisen besitzt eine raumzentrierte (bcc) Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von $a = 2.87 \text{ \AA}$ [99]. Spannungsmessungen beim Wachstum von BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Filmen auf Fe(001) sind in den Abschnitten 6.3 und 7.3 aufgeführt.

Die Präparation des Eisenkristalls erfolgte durch wiederholten Ionenbeschuss unter einem Ar-Partialdruck von 3×10^{-7} mbar, 1.5 kV Ionenenergie und $1.5 \mu\text{A}$ Probenstrom für ca. 30 min. Daraufhin wurde der Kristall für 2 min bei $\approx 500^\circ\text{C}$ geheizt, 40 s lang 5×10^{-7} mbar Sauerstoff ausgesetzt und anschließend noch einmal für wenige Sekunden auf die Temperatur von $\approx 300\text{--}400^\circ\text{C}$ gebracht (Hochspannung 500 V, ca. 15–25 mA Elektronenemission). Dieses Vorgehen des abwechselnden Heizen und Entfernen von Kohlenstoff durch Oxidation wurde wiederholt, bis der Kristall anhand von LEED und AES sauber erschien. Wenn es nicht möglich war, beide Verunreinigungen C und O zu entfernen, wurde eine Bedeckung der Eisenoberfläche mit Rest-Sauerstoff bevorzugt, da für das anschließende BaTiO_3 - oder SrTiO_3 -Filmwachstum Sauerstoff ohnehin im ionisierten Material des Verdampfungsguts vorhanden ist und sich auf dem Substrat ablagert.

Um Verunreinigungen des Kristalls durch im Eisen gelösten Kohlenstoff weitestgehend zu reduzieren, wurde der Fe-Kristall vor dem Einbau in die UHV-Kammer 11

Stunden in einer Wasserstoff-Argon-Atmosphäre (5% H₂ + 95% Ar) bei 680 °C geheizt. Der Kohlenstoff diffundiert thermisch angeregt schneller an die Oberfläche und kann anschließend durch Ionenbeschuss- und Heizzyklen im UHV wesentlich effizienter entfernt werden. Als Grundlage für die Präparation wurde die ausführliche Beschreibung [100] für Eisen-Kristalle verwendet. Verunreinigungen wie Schwefel, Phosphor oder Stickstoff wurden nicht beobachtet. Allerdings beobachte ich die Diffusion von Restkohlenstoff an die Oberfläche des sehr dünnen Biegekristalls bei längerem oder zu starkem Heizen. Die C-Oberflächenverunreinigung kann durch Heizen des Kristalls auf ≈ 400 °C nach einer Sauerstoffbegasung von 10–20 L bei 300 K durch eine Oberflächenreaktion von C mit O entfernt werden. Der Erfolg dieser Prozedur ist sehr empfindlich von den Parametern Druck und Temperatur abhängig. Zu wenig Sauerstoff, oder eine geringfügig zu hohe Temperatur führt zu einer Restkohlenstoffbedeckung. Andererseits resultiert bei zu viel Sauerstoff und zu geringem Heizen der Verbleib von absorbiertem Sauerstoff auf der Eisenoberfläche. Das AES-Spektrum in Abb. 4.3 (c) zeigt eine geringe Restbedeckung mit Sauerstoff (KLL, 514 eV) sowie die Eisen-LMM-Signale bei 598 eV, 651 eV und 703 eV [101].

Die Abbildungen 4.3 (a) und (b) zeigen LEED Daten des sauberen Eisenbiegekristalls mit (001)-Oberflächenorientierung. Der senkrechte Lagenabstand beträgt entsprechend des LEED-I(V)-Spektrums $d = 1.45 \pm 0.02$ Å, was sehr gut mit der halben Gitterkonstante von Eisen ($a = 2.87$ Å) übereinstimmt. Das LEED-Beugungsbild zeigt die saubere (001)-(1×1)-Oberfläche und ermöglicht die Bestimmung der Gitterkonstante innerhalb der Oberflächenebene zu $a = 2.85 \pm 0.06$ Å.

4.4 Schichtdickenbestimmung mit dem Quarz-Oszillator

Ein Abschätzung der Schichtdicke erfolgt neben der Bestimmung mit Hilfe der MEED-Oszillationen auch mit einem Schwingquarz [102], der (siehe Abb. 3.7 (a), 2) direkt unterhalb des Biegekristalls am Probenhalter angebracht ist.

Ein Zuwachs an Masse auf der Oberfläche des Schwingquarz beeinflusst empfindlich die Eigenfrequenz der Scherschwingungsmode des Quarzes, die bei ca. 6 MHz liegt. Über eine entsprechende Verringerung der Frequenz zwischen unbedecktem und bedecktem Fall, der Dichte des Filmmaterials und einer Materialkonstante¹, wird die absorbierte Schichtdicke bestimmt [103]. Eine entsprechende Messung zeigt Abb. 4.4 (a). Es wurden 1200 Laserpulse in einem Sauerstoffhintergrunddruck von 1×10^{-4} mbar auf das SrTiO₃-Verdampfungsgut gefeuert, sodass sich das ionisierte Material, auf dem Quarzblättchen ablagert. Man erkennt deutlich einen linearen Anstieg der Schichtdicke während des Auftragsprozesses. Daraus ergibt sich eine Wachstumsrate von ≈ 9 Å/100 Pulse.

In Abb. 4.4 (b) sind die Wachstumsraten als Funktion der Pulsenergie für die beiden verwendeten Filmmaterialien BaTiO₃ und SrTiO₃ aufgetragen. Diese Messungen sind wichtig, da die Gasfüllung des Lasers im Laufe der Zeit aufgrund von chemi-

¹Diese Konstante wird Z-Verhältnis genannt und ist in [103] tabelliert. Sie berücksichtigt die Dichten und Schermodule des Quarz- und des Filmmaterials.

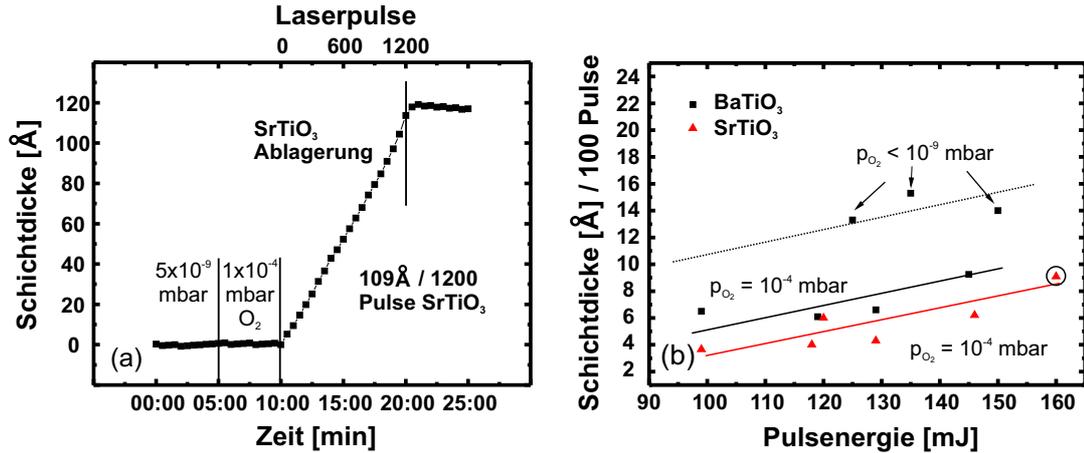


Abbildung 4.4: Schichtdickenbestimmung mit Schwingquarzoszillator. (a) zeigt beispielhaft die Messkurve für das Abscheiden von SrTiO₃ auf dem Quarz im O₂-Hintergrunddruck von 1×10^{-4} mbar. Aus der Steigung der Kurve kann eine Wachstumsrate bezogen auf die Anzahl der Laserpulse bestimmt werden. Dabei wurde ähnlich den späteren Experimenten ein Sauerstoffhintergrunddruck von 1×10^{-4} mbar und eine Pulsenergie von 160 mJ eingestellt. In (b) sind die so bestimmten Wachstumsraten für BaTiO₃ und SrTiO₃ für verschiedene Laserpulsenergien aufgetragen. Der eingekreiste Datenpunkt entspricht der Messung aus (a). Ein verminderter Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-9}$ mbar führt zu erhöhten Wachstumsraten.

schen Nebenprodukten und Laserröhrenstaub (Erosion der Vorionisationselektroden) verschmutzt und so immer geringere Pulsenergien erzielt wurden. Man sieht weiterhin, dass die effektiven Wachstumsraten für BaTiO₃ und SrTiO₃ eine näherungsweise lineare Abhängigkeit von der Pulsenergie mit gleicher Steigung aufweisen, aber bei gleicher Pulsenergie für die Materialien BaTiO₃ und SrTiO₃ unterschiedlich sind.

Es zeigt sich, dass auch der Sauerstoffhintergrunddruck eine entscheidende Rolle für die Wachstumsrate spielt. Qualitativ kann diese Abhängigkeit anhand früherer Arbeiten [15, 16, 104] verstanden werden. In diesen Arbeiten wurde der Einfluss eines Ar-Hintergrundgasdrucks auf die Wachstumsrate und die Geschwindigkeitsverteilung des abgetragenen Materials bei PLD von Metallschichten untersucht. Der Hintergrundgasdruck bewirkte einerseits eine Verringerung der hohen kinetischen Energie und andererseits eine Streuung des verdampften Materials. Von einem ähnlichen Verhalten muss beim Wachstum von BaTiO₃ oder SrTiO₃ in einem Sauerstoffhintergrundgasdruck ausgegangen werden. Durch den großen Abstand zum Substratkristall (ca. 10 cm) sind bereits kleine Streuwinkel ausreichend, um einen Teil des abgetragenen Materials nicht am Substrat ankommen zu lassen. Dies spiegelt sich in der höheren Wachstumsrate unter UHV-Bedingungen bzw. in der reduzierten Wachstumsrate bei $p_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$ mbar wider. Eine genaue Analyse des Zusammenspiels zwischen Streuung und dem parallel stattfindenden, energieabhängigen Effekt des Abtragens bereits kristallisiertes Filmmaterials durch Ionenbeschuss („resputtering“ [86, 105]) von dem Substrat übersteigt den Rahmen dieser Arbeit, und ich verweise dazu auf die Literatur [106–108].

5 Vorbereitende Spannungsmessungen

In diesem Kapitel werden vorbereitende Spannungsmessungen während der Sauerstoff-Exposition der Substratkristalle und bei der Kobaltepitaxie vorgestellt. Die zuerst genannten Untersuchungen sind notwendig, da Sauerstoff ein entscheidender Wachstumsparameter beim Aufbringen von BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen mittels PLD ist, Sauerstoff aber auch zu adsorbatinduzierten Oberflächenspannungsänderungen an den Substratmaterialien führen kann. Vorangegangene theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigen dies am Beispiel von Pt(111) [109, 110]. Einen Überblick zu Oberflächenspannungsänderungen bei der Gasadsorption gibt [13].

Die Kobaltepitaxie hingegen bietet einen interessanten Ansatzpunkt zur zukünftigen Kombination von ferromagnetischen Filmen mit ferroelektrischen BaTiO₃- und SrTiO₃-Schichten. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden experimentelle Ergebnisse für Spannungen in Kobalt-Atomlagen auf Pt(001) vorgestellt.

5.1 Oberflächenspannungsmessung bei O₂-Angebot

Um abzuschätzen, ob beim Filmwachstum der BaTiO₃- und SrTiO₃-Lagen die Oberflächenspannungsänderungen der Substratkristalle aufgrund des hohen Sauerstoffpartialdrucks eine signifikante Rolle spielen, wurden entsprechende Adsorptionsexperimente im Vorfeld durchgeführt. Die Substratkristalle wurden wie in Kapitel 4 beschrieben präpariert. Anschließend wurde in der UHV-Kammer mit Hilfe eines Feindosierventils ein Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar eingestellt. Die Druckmessung erfolgte mit einer Bayard-Alpert-Heißkathoden- [111] und später mit einer Penning-Kaltkathoden-Druckmessröhre [112], die aufgrund ihrer Funktionsweise für die hohen Sauerstoffpartialdrücke besser geeignet ist.

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen die Ergebnisse der Messungen an Pd(111)- und Pt(001)-Biegebalken. Wie man in Abb. 5.1 (a) sieht, hat selbst ein hoher Partialdruck von 1×10^{-4} mbar bei 315 K keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung des Pd(111)-Kristalls. Die AES-Spektren in (b) zeigen kein klares O-Signal. Dies deutet eine O-Bedeckung von weniger als 1 % einer Monolage an [113]. Das LEED-Beugungsbild (d) zeigt nach der O₂-Exposition keine Zusatzreflexe im Vergleich zu (c).

Abbildung 5.2 zeigt ein weiteres Beispiel für ein nahezu inertes Verhalten der Pt-Oberflächen bei hohen Temperaturen. Ein Pt(001)-Biegekristall wurde bei 1023 K für eine Dauer von 20 min einem Sauerstoffhintergrunddruck von 1×10^{-4} mbar ausgesetzt. LEED- und AES-Untersuchungen vor (schwarz) und nach (rot) der O₂-Exposition zeigen keine signifikante Unterschiede. Das LEED-Beugungsbild in (c)

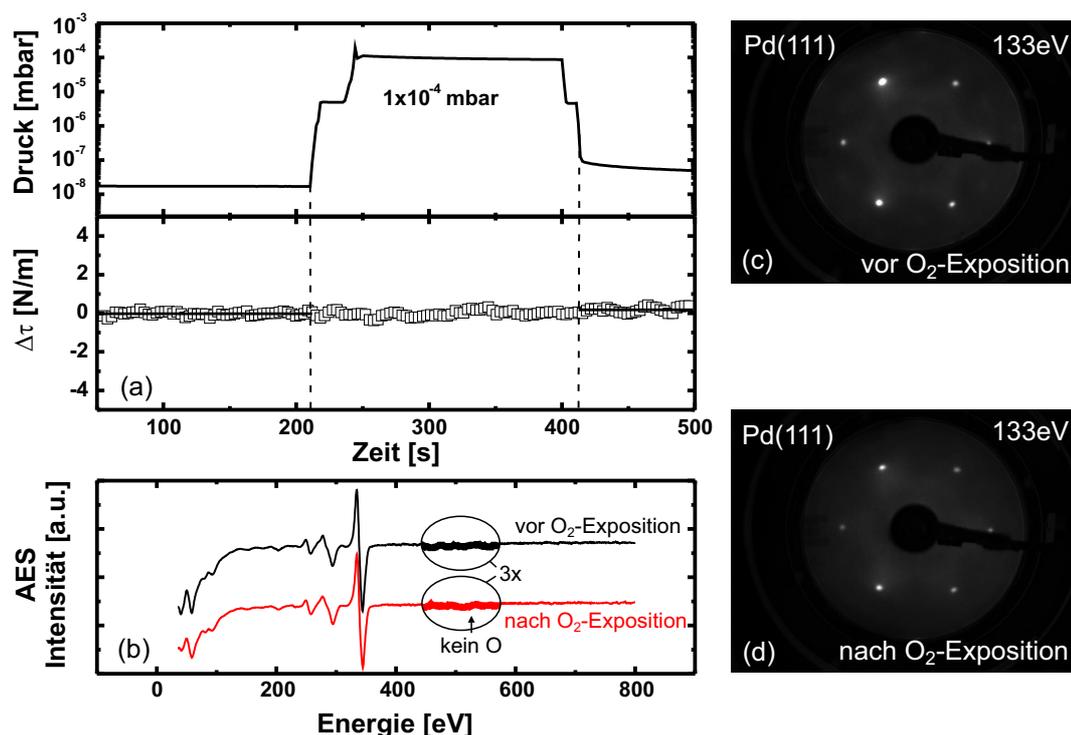


Abbildung 5.1: Spannungsmessung auf dem sauberen Pd(111)-Substrat während des Einlassens von Sauerstoff bei $T_{\text{Pd}} = 315 \text{ K}$. (a) das Spannungssignal zeigt keine signifikante Änderung beim Öffnen des Sauerstoffventils. Die AES-Spektren vor (schwarz) und nachdem (rot) der Biegekristall dem Sauerstoff ausgesetzt wurde (b). Die Bereiche bei 510 eV sind mit einem Faktor 3 vergrößert dargestellt und zeigen kein O-Signal. (c) und (d) zeigen entsprechende LEED-Beugungsbilder der sauberen und der sauerstoffexponierten Substratoberfläche, die Beugungsbilder sind nahezu ununterscheidbar.

zeigt die saubere Pt(001)-(1×1) Oberfläche, deren Rekonstruktion nach der Präparation durch Abkühlen im Sauerstoffhintergrunddruck (25 min bei $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) hier aufgehoben wurde. Aufgrund der hohen Temperatur hat sich in (d) erneut die quasi-hexagonal rekonstruierte, saubere Pt-Oberfläche eingestellt, die keinerlei Anzeichen einer adsorbatinduzierten Überstruktur zeigt.

Die Experimente zeigen für die Oberflächen Pd(111) und Pt(001), dass Pt und Pd unter diesen experimentellen Bedingungen in guter Näherung inert für die Adsorption von Sauerstoff und Oxidation sind. Eine wichtige Folge für die Spannungsmessungen ist, dass diese somit nicht durch O-induzierte Oberflächenspannungsänderungen verfälscht werden.

5.2 Spannungen in Kobalt Atomlagen auf Pt(001)

Kobalt oder Eisen eröffnen die Möglichkeit, den Einfluss ferroelektrischer BaTiO₃- oder SrTiO₃-Schichten auf den Magnetismus von ferromagnetischen Materialien zu

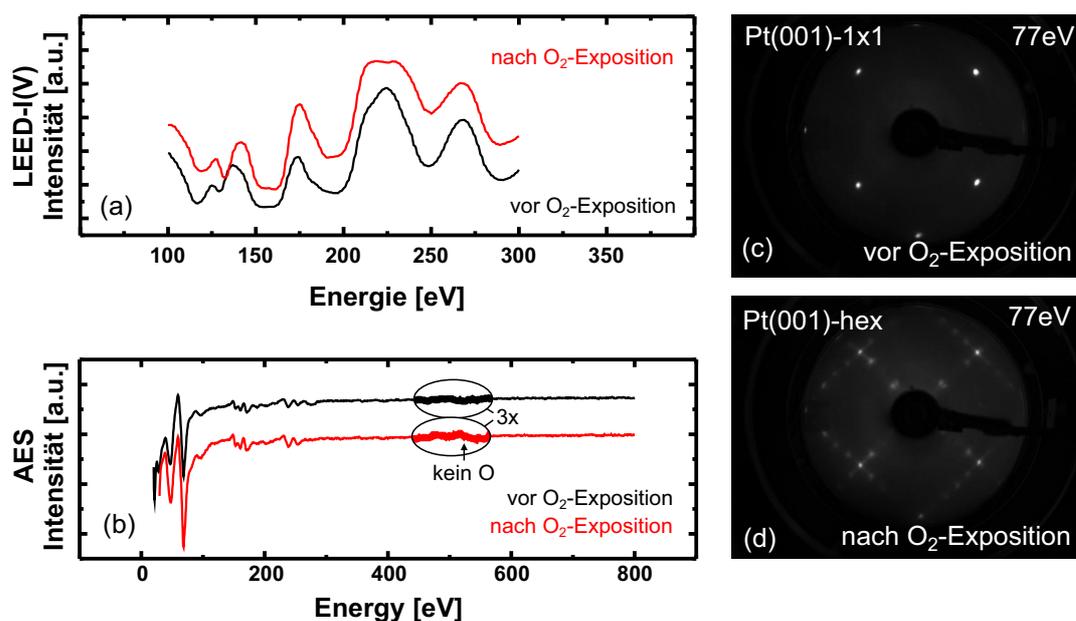


Abbildung 5.2: Einfluss von 1×10^{-4} mbar Sauerstoff auf das saubere Pt(001)-Substrat bei $T_{\text{Pt}} = 1023$ K. LEED-I(V)-Spektren des (0,0)-Reflexes (a) und AES-Spektren (b) vor (schwarz) und nachdem (rot) der Biegekrystal dem Sauerstoff ausgesetzt wurde. Die AES-Spektren zeigen kein O-Signal bei 510 eV. Diese Bereiche sind mit einem Faktor 3 vergrößert dargestellt. (c) und (d) zeigen entsprechende LEED-Beugungsbilder der sauberen Pt(001)-(1×1) Oberfläche, deren Rekonstruktion nach der Präparation aufgehoben wurde und der O-exponierten Substratoberfläche. Aufgrund der hohen Temperatur hat sich erneut die quasi-hexagonal rekonstruierte, saubere Pt-Oberfläche eingestellt, die keinerlei Anzeichen einer adsorbatinduzierten Überstruktur zeigt.

studieren.

Weiterhin gehört Co/Pt(111) zu dem Repertoire magnetischer Atomlagen, die bereits in vorangegangenen Arbeiten am Max-Planck-Institut hinsichtlich Filmspannungen und magnetischer Anisotropie untersucht wurden [114]. Hier untersuche ich erstmalig die Spannungen in Co-Atomlagen auf Pt(001). Dieses System dient auch zum Testen der Funktionsweise der mit LabVIEW selbst erstellten MEED-Messsoftware zur Schichtdickenbestimmung. Die Ergebnisse zeigen, dass die MEED-Messungen geeignet sind, Wachstumsrate und Filmmorphologie zu charakterisieren.

Die Kobaltfilme wurden mit einem Elektronenstrahlverdampfer bei 300 K auf dem Pt(001)-Substrat aufgedampft. Gleichzeitig erfolgte die Messung der Spannungsänderung (schwarze Kurve) und die Messung der dazugehörigen MEED-Intensität des spiegelnd reflektierten Elektronenstrahls (blaue Kurve), die in Abb. 5.3 (a) dargestellt sind. Dabei werden Zugspannungsänderungen von $\tau = +3.4$ N/m beim Wachstum von 3.8 Monolagen Co beobachtet. Die Schichtdicke wurde anhand der Periodizität der sehr gut sichtbaren MEED-Intensitätssoszillationen bestimmt und von unabhängigen Schwingquarzmessungen bestätigt. Das Abklingen der Intensitätssos-

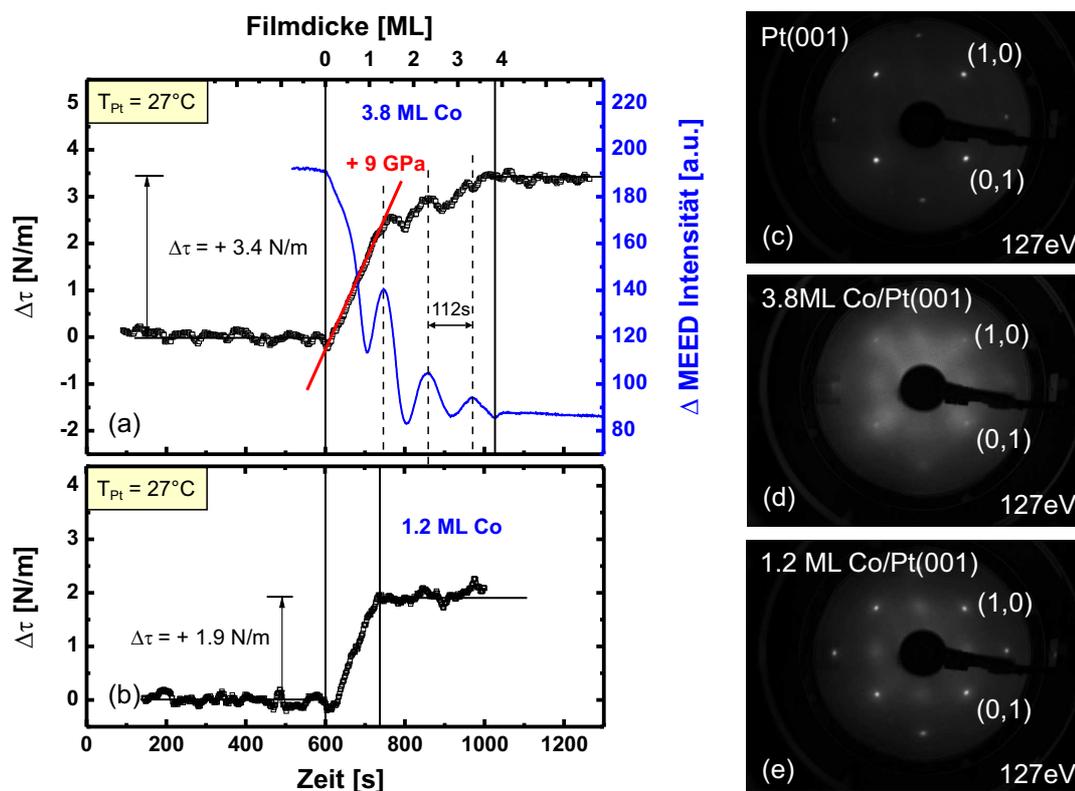


Abbildung 5.3: Spannungsmessungen an Co-Filmen auf dem Pt(001)-Substrat. (a) Spannungsmessung und MEED-Intensität (blaue Kurve) beim Wachstum von 3.8 ML Co und (b) von 1.2 ML Co bei 300 K. LEED-Beugungsbilder (c) der sauberen nicht rekonstruierten Pt(001)-Substratoberfläche und (d) des 3.8 ML Co-Films, mit (1×1) -Reflexen und einer hohen Hintergrundintensität. (e) zeigt das LEED-Beugungsbild des 1.2 ML Co-Films mit viel schärferen Reflexe.

zillationen korreliert mit der beobachteten Spannungskurve, die nach 1.2 Monolagen von ihrem bis zu dieser Schichtdicke linearen Verhalten abweicht. Dies deutet auf strukturelle und/oder morphologische Änderungen im Film hin. Die aus dem linearen Bereich ermittelte Filmspannung von $\tau_F \approx 9$ GPa ist um einen Faktor 2 kleiner als der Wert von $\tau_{F,calc} = 19$ GPa, den man mit Hilfe der linearen Elastizitätstheorie bei einem biaxialen Modul $Y/(1-\nu) = 190$ GPa für Co_{fcc} [38] und einer Gitterfehlpassung von $\eta = +10\%$ berechnet. Das Verhalten der Spannungskurve im Bereich von 1.2 bis 3.8 Monolagen zeigt noch geringere Filmspannungen und sogar oszillierendes Verhalten. Die Beugungsbilder in den Teilabbildungen (c) und (d) liefern uns Informationen über die Oberflächenstruktur des sauberen Platinsubstrats und des 3.8 ML Co-Films. Die Intensität der (1,0)-Substratreflexe hat nach dem Filmwachstum stark abgenommen. Die diffus hohe Hintergrundintensität zeigt eine Abnahme der langreichweitigen

Ordnung im Film. Unterbricht man allerdings das Filmwachstum am Ende des linearen Spannungsbereichs bei 1.2 ML, wie in Teilabbildung (b), dann zeigt auch das entsprechende LEED-Beugungsbild schärfere Reflexe und eine schwache $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Eine genauere Analyse der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 9.1.

6 Spannungen in BaTiO₃ Filmen

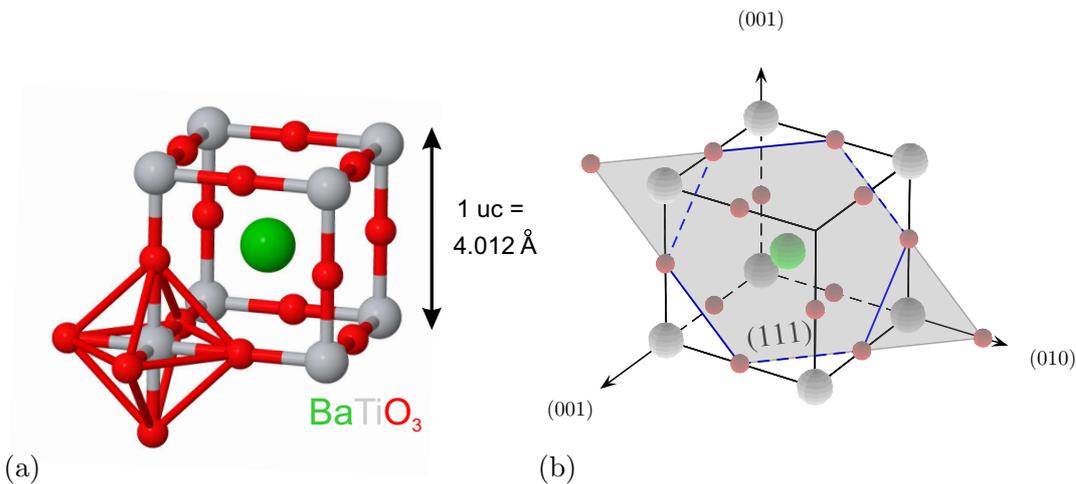


Abbildung 6.1: (a) Perowskit-Gitter von BaTiO₃ mit TiO₆-Sauerstoffoktaeder (untere linke Ecke) und Gitterkonstante der Einheitszelle in der kubischen Phase, (b) zeigt die Anordnung der Atome in der [111]-Richtung, in der sich (111)-BaO₃ und (111)-Ti-Lagen abwechseln. Das Maß 4.012 Å [115–118] beschreibt die Größe einer Einheitszelle (*unit cell*, uc).

Bariumtitanat gehört zu den ABO₃-Perowskiten. Die Abbildung 6.1 (a) zeigt, dass hier in der kubisch dargestellten Einheitszelle die Ti⁴⁺-Ionen an den Würfecken und ein Ba²⁺-Ion im Zentrum angeordnet sind. Jeweils in der Mitte der Seitenkanten befinden sich O²⁻-Ionen, die den negativen Ladungsschwerpunkt und eine oktaederförmige Anordnung um die Ti-Ionen bilden. Entlang der [111]-Richtung, wie in 6.1 (b) gezeigt, folgen BaO₃- und Ti-Lagen aufeinander.

Bariumtitanat ist ein Material mit einem komplexen Phasendiagramm. In Abb. 6.2 sind die verschiedenen Phasenübergänge als Funktion der Temperatur dargestellt [117–120]. BaTiO₃ ist bei 300 K tetragonal ($a=3.994 \text{ \AA}$, $c=4.034 \text{ \AA}$), wobei die c -Achse der Struktur gegenüber der Grundfläche um 1 % gedehnt ist. Diese kristallographische Anordnung führt zu einer Verschiebung der positiven Ladungen (Ti⁴⁺ und Ba²⁺) gegen die O²⁻-Ionen, und es resultiert eine spontane elektrische Polarisation entlang der c -Achse. Unterhalb von $T_C \approx 400 \text{ K}$ ist BaTiO₃ ein Ferroelektrikum. Bei höherer Temperatur geht es, wie in Abb. 6.1 dargestellt, in die paraelektrische, kubische Phase über ($a=c=4.012 \text{ \AA}$). Dabei handelt es sich um einen Phasenübergang 2. Ordnung, bei dem die spontane Polarisation stetig gegen Null geht.

Unsere BaTiO₃-Filme wurden mit PLD bei Substrattemperaturen zwischen 500–700 °C und einem hohen Sauerstoffhintergrunddruck von 1×10^{-4} mbar hergestellt.

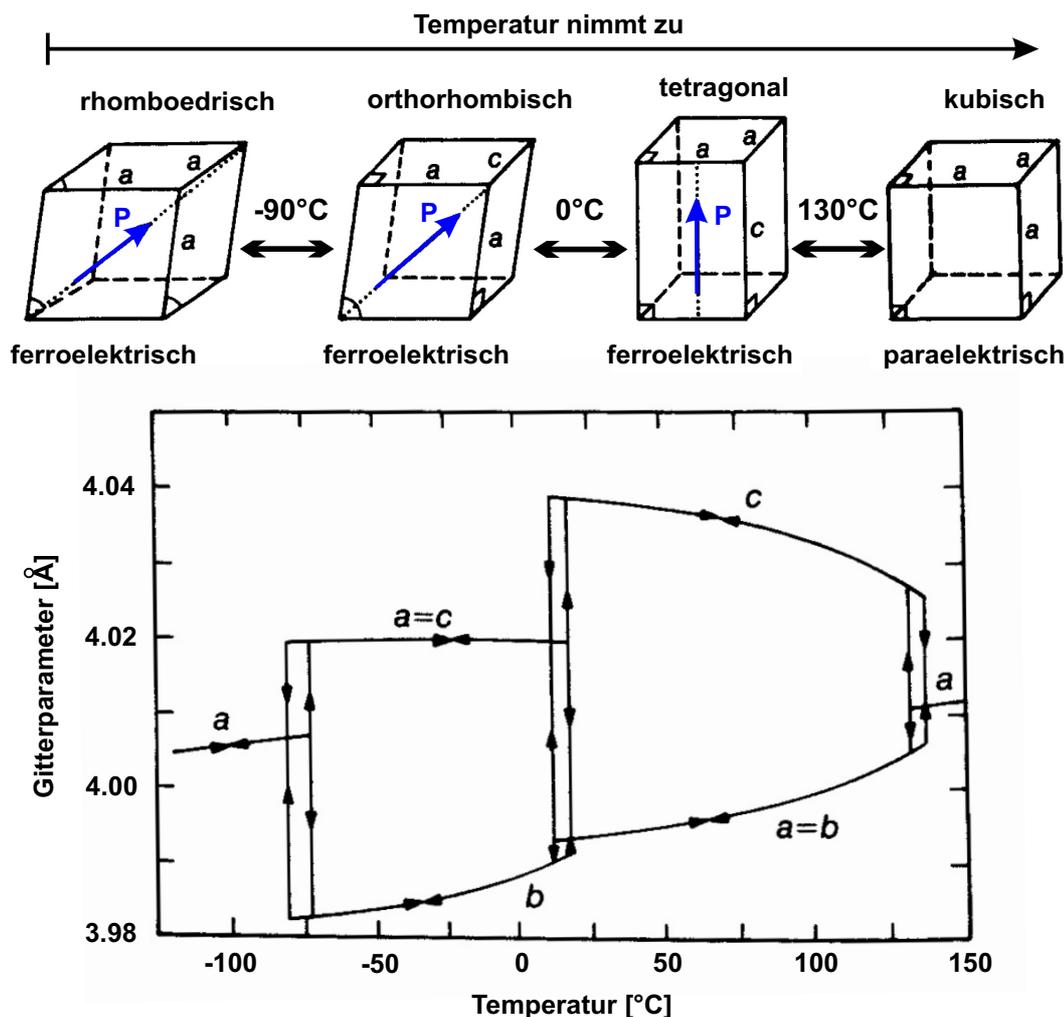


Abbildung 6.2: Phasendiagramm von Bariumtitanat nach [117,119]. Es ist die Abhängigkeit der Gitterparameter a , b und c als Funktion der Temperatur dargestellt. Die obere Reihe zeigt die BaTiO_3 -Einheitszellen und die Richtung der spontanen Polarisation P im jeweiligen Kristallgittertyp.

Die Wachstumsbedingungen wurden hinsichtlich einer guten epitaktischen Ordnung optimiert, die mit LEED-Beugungsexperimenten geprüft wurde. Die Filmdicke wurde aus Schwingquarzmessungen und Messungen der Intensitätsoszillationen von spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlen als Funktion der aufgetragenen Filmdicke – sogenannten MEED-Oszillationen – bestimmt. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie diente der Untersuchung der Stöchiometrie der Filme.

Im Folgenden stelle ich zunächst Spannungsmessungen bei der gepulsten Laserdeposition vor. Die Ergebnisse diskutiere ich hinsichtlich der Fehlpassung im Film bezüglich der verschiedenen Substrate $\text{Pt}(001)$, $\text{Pd}(001)$, $\text{Fe}(001)$, $\text{Pt}(111)$ und $\text{Pd}(111)$ in Kapitel 9.4. Zum Vergleich unserer experimentell gemessenen Filmspannungen werden berechnete Werte, beruhend auf der linearen Elastizitätstheorie (siehe Abschnitt

2.1, Gleichung (2.17)), herangezogen.

Die Filmspannungen werden im Rahmen einer harmonischen Näherung aus der Abhängigkeit der elastischen Energie von der Dehnung unter Berücksichtigung von Beiträgen bis zur zweiten Ordnung in der Dehnung berechnet. Wir werden sehen, dass diese Näherung für viele Fälle eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Filmspannungen liefert. Große Fehlpassungen können allerdings durchaus zu Abweichungen von einem linearen Dehnungs-Spannungs-Verhalten führen, die nicht im Rahmen von Messunsicherheiten erklärt werden können. Eine Erweiterung der elastischen Energiedichte bis zu Termen 3. Ordnung könnte diese Diskrepanz auflösen. Leider sind in der Literatur bisher keine elastischen Konstanten bzw. Elastizitätskoeffizienten für BaTiO₃ in höherer Ordnung zu finden [121, 122]. Die resultierenden Filmspannungen hängen in komplizierter Weise von den elastischen Eigenschaften ab, siehe Gleichung (2.17) sowie Gleichung (2.24) und (2.25). Qualitativ erwartet man ein „Weichwerden“ der Spannungen mit zunehmender Dehnung [123]. Dieser Aspekt wird genauer in Kapitel 9.4 diskutiert.

6.1 BaTiO₃-Filme auf Pt(001)

In Abb. 6.3 (a) sind die Spannungsänderung $\Delta\tau$ (schwarze Messpunkte) und die MEED-Intensität (blaue Kurve) als Funktion der Zeit dargestellt. Die Spannungskurve zeigt einen kompressiven Verlauf über die gesamte Abscheidungszeit, die durch senkrechte gestrichelte schwarze Linien bei 0 s und 400 s gekennzeichnet ist. Dabei tritt eine Spannungsänderung von $\Delta\tau = -31$ N/m auf. Am Anfang und Ende des Filmwachstums sind kleine Sprünge in der MEED-Intensitätskurve zu beobachten. Das anfängliche Abfallen der MEED-Intensität könnte im Zusammenhang mit dem Aufheben der Pt(001)-hex Rekonstruktion stehen, die in Abschnitt 4.1 beschrieben wurde. Die überschüssigen Atome aus der rekonstruierten, dichter gepackten, hexagonalen Lage schwimmen nun als Inseln auf und erhöhen somit kurzfristig die Rauigkeit des Substrates, ähnlich wie es beim Wachstum von Co auf dem rekonstruierten Pt(001) beobachtet wurde [124]. Anschließend steigt die MEED-Intensität an, und es sind periodische Oszillationen zu sehen (durch blaue Pfeile gekennzeichnet). Das Zählen der Oszillationen liefert eine Schichtdicke von 18.2 Einheitszellen ($\cong 7.3$ nm). Dies steht in Übereinstimmung mit unabhängigen Wachstumsratenbestimmungen mit dem Schwingquarz. Anhand der Schichtdicke und der beobachteten Spannungsänderung von -31 N/m ergibt sich aus der Steigung der Spannungskurve eine experimentell beobachtete mittlere Filmspannung von -4.2 GPa.

Um diesen Wert mit theoretisch berechneten Filmspannungen zu vergleichen, benötigt man die Gitterfehlpassung in der Filmebene zwischen Pt(001) und BaTiO₃. Es ist *a priori* nicht klar, welche Gitterkonstante von BaTiO₃, siehe Abb. 6.2, hier als Vergleichswert gewählt werden sollte. Die hohe Wachstumstemperatur deutet auf kubisches BaTiO₃ hin. Die Gitterfehlpassung für kubisches oder tetragonales BaTiO₃ beträgt -2.3% bzw. -1.85% . Entsprechend ergeben sich nach Gleichung (2.17) berechnete Filmspannungen von -4.0 GPa (kubisch) oder -3.2 GPa (tetragonal) unter Verwendung des biaxialen Moduls von BaTiO₃ $Y_{1-\nu} = 173$ GPa. In Abb. 9.4 wer-

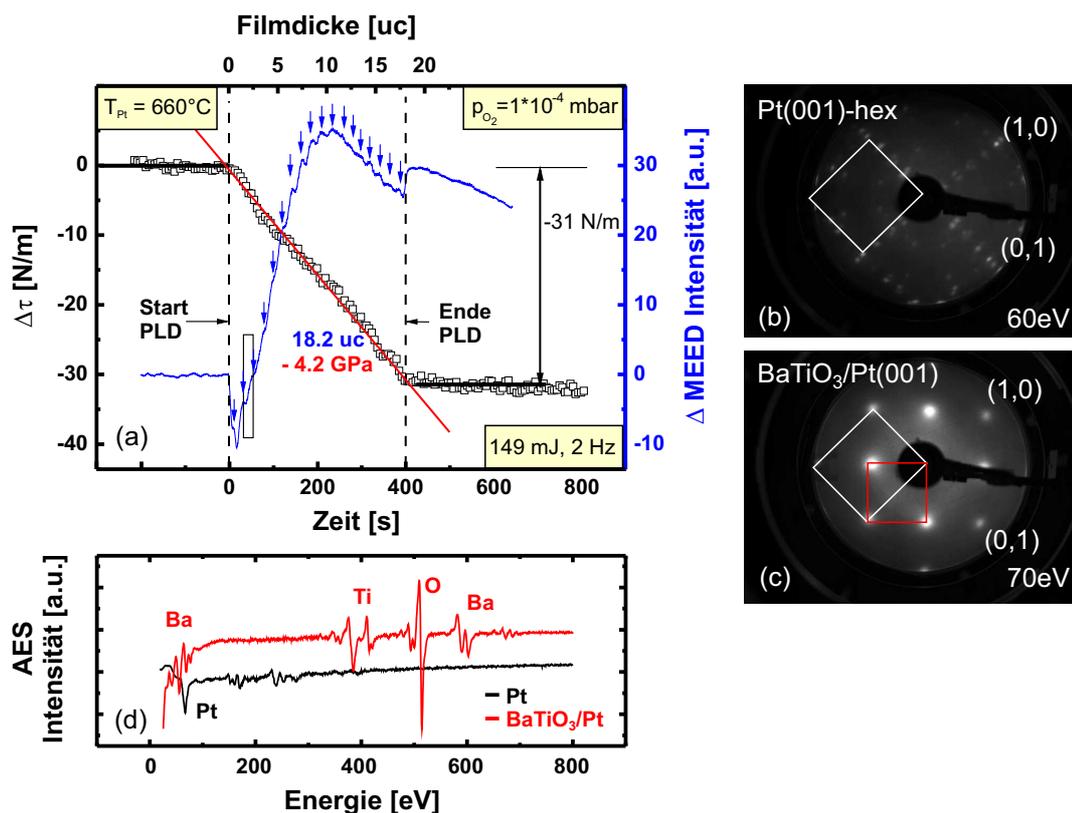


Abbildung 6.3: BaTiO_3 -Film mit einer Dicke von 18 Einheitszellen (uc) auf Pt(001). (a) Spannungsmessung und MEED Intensität (blaue Kurve). LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen rekonstruierten Pt(001)-Substratoberfläche und (c) des BaTiO_3 -Films. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1) -Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des BaTiO_3 -Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

den wir später sehen, dass weder die LEED- noch die LEED-I(V)-Messungen eine eindeutige Unterscheidung zwischen kubischer und tetragonaler Phase zulassen. Der Vergleich zwischen experimentell beobachteten und berechneten Spannungen legt allerdings aufgrund der besseren Übereinstimmung nahe, dass hier kubisches BaTiO_3 vorliegt.

Die Abbildungen 6.3 (b) und (c) zeigen LEED-Aufnahmen der sauberen Pt(001)-Oberfläche und des anschließend darauf aufgedampften BaTiO_3 -Films. Man erkennt Beugungsreflexe an den $c(2 \times 2)$ -Positionen des Substratgitters (rotes Quadrat), die auf eine um 45° gedrehte primitive BaTiO_3 -Filmstruktur hindeuten. Die Existenz der Beugungsreflexe weist auf eine langreichweitige laterale Ordnung hin. Auffallend im Vergleich zu den SrTiO_3 -Filmen, die später in Kapitel 7 diskutiert werden, zeigen die meisten LEED-Untersuchungen an BaTiO_3 -Oberflächen verbreiterte Beugungsreflexe. Diese deuten kleine strukturelle Domänen mit Abmessungen vergleichbar oder geringer der typischen Kohärenzlänge [75] des LEED-Elektronenstrahls von 100 \AA an.

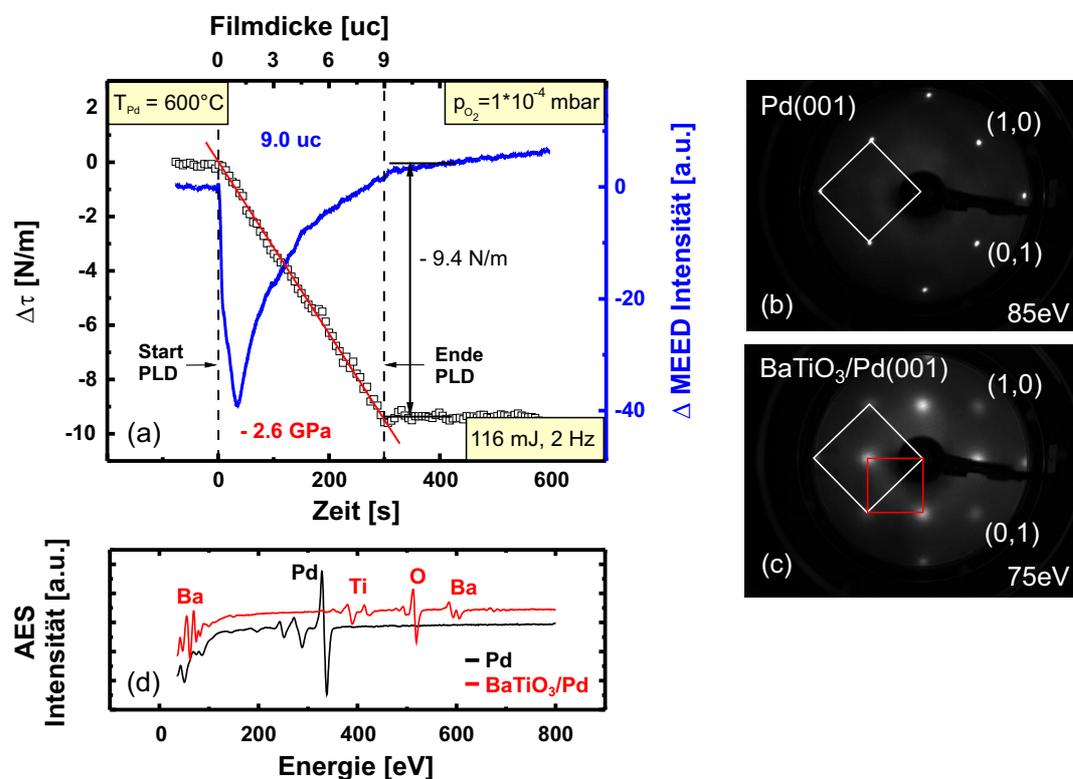
6.2 BaTiO₃-Filme auf Pd(001)

Abbildung 6.4: BaTiO₃-Film mit einer Dicke von 9 Einheitszellen auf Pd(001). (a) Spannungsmessung und MEED Intensität (blaue Kurve). LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen Pd(001)-Substratoberfläche und (c) des BaTiO₃-Films. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1)-Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der c(2×2)-Überstruktur. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des BaTiO₃-Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Die experimentell gefundenen Ergebnisse für BaTiO₃/Pd(001) sind in Abb. 6.4 zusammengefasst. Mit dem Beginn des Wachstums setzt eine kompressive Spannung ein, die mit der Filmwachstumszeit linear zunimmt. Dabei tritt eine Spannungsänderung von $\Delta\tau = -9.4 \text{ N/m}$ auf. Die MEED-Intensitätskurve zeigt einen Intensitätsabfall, gefolgt von einem Intensitätsanstieg. Es werden keine Oszillationen beobachtet. Die Bestimmung der Schichtdicke des BaTiO₃-Films erfolgte hier mit dem Schwingquarz und ergab 9.0 Einheitszellen. Diese Wachstumsrate (siehe Abb. 4.4) stimmt mit den Dickenbestimmungen aus MEED-Oszillationen überein.

Aus der Spannungsänderung $\Delta\tau$ und der Filmstärke t_F ergeben sich Filmspannungen von -2.6 GPa . Palladium besitzt mit $a = 3.890 \text{ \AA}$ eine etwas kleinere Gitterkonstante als Platin, was zu einer größeren Gitterfehlpassung von $\eta = -2.6 \%$ für tetragonales und $\eta = -3.0 \%$ für kubisches BaTiO₃ führt. Damit ergeben sich berechnete Spannungen von -4.6 GPa (tetragonal) sowie -5.2 GPa (kubisch) unter der Annahme eines

pseudomorph gedehnten BaTiO₃-Films. Hier wird eine deutliche Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Spannungen gefunden. Mögliche Ursachen für diese Abweichungen um einem Faktor ≈ 2.0 , werden im Abschnitt 9.4 diskutiert.

Die Unterabbildungen (b) und (c) zeigen entsprechend LEED-Aufnahmen der sauberen Pd(001)-Oberfläche und des anschließend darauf aufgedampften BaTiO₃-Films. Man erkennt Beugungsreflexe an den $c(2 \times 2)$ -Positionen des Substratgitters (rotes Quadrat), die auf eine um 45° gedrehte primitive BaTiO₃-Filmstruktur hindeuten. Die Existenz der Beugungsreflexe weist auf eine langreichweitige laterale Ordnung hin.

Bemerkenswert ist weiterhin die lineare Spannungsmesskurve, die einerseits ein Indiz für eine gleichmäßige Filmspannung, ohne Relaxation unterhalb einer Filmdicke von 9 Einheitszellen ist. Andererseits scheint dennoch kein pseudomorphes Wachstum vorzuliegen, wie eine genaue Analyse der Gitterabstände anhand der Beugungsbilder in der Diskussion in Kapitel 9.4.1 zeigt.

6.3 BaTiO₃-Filme auf Fe(001)

Abbildung 6.5 (a) zeigt die gemessenen Spannungsänderungen $\Delta\tau$ beim Wachstum von BaTiO₃ auf Fe(001). Man erkennt drei Bereiche der Kurve. Die ersten 70s zeigen eine starke positive Steigung, die anschließend abflacht und bei 900s zu einer konstanten Spannungsänderung von $+4.4\text{N/m}$ übergeht. Die MEED-Intensität fällt mit Beginn des Wachstums stark ab und zeigt keinerlei Oszillationen. Dies deutet auf einen ungeordneten Film mit hoher Rauigkeit hin. Die unabhängige Wachstumsratenbestimmung mit dem Schwingquarz ergibt eine Gesamtschichtdicke von 11.2 Einheitszellen.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Messungen an BaTiO₃-Filmen auf Pt(001) und Pd(001) wurden diese Spannungsmessungen bei Zimmertemperatur durchgeführt. Begründet ist dies lediglich durch die Reihenfolge der im Rahmen meiner Arbeit durchgeführten Experimente. BaTiO₃-Filme auf Fe(001) waren die zuerst mit PLD hergestellten und untersuchten Systeme. Um das Zusammenspiel der Wachstums- und der Spannungsmessmethode aufeinander abzustimmen, wurden diese Filme bei Zimmertemperatur und somit unter vergleichsweise einfachen experimentellen Bedingungen hergestellt. Eine Exposition des Fe-Kristalls bei erhöhten Temperaturen und hohem Sauerstoffpartialdruck führte zu einer massiven Oxidation der Kristalloberfläche. Diese wiederum führte zu starken Kristallverbiegungen, die den Kristall dauerhaft geschädigt haben.

Ein epitaktisches oder gar pseudomorphes Filmwachstum wurde nicht beobachtet, wie das LEED-Beugungsbild in Abb. 6.5 (c) zeigt. Erst anschließendes Heizen des Films für 5 min bei $\approx 660^\circ\text{C}$ führte zu einer $c(2 \times 2)$ -Überstruktur (rotes Quadrat) hinsichtlich der Fe(001)-Oberfläche, die durch die um 45° gedrehte BaTiO₃-(1×1)-Einheitszelle hervorgerufen wird. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit theoretischen [125] und experimentellen [126] Arbeiten, in denen beschrieben wird, dass sich die Sauerstoffatome in $[110]$ -Richtung des BaTiO₃-Films über den Eisen-

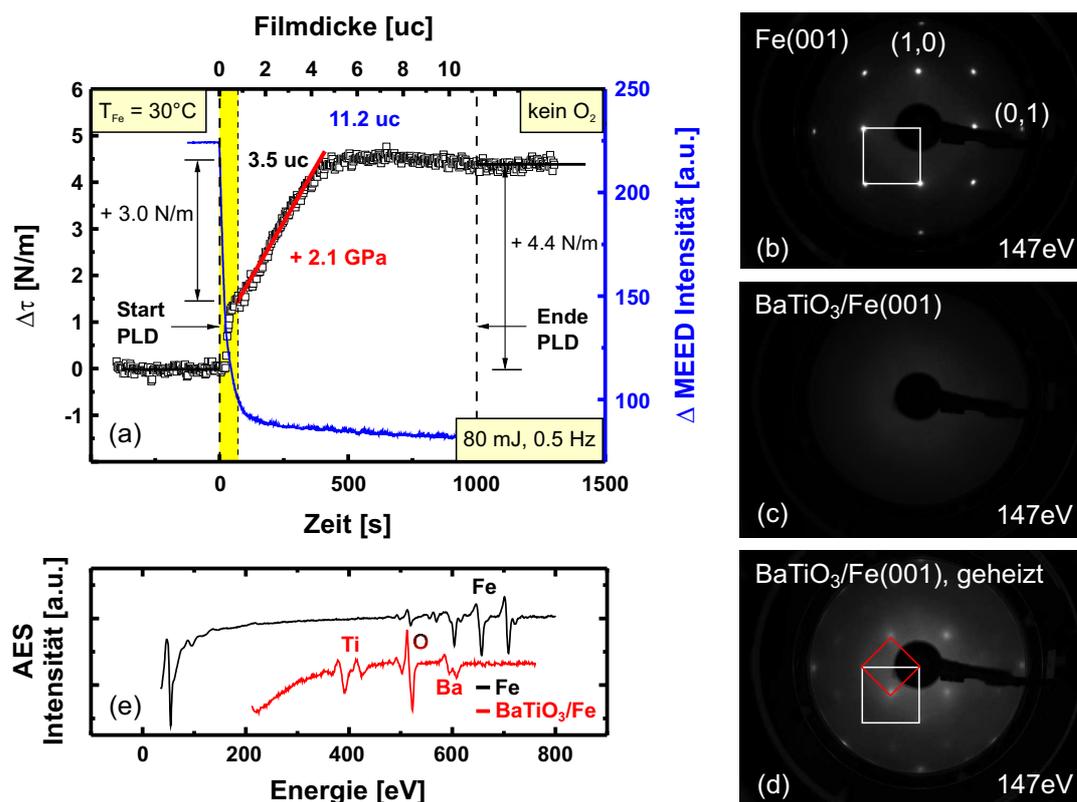


Abbildung 6.5: (a) Spannungsmessungen während des Wachstums von BaTiO₃ auf Fe(001). LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen Fe(001)-Substratoberfläche und (c) nach dem Abscheiden des BaTiO₃-Film und (d) nach anschließendem Heizen, wird eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1) -Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (e) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des BTO-Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

atomen entlang der [100]-Substratrichtung anordnen (siehe Abb. 9.3) und starke chemische Bindungen ausbilden.

Die Gitterfehlpassung, die sich aus diesem Wachstumsmodell für tetragonales BaTiO₃ mit einem O–O-Abstand von 2.825 Å und der bcc-Eisengitterkonstante $a = 2.87$ Å ergibt, beträgt $\eta = +1.6\%$ und deutet positive Zugspannungen an. Diese Erwartung steht in qualitativer Übereinstimmung mit den gemessenen Spannungsänderungen. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in Kapitel 9.4.5.

Um eine Verknüpfung zwischen gemessenen Spannungsänderungen und der atomaren Filmstruktur herstellen zu können, interessieren mich epitaktisch wohlgeordnete Filme. Wie wir in Abb. 6.5 bei BaTiO₃/Fe(001) gesehen haben, erfordert deren Herstellung spezielle Wachstumsbedingungen, wie beispielsweise eine erhöhte Substrattemperatur. Die Elektronenstoßheizung, die zum nachträglichen Heizen der Filme verwendet wurde, wurde in ihrer Emission stark von den herrschenden Druckverhältnissen und den PLD-induzierten Druckschwankungen in der UHV-Kammer beeinflusst.

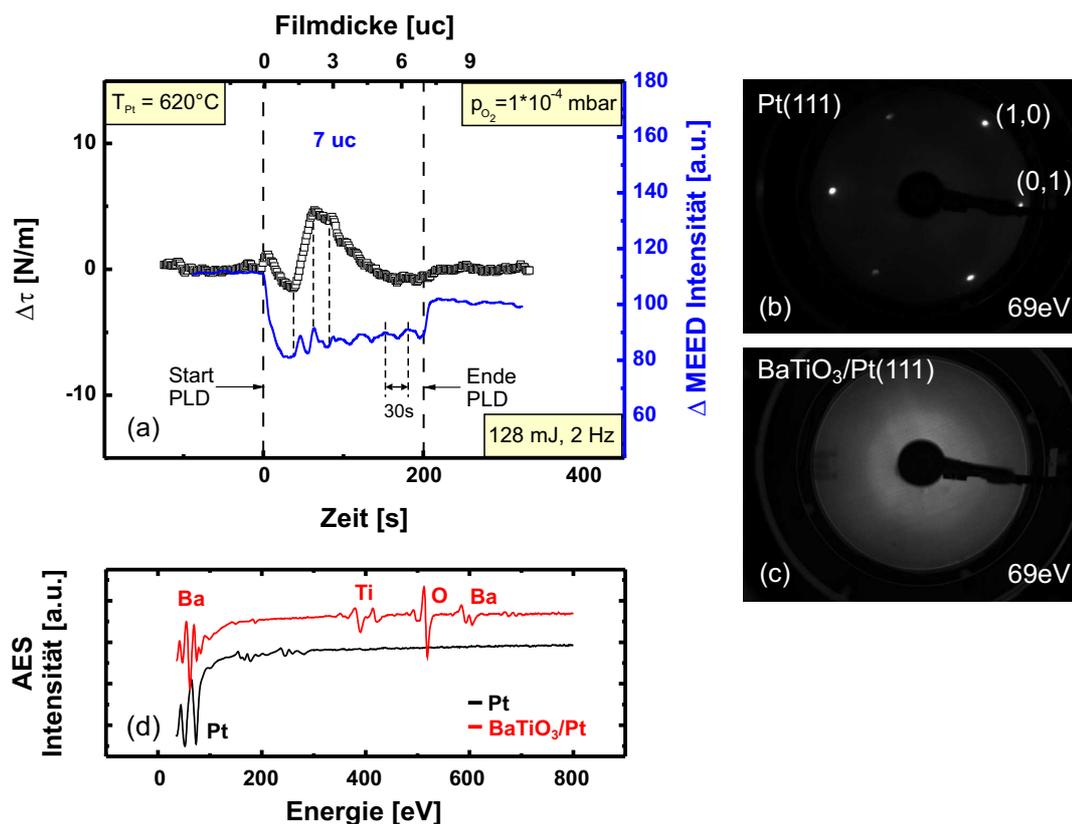


Abbildung 6.6: BaTiO₃-Film mit einer Dicke von 7 Einheitszellen auf Pt(111). (a) Spannungsmessung und MEED Intensität (blaue Kurve). LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen Pt(111)-Substratoberfläche und (c) BaTiO₃ auf Pt(111). Es wird ein diffuser Hintergrund beobachtet, ohne dass klare Beugungsreflexe sichtbar sind. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des BaTiO₃-Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Damit stellt sie für unsere sehr empfindlichen Spannungsmessungen eine zusätzliche Quelle sich ändernder thermischer Drift dar, und konnte zum Heizen des Substratkristalls während des Wachstums nicht verwendet werden. Eine Probenheizung, die konstante Heizleistung während des Filmwachstums sicherstellt, sowie eine entsprechende Abschirmung, wurde im Laufe dieser Arbeit entwickelt (siehe Abschnitt 3.5). Für BaTiO₃/Fe(001) waren nur Messungen bei Zimmertemperatur möglich. Für alle weiteren beschriebenen Hochtemperaturspannungsmessungen auf Pt- und Pd-Kristallen kam eine entsprechende Probenheizung zum Einsatz.

6.4 BaTiO₃-Filme auf Pt(111)

In der BaTiO₃-(111)-Orientierung wechseln sich BaO₃- und Ti-Lagen ab, wie Abb. 6.1 (b) zeigt. Der Ba–O- oder der O–O-Abstand benachbarter Atome beträgt 2.82 Å

[127]. Der Pt–Pt-Abstand innerhalb der (111)-Ebene beträgt 2.77 Å. Dies deutet auf eine Gitterfehlpassung von $\eta = -2.3\%$ hin. Wir beobachten im Gegensatz zu BaTiO₃/Pt(001) auf der Pt(111)-Substratoberfläche unter den gleichen Bedingungen das Fehlen klarer Beugungsreflexe im LEED-Beugungsbild in Abb. 6.6 (c).

Obwohl wir im LEED-Experiment keinen Hinweis auf eine epitaktische Ordnung im BaTiO₃-Film finden, wollen wir dennoch abschätzen, zu welchen Spannungen die Fehlpassung von -2.3% führt. Während des Auftragungsprozesses des BaTiO₃-Materials werden mindestens drei verschiedene Bereiche beobachtet. Später werden wir sehen, dass auch SrTiO₃/Pt(111) eine sehr ähnliche Spannungsmesskurve (Abb. 7.5) liefert. Bei BaTiO₃/Pt(111) zeigen sich nach einem anfänglich kompressiven Abschnitt, anschließend Zugspannungen und ein erneuten Wechsel zu kompressiven Spannungen. Nach dem Ende des PLD-Prozesses stellt sich ein annähernd spannungsfreier Zustand ein.

Die MEED-Intensitätskurve fällt zwischen 0 und 1–1.5 Einheitszellen ab, und zeigt mit dem Wechsel zu positiven Zugspannungen deutliche Oszillationen. Die Höhe der Intensitätsänderung zwischen Minimum und Maximum verringert sich im letzten kompressiven Abschnitt und auch die Periodendauer erhöht sich auf 30 s. Darauf basierend ergibt sich eine Schichtdicke von 6.6 uc, die in qualitativer Übereinstimmung zu den 7.4 uc steht, die durch den Schwingquarz bestimmte Wachstumsrate liefert. Eine weiterführende Diskussion unter Einbeziehung jüngst veröffentlichter Strukturuntersuchungen von BaTiO₃-(111)-Filmen auf Pt(111) [128–130] folgt in Kapitel 9.4.4.

6.5 BaTiO₃-Filme auf Pd(111)

Wie auf dem Pt(111)-Substrat konnte auch auf Pd(111) kein epitaktisch wachsender Film mit einer langreichweitigen Ordnung beobachtet werden. Während die Aufnahme des LEED-Beugungsbildes in Abb. 6.7 (b) die saubere Pd(111)-Oberfläche zeigt, sind in (c) nach dem Auftragen von 9 Einheitszellen BaTiO₃ keinerlei Reflexe, sondern nur eine diffuse Hintergrundintensität zu sehen. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte wie auch bei BaTiO₃/Pt(111) mit dem Schwingquarz.

Interessanterweise sind die während des Wachstums beobachteten Spannungsänderungen hier nahezu Null und die MEED-Kurve zeigt einen anfänglichen Abfall der Intensität bis zu einer Dicke von 2 uc. Anschließend verharrt die Intensität auf konstantem Niveau ohne betonte, regelmäßige Oszillationen. Eine mögliche Erklärung dieses Spannungsverhaltens sind ein multikristallines Filmwachstums, geringe Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat oder kleine geordnete Bereiche ohne bevorzugte Orientierung. Für detailliertere Aussagen sind strukturelle Untersuchungen dieses Systems notwendig. Entsprechende Messungen wurden bis jetzt noch nicht durchgeführt und bilden ein lohnendes Thema für zukünftige Arbeiten.

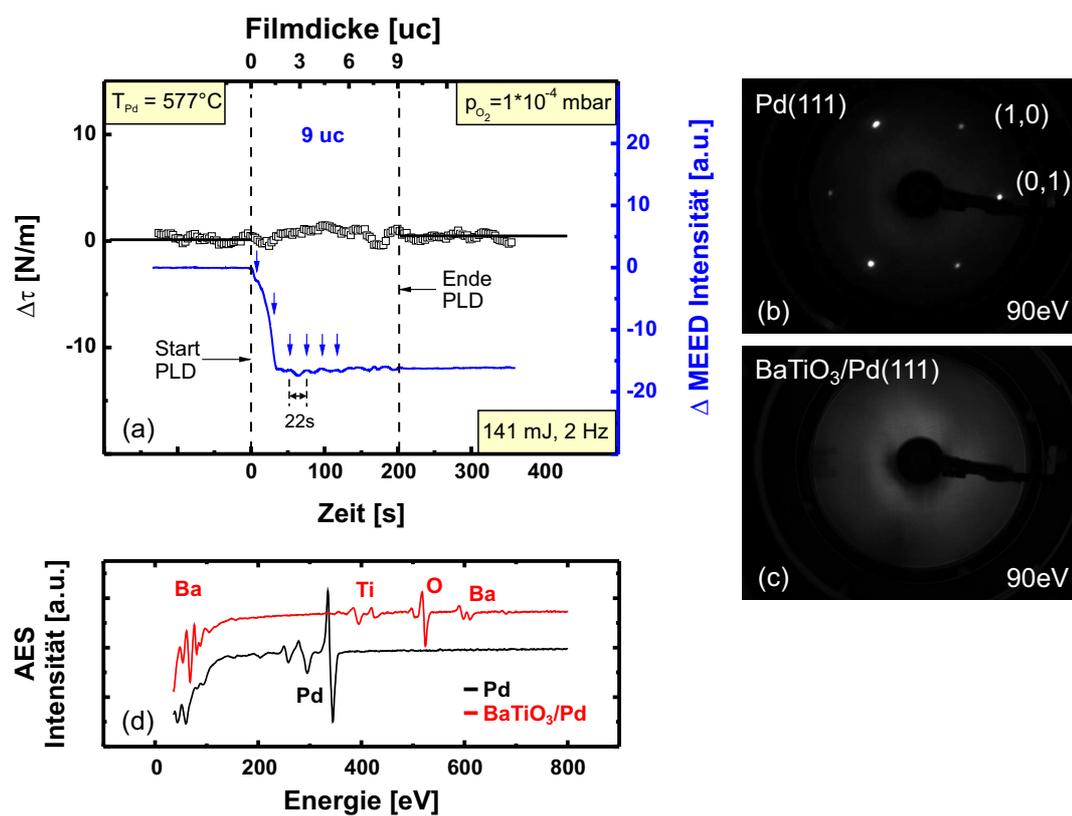


Abbildung 6.7: (a) Spannungsmessungen während des Auftragens von BaTiO_3 auf $\text{Pd}(111)$. LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen $\text{Pd}(111)$ -Substratoberfläche und (c) nach dem Abscheiden des BaTiO_3 -Films. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des BaTiO_3 -Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

7 Spannungen in SrTiO₃ Filmen

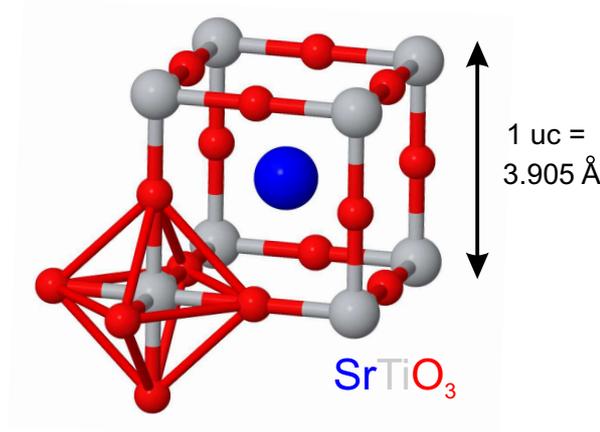


Abbildung 7.1: Perowskit-Gitter von SrTiO₃ mit Sauerstoffoktaeder (untere linke Ecke) um das Ti⁴⁺-Ion. Das Maß 3.905 Å [116, 131, 132] beschreibt die Dicke einer Einheitszelle (*unit cell*, uc).

Strontiumtitanat gehört wie BaTiO₃ zu den ABO₃-Oxiden mit Perowskitgitterstruktur. Hier nimmt ein Sr²⁺-Ion den Platz des Ba²⁺-Ions zwischen den TiO₆-Oktaedern ein, wie in Abb. 7.1 dargestellt ist. Im Gegensatz zu BaTiO₃ ist SrTiO₃ bei Zimmertemperatur kubisch mit einer Gitterkonstante von $a = 3.905 \text{ \AA}$ [116, 131, 132]. Es zeigt strukturelle Phasenübergänge zum tetragonalen Gitter bei 110 K und zum orthorhombischen Gitter bei 65 K [133]. Da wir hier den Temperaturbereich $\geq 300 \text{ K}$ behandeln, wählen wir kubisches SrTiO₃ als Referenzphase.

Unsere SrTiO₃-Filme wurden mit PLD bei Substrattemperaturen von 420–700 °C und einem hohen Sauerstoffhintergrundgasdruck von $1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ hergestellt. Die Wachstumsbedingungen wurden hinsichtlich einer guten epitaktischen Ordnung optimiert, die in Beugungsexperimenten (LEED) geprüft wurde. Die Filmdicke wurde aus Schwingquarzmessungen und Messungen der Intensitätsoszillationen von spiegelnd reflektierten Elektronenstrahlen als Funktion der aufgetragenen Filmdicke – sogenannten MEED-Oszillationen – bestimmt. Auger-Elektronen-Spektroskopie diente der Untersuchung der Stöchiometrie der Filme.

Im Folgenden stelle ich zunächst Spannungsmessungen bei der gepulsten Laserdeposition vor. Die Ergebnisse diskutiere ich hinsichtlich der Fehlpassung im Film bezüglich der verschiedenen Substrate Pt(001), Pd(001), Fe(001), Pt(111) und Pd(111)

in Kapitel 9.4. Zum Vergleich unserer experimentell gemessenen Filmspannungen werden berechnete Werte, beruhend auf der linearen Elastizitätstheorie (siehe Abschnitt 2.1 Gleichung (2.17)), herangezogen.

7.1 SrTiO₃-Filme auf Pt(001)

Abbildung 7.2 zeigt Ergebnisse zu SrTiO₃-Filmen mit einer Schichtdicke von ≈ 8 uc, die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken hergestellt wurden. Dabei werden Spannungsänderungen von $\Delta\tau = +4.4$ N/m für den mit $p_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$ mbar und $+8.4$ N/m für den ohne Sauerstoff aufgedampften Film beobachtet. Aus der Steigung der weitestgehend über den Wachstumszeitraum linear verlaufenden Spannungskurven resultieren Filmspannung von $+3.5$ GPa bzw. $+1.5$ GPa. Der Verspannungszustand im mit Sauerstoff hergestellten Film bleibt wie auch bei BaTiO₃/Pt(001) während des gesamten Wachstumsprozesses konstant. Der ohne Sauerstoff hergestellte Film scheint bei 6 uc eine kritische Schichtdicke erreicht zu haben, bei der sich möglicherweise die Morphologie des Film und damit die Spannungen ändern. Es ergibt sich eine über die gesamte Filmdicke gemittelte Filmspannung von $+2.7$ GPa. Die gemessenen Filmspannungen erscheinen für beide Filme qualitativ sinnvoll, da man aus Fehlpassungsargumenten mit der Gitterkonstante des SrTiO₃, die kleiner ist als die des Platins ($\eta = +0.4\%$), positive Zugspannungen erwartet. Offensichtlich spielt aber auch der Sauerstoffpartialdruck eine bedeutende Rolle (siehe Abschnitt 9.2).

Die Schichtdicken der aufgetragenen Filme wurden mit Hilfe des Schwingquarzes zu 8 uc bzw. 7.2 uc bestimmt, sowie im letzteren Fall auch mit Hilfe der periodischen Schwankungen der MEED-Intensitätskurve (untere blau dargestellte Kurve, 7.6 uc). Beide Methoden liefern eine gute Übereinstimmung. Die MEED-Intensität des ohne Sauerstoff hergestellten Films (obere blaue Kurve) zeigt lediglich ein Maximum und danach keine weiteren Oszillationen sondern einen stetig ansteigenden Hintergrund.

Die LEED-Untersuchungen in Abb. 7.2 (b) und (c) zeigen entsprechend der Wachstumsbedingungen einen diffusen Hintergrund mit schwachen Reflexen einer komplexen Oberflächenstruktur sowie scharfe $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe (rotes Quadrat). Die Hintergrundintensität in (c) ist verglichen mit den BaTiO₃-Filmen auf Pt(001) viel geringer. Eine quantitative Auswertung der Beugungsbilder bzw. der LEED-I(V)-Messungen der mit Sauerstoff hergestellten SrTiO₃-Filme ergibt eine Gitterkonstante von $a = 3.92 \pm 0.02$ Å und einen Lagenabstand von $a = 1.975 \pm 0.013$ Å. Dies wird im Abschnitt 9.4.2 ausführlich diskutiert.

7.2 SrTiO₃-Filme auf Pd(001)

Man erkennt deutlich, dass die Spannungskurve in Abb. 7.3 (a) für SrTiO₃/Pd(001) zwei unterschiedliche Bereiche zeigt. Während des Wachstums der ersten Monolage werden Zugspannungen beobachtet, die anschließend in kompressive Spannungen übergehen. Für die Filmdicke von 5 Einheitszellen SrTiO₃ zeigt sich eine Spannungsänderung von -2.7 N/m. Die Gesamtfilmspannung beträgt -1.4 GPa und be-

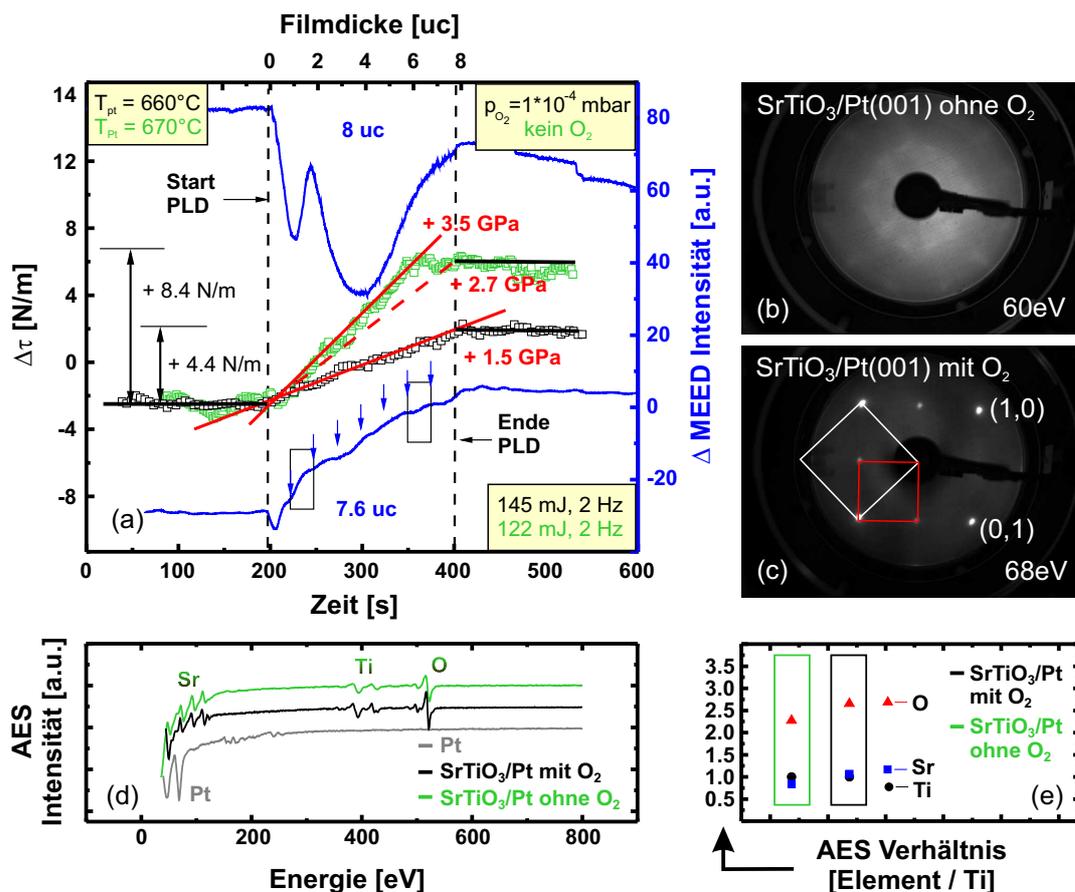


Abbildung 7.2: SrTiO₃-Filme mit einer Dicke von ≈ 8 Einheitszellen auf Pt(001) bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck während des Wachstums. (a) Spannungsmessungen und blau dargestellte MEED-Intensitäten: die untere gehört zur schwarzen Spannungskurve (1×10^{-4} mbar O₂), die obere zur grünen (kein O₂). LEED-Beugungsbilder (b) des ohne zusätzlichen Sauerstoff und (c) des mit Sauerstoff hergestellten SrTiO₃-Films. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1)-Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der c(2×2)-Überstruktur. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum der SrTiO₃-Filme. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben. Die aus den AES-Spektren entnommenen Signal-Intensitäten der Elemente Ti, Sr und O wurden auf die Ti-Intensität normiert und sind in (e) dargestellt. Jede rechteckige Box bezieht sich auf einen Film. Die Farben stimmen mit denen der Spannungsmesskurven in (a) und den AES-Spektren in (d) überein.

rechnet sich aus der Steigung zwischen Gesamtspannungsänderung und gesamter Filmdicke. Die Steigung der Spannungskurve zwischen 1–5 uc ist größer und ergibt eine lokale Filmspannung von -2.0 GPa.

Die Schichtdickenbestimmung wurde *in situ* mit Hilfe von MEED vorgenommen und zeigt nach einem anfänglichen Abfall sehr deutliche und konstante Oszillationen (Pfeile), die auf ein Lagenwachstum hindeuten. Aus der Periodizität wurde die entsprechende Filmdicke von 5 uc bestimmt. Dies stimmt mit den unabhängigen Wachs-

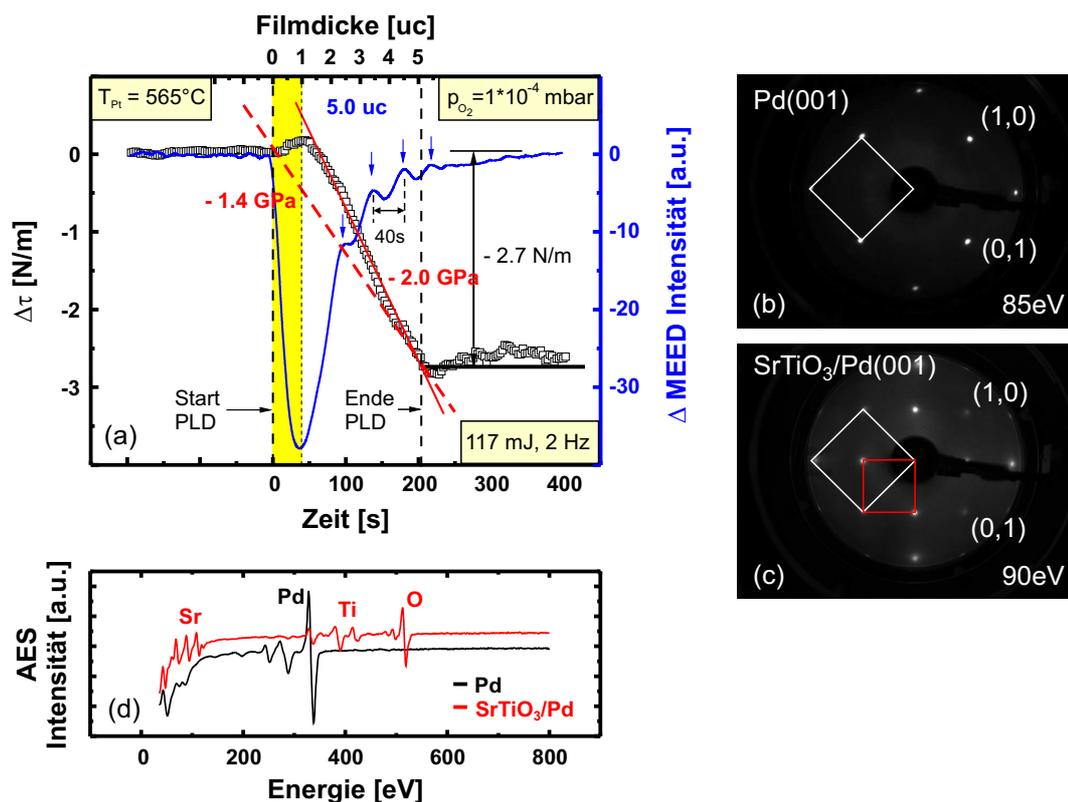


Abbildung 7.3: SrTiO_3 -Film mit einer Dicke von 5 Einheitszellen auf Pd(001). (a) Spannungsmessung und MEED-Intensität (blaue Kurve). LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen Pd(001)-Substratoberfläche und (c) des SrTiO_3 -Films. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1) -Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des SrTiO_3 -Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

tumsratenbestimmungen mit Hilfe des Schwingquarzes überein.

Sowohl unsere Spannungsmessungen als auch die MEED-Intensität, die die Rauigkeit der Filmoberfläche widerspiegelt, zeigen ein nicht monotonen Verhalten des SrTiO_3 -Films. Der Grenzflächenbereich (gelb hervorgehoben) bis zu einer Dicke von einer Einheitszelle unterscheidet sich von dem darauffolgenden Film.

In Abbildung 7.3 (b) und (c) sind LEED-Beugungsmessungen des sauberen Pd(001)-Substrats und von der SrTiO_3 -Oberfläche nach dem Filmwachstum dargestellt. Qualitativ sind die scharfen Beugungsmaxima und die geringe Hintergrundintensität ein Indiz für eine sehr gut geordnete SrTiO_3 -Oberfläche. Der Film erzeugt zusätzliche Reflexe an den $c(2 \times 2)$ -Positionen des Substrats (rotes Quadrat). Dies deutet auf eine um 45° gedrehte primitive Einheitszelle hin, wie sie bereits bei den BaTiO_3 -Filmen auf Pd(001) beobachtet wurde. Eine quantitative Auswertung der LEED-Beugungsmessungen hinsichtlich der lateralen Atomreihen- und Lagenabstände, erfolgt in Kapitel 9.4.2.

Geht man von einem pseudomorph gedehnten SrTiO₃-Film aus, wie die c(2×2)-Überstruktur nahe legt, beträgt die Fehlpassung $\eta = -0.4\%$. Unter Verwendung der linearen Elastizitätstheorie (Gleichung (2.17)) und den elastischen Volumenkonstanten für SrTiO₃ erwarten wir somit eine resultierende Filmspannung von -1.4 GPa. Diese Annahme liefert eine sehr gute Übereinstimmung zu der gemessenen Gesamtfilmspannung.

7.3 SrTiO₃-Filme auf Fe(001)

Die Spannungsmesskurve in Abb. 7.4 zeigt für SrTiO₃/Fe(001) positive Zugspannungen. Es wird für einen 4 uc dicken SrTiO₃-Film, der bei 420 °C ohne zusätzlichen Sauerstoff hergestellt wurde, eine Spannungsänderung von $+4.4$ N/m beobachtet. Dabei setzt die Spannungsänderung erst nach ca. einer Einheitszelle abgeschiedenen Materials ein und steigt danach linear bis zum Ende des Auftragsprozesses an. Die durch die rote Gerade angedeutete Steigung der Kurve liefert eine Filmspannung von $+3.8$ GPa. Über die gesamte Filmdicke gemittelt ergeben sich $+2.8$ GPa.

Während der Wachstumsphase des Films sind keine Oszillationen der MEED-Intensität zu beobachten und auch das LEED-Beugungsbild in (c) zeigt nach Beendigung des Filmwachstums keine Beugungsreflexe, die auf einen langreichweitig geordneten Film schließen lassen würden.

Dies schreibe ich der tieferen Wachstumstemperatur zu. Diese liegt, verglichen mit den Wachstumsbedingungen der SrTiO₃-Filme auf Pt und Pd, die eine epitaktische Ordnung im Film induzieren, hier 200 K niedriger. Außerdem wurde der Sauerstoffhintergrunddruck nicht erhöht. Ausschlaggebend für dieses Vorgehen war die Oxidationsfreudigkeit des Eisensubstratkristalls und die Beobachtung, dass sich bei zu hohen Temperaturen eine starke Grundverbiegung des Kristalls eingestellt hat, die eine sinnvolle Spannungsmessung unmöglich macht.

Für BaTiO₃-Filme wurde bereits in früheren Arbeiten gezeigt, dass diese 45° rotiert auf der Fe(001)-Oberfläche wachsen, indem sich jedes Sauerstoffatom der Oxidgitterstruktur über einem Eisenatom anordnet [126].

Unter der Annahme, dass sich SrTiO₃ unter geeigneten Wachstumsbedingungen ähnlich wie BaTiO₃ verhält, würde im Fall von pseudomorpher Epitaxie das SrTiO₃-Gitter gedehnt auf dem Fe(001)-Substrat wachsen und positive Zugspannungen zeigen. Basierend auf dem SrTiO₃-Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 2.76 Å und der Gitterkonstante des kubisch raumzentrierten Eisens ergibt sich eine Gitterfehlpassung von $\eta = +4.0\%$ und Filmspannungen von $+14.1$ GPa. Der Vergleich zeigt, dass dieser Wert experimentell nicht beobachtet wird, auch wenn Zugspannungen im aufgetragenen SrTiO₃-Film auftreten. Diese fallen um einen Faktor 4 geringer aus, als die berechneten. Der Grenzbereich zwischen Fe und SrTiO₃, der bis zu einer Schichtdicke von einer Einheitszelle keine Spannungsänderungen zeigt, spielt hier sicherlich eine Rolle. Diese Aspekte, wie auch die gewählten Wachstumsparameter, werden in Kapitel 9.4.5 diskutiert.

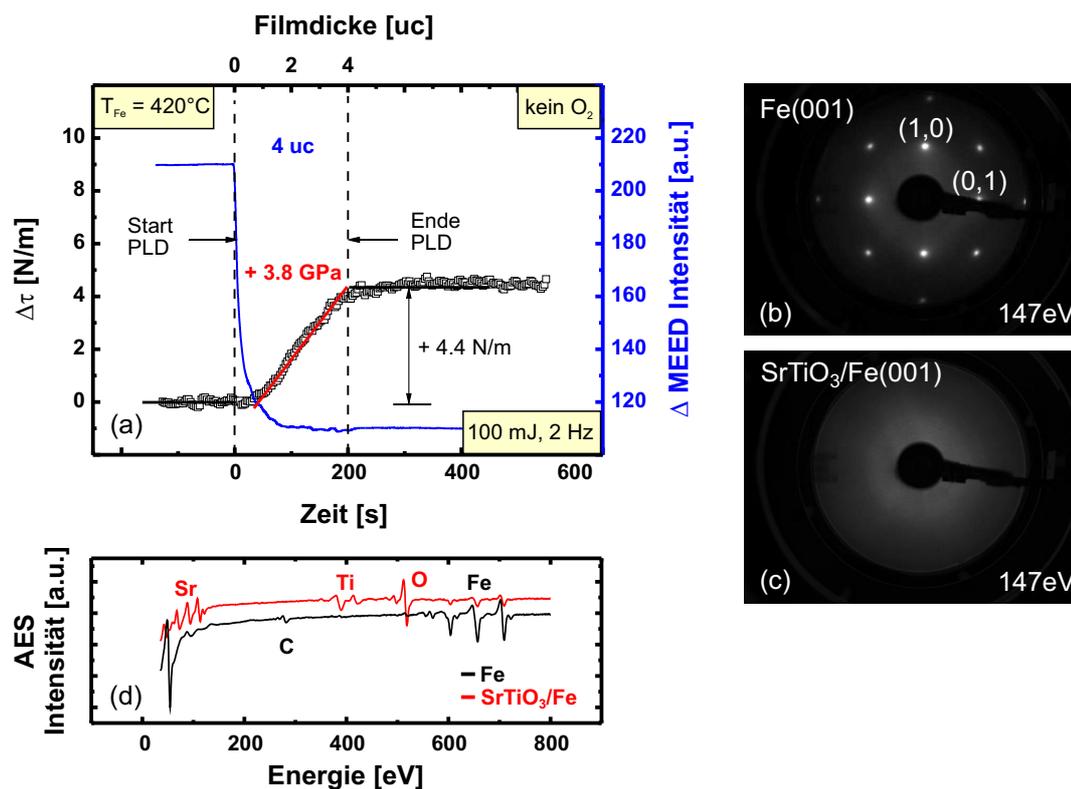


Abbildung 7.4: (a) Spannungsmessungen während des Auftragens von SrTiO_3 auf $\text{Fe}(001)$. LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen $\text{Fe}(001)$ -Substratoberfläche und (c) nach dem Abscheiden des SrTiO_3 -Films. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des SrTiO_3 -Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

7.4 SrTiO_3 -Filme auf $\text{Pt}(111)$

Abbildung 7.5 (a) zeigt das Spannungsverhalten von $\text{SrTiO}_3/\text{Pt}(111)$, sowie die während des Wachstums gemessene MEED-Intensität. Analog zu $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(111)$ wird ein Wechsel von anfänglich kompressiven Spannungen zu Zugspannungen beobachtet. Während bei $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(111)$ sich ein weiterer Wechsel zurück zu kompressiven Spannungen anschließt, erfolgt hier bei einer Filmdicke von 3.5 uc lediglich eine Änderung der Steigung. Die im SrTiO_3 -Film vorherrschenden Zugspannungen vergrößern sich bis zum Ende des Wachstumsprozesses weiter. Beim BaTiO_3 stellte sich anschließend ein annähernd spannungsfreier Zustand ein. Hier wird ein konstanter Spannungswert von +4.2 N/m mit dem Ende des PLD-Prozesses beobachtet.

Vor und nach dem Filmwachstum wurden Oberflächenuntersuchungen mit Hilfe von LEED vorgenommen. Die Abbildungen 7.5 (b) und (c) zeigen entsprechend den sauberen $\text{Pt}(111)$ -Kristall sowie den hergestellten SrTiO_3 -Film. Das LEED-Beugungsbild des Films zeigt eine ringförmige Intensitätsverteilung, die geordnete aber strukturelle „Rotationsdomänen“ vermuten lässt. Dabei entspricht der Durchmesser des Rings dem

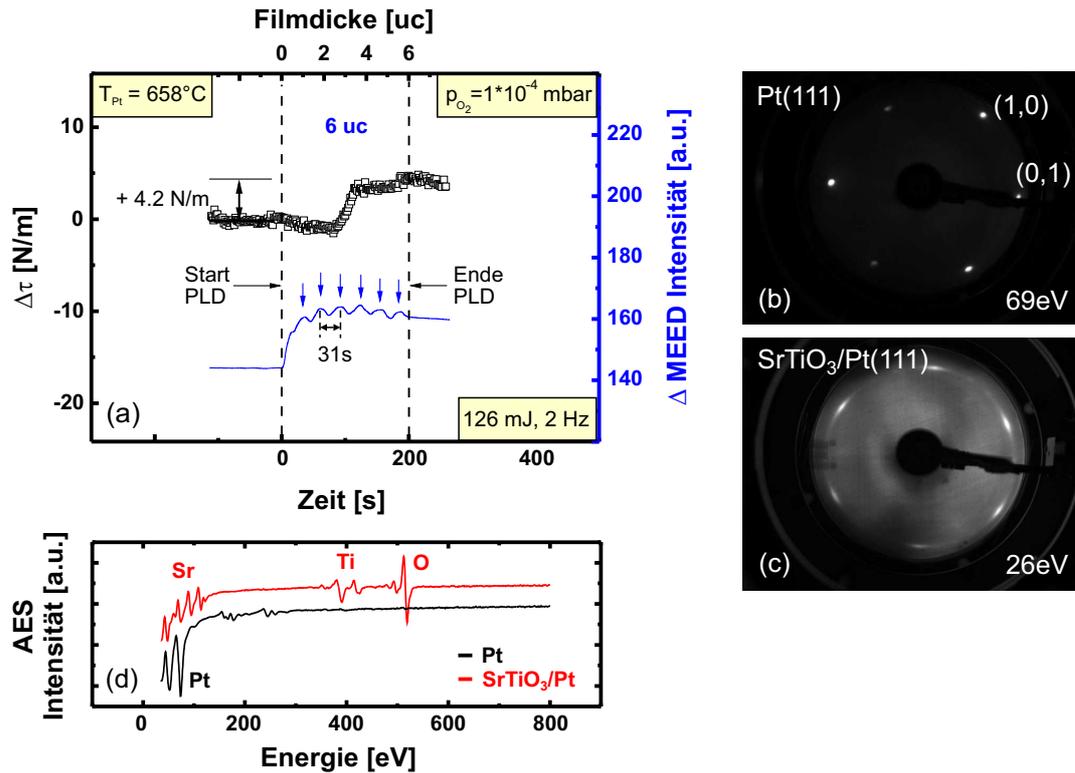


Abbildung 7.5: SrTiO₃-Film mit einer Dicke von 6 Einheitszellen auf Pt(111). (a) Spannungsmessung und MEED Intensität (blaue Kurve). LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen Pt(111)-Substratoberfläche und (c) zeigt, eine Ringstruktur mit Intensitätsmaxima, die im Bezug zum Substrat um 30° rotiert sind. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des SrTiO₃-Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

[100]-Gitterabstand von SrTiO₃ ($3.89 \pm 0.03 \text{ \AA}$). Über ein epitaktisches Wachstum aber ohne bevorzugte Orientierung bezüglich der Oberflächenebene wurde von Hwang [134] für BaTiO₃/Pt(111) berichtet, was die Vermutung nahe legt, dass SrTiO₃ ein ähnliches Verhalten zeigt. Auch das Vorhandensein der MEED-Oszillationen während des SrTiO₃-Wachstums spricht für ein epitaktisches Lagenwachstum.

Um weitere Informationen zu erhalten, wurde ein zweites Experiment durchgeführt, bei dem das Filmwachstum nach 170 Laserpulsen oder 85 s direkt am ersten Knick der Spannungskurve beendet wurde. Die LEED-Aufnahmen zeigen nun keinerlei Reflexe und deuten darauf hin, dass in dieser Phase des Wachstums keine langreichweitige Ordnung im Film vorliegt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 9.4.4 diskutiert.

7.5 SrTiO₃-Filme auf Pd(111)

Die Spannungsmesskurven in Abb. 7.6 (a) stellen die auftretenden Spannungsänderungen in Abhängigkeit von verschiedenen Wachstumsparametern dar. Dabei wurden

Temperatur sowie Sauerstoffpartialdruck variiert, alle anderen Parameter wie Anzahl der Laserpulse, Pulsenergie und Pulsfrequenz weitestgehend konstant gehalten. Die Beugungsbilder in (b) und (c) zeigen entsprechend die geordnete saubere Pd(111)-Substratoberfläche sowie einen ungeordneten SrTiO₃-Film, wie er nach Beendigung des PLD-Auftragungsprozesses unter allen hier aufgeführten Wachstumsbedingungen auf dem Pd(111)-Substrat beobachtet wurde.

Die grüne Kurve zeigt das Verhalten bei Zimmertemperatur und ohne zusätzlichen Sauerstoff. Man kann deutlich 2 Bereiche erkennen, in denen sich ein unterschiedliches Spannungsverhalten zeigt. Von 0 bis 3 Einheitszellen treten kompressive Spannungsänderungen von -4.0 N/m auf, die anschließend relaxieren und von -4.0 N/m auf -2.5 N/m zurückfallen.

Ein ebenso bei Zimmertemperatur aber unter 1×10^{-4} mbar Sauerstoffpartialdruck aufgetragener SrTiO₃-Film zeigt eine ähnliche Spannungsänderung von -2.2 N/m (blaue Kurve), die sich allerdings aus einem nicht linearen kompressiven Teilabschnitt zwischen 0 und 3 Einheitszellen und einem anschließend konstant verlaufenden Spannungsverhalten zusammensetzt.

Bei 527°C zeigt der aufgetragene Film (rote Kurve) anfänglich Zugspannungen von $+1\text{ N/m}$ bis zu einer Filmdicke von ca. 1 uc und darauf folgend einen sehr stark kompressiven Verlauf, der mit dem Ende der Laserabscheidung bei -14 N/m endet.

Abschließend wurden die Wachstumsparameter 577°C und 1×10^{-4} mbar Sauerstoff gewählt, die auf den Substraten Pt(001) und Pd(001) zu einem epitaktisch geordneten Film geführt haben. Die resultierenden Spannungsänderungen zeigt die hellblau dargestellte Kurve, die sich bis zu einer Filmdicke von 2 Einheitszellen annähernd konstant verhält und dann zu kompressiven Spannungen hin abknickt. Erst mit einer geringen Steigung in dem Bereich zwischen 2 und 3 Einheitszellen und dann stärker und linear anhaltend bis zum Ende des PLD-Prozesses. Anschließend stellt sich jedoch keine Relaxation der Spannungskurve auf einen konstanten Wert ein, wie man erwarten würde, sondern es zeigte sich ein weiterhin abfallender Kurvenverlauf, der sich erst 100 s nach Ende des Filmwachstums bei einem konstanten Wert von -6.5 N/m einpegelt.

Die Abbildungen 7.6 (d) und (e) zeigen AES-Analysen der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Filme. Dabei zeigt die Unterabbildung (d) beispielhaft die AES-Spektren des Pd(111)-Substratkristalls und des bei Zimmertemperatur und ohne zusätzlichen Sauerstoff deponierten SrTiO₃-Films. In (e) sind die aus den AES-Spektren bestimmten Signal-Intensitäten der Elemente Ti, Sr und O normiert auf die Ti-Intensität für alle vier Filme dargestellt. Jede rechteckige Box bezieht sich auf einen Film. Die Farben stimmen mit denen der Spannungsmesskurven aus (a) überein. Eine Übersicht über die AES-Verhältnisse aller hergestellten SrTiO₃-Filme liefert die Abb. 9.6 (c). Der Einfluss der Wachstumsparameter auf die beobachteten Filmspannungen wird in Kapitel 9.2 genauer diskutiert.

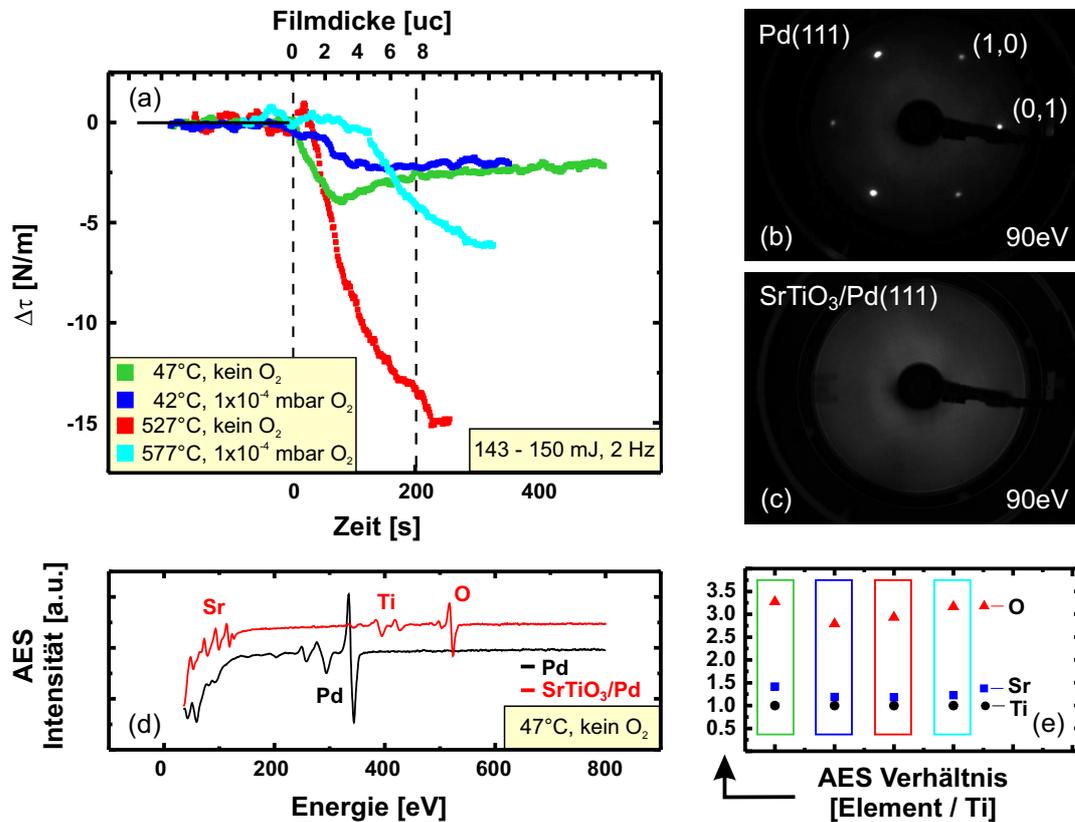


Abbildung 7.6: (a) Spannungsmessungen während des Wachstums von SrTiO₃ auf Pd(111) unter verschiedenen Wachstumsbedingungen. LEED-Beugungsbilder (b) der sauberen Pd(111)-Substratoberfläche und (c) nach dem Abscheiden des SrTiO₃-Films. Bei keiner der betrachteten Wachstumsbedingungen stellte sich eine langreichweitige Ordnung ein. (d) zeigt die AES-Spektren des Pd(111)-Substratkristalls und des bei Zimmertemperatur und ohne zusätzlichen Sauerstoff hergestellten SrTiO₃-Films. Die aus den AES-Spektren entnommenen Signal-Intensitäten der Elemente Ti, Sr und O wurden auf die Ti-Intensität normiert und sind in (e) dargestellt. Jede rechteckige Box bezieht sich auf einen Film. Die Farben stimmen mit denen der Spannungsmesskurven aus (a) überein.

8 Spannungen in BaTiO₃ – SrTiO₃ Multilagen

In der Literatur wird berichtet, dass SrTiO₃/BaTiO₃-Multilagen unter geeigneten Wachstumsbedingungen unterhalb einer Dicke von ≈ 5 nm auf atomarer Skala glatt, lagenweise und frei von Defekten wachsen [135, 136].

Aufbauend auf den bisherigen Beobachtungen der Kapitel 6 und 7 zeigt das folgende Kapitel Ergebnisse von Spannungsmessungen beim Wachstum von Mehrschichtsystemen wie BaTiO₃/SrTiO₃/Pt(001) und SrTiO₃/BaTiO₃/Pt(001) sowie bei der Herstellung eines BaTiO₃–SrTiO₃ Mischsystemes auf Pt(001). Dabei wurden die Wachstumsbedingungen für alle 5 Filme möglichst gleich eingestellt. Es wurden jeweils 400 Laserpulse mit einer Frequenz von 2 Hz und einer Pulsenergie zwischen 120–126 mJ auf das Verdampfungsgut gefeuert, die zu einem Filmwachstum bei einer Substrattemperatur von 660–680 °C in einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar geführt haben. Die aufgetragenen Schichtdicken betragen entsprechend 7 BaTiO₃- ($\hat{=}$ 2.8 nm) bzw. 5 SrTiO₃-Einheitszellen ($\hat{=}$ 2 nm).

8.1 Spannungen im Multilagensystem BaTiO₃/SrTiO₃/Pt(001)

Wie auch in Abschnitt 7.1 wurde SrTiO₃ bei hohen Temperaturen (hier 670 °C) und mit einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar auf das quasihexagonal rekonstruierte Pt(001)-Substrat aufgetragen. Die Schichtdicke wurde anhand der Schwingquarz basierten Kalibrierkurve (Abb. 4.4 (b)) zu 5 uc bestimmt, da keine MEED-Oszillationen beobachtet wurden. Die Spannungsmessung in Abb. 8.1 (a) zeigt deutliche Zugspannungen. Die beobachteten Änderungen von +3.0 N/m ergeben in Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten Ergebnissen aus Abschnitt 7.1 eine mittlere Filmspannung von +1.5 GPa. Nach dem Wachstum des Films zeigen sich im LEED-Beugungsbild wieder deutliche $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe (rotes Quadrat), die auf einen (001)-orientierten SrTiO₃-Film hinweisen (siehe Abb. 9.3). Anhand der AES-Spektren kann man im Vergleich zwischen dem Pt-Substrat und dem Film die charakteristischen Sr-, Ti- und O-Signale identifizieren.

Unmittelbar nachdem der SrTiO₃-Film mit LEED, LEED-I(V) und AES untersucht wurde, erfolgten die Vorbereitungen für das anschließende BaTiO₃-Filmwachstum. Dazu wurde der Biegekristall erneut in die Spannungsmessposition gebracht und im Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar auf 600–700 °C geheizt. Sobald sich die Temperatur und die Temperaturdrift stabilisiert hatten, wurde der BaTiO₃ Film

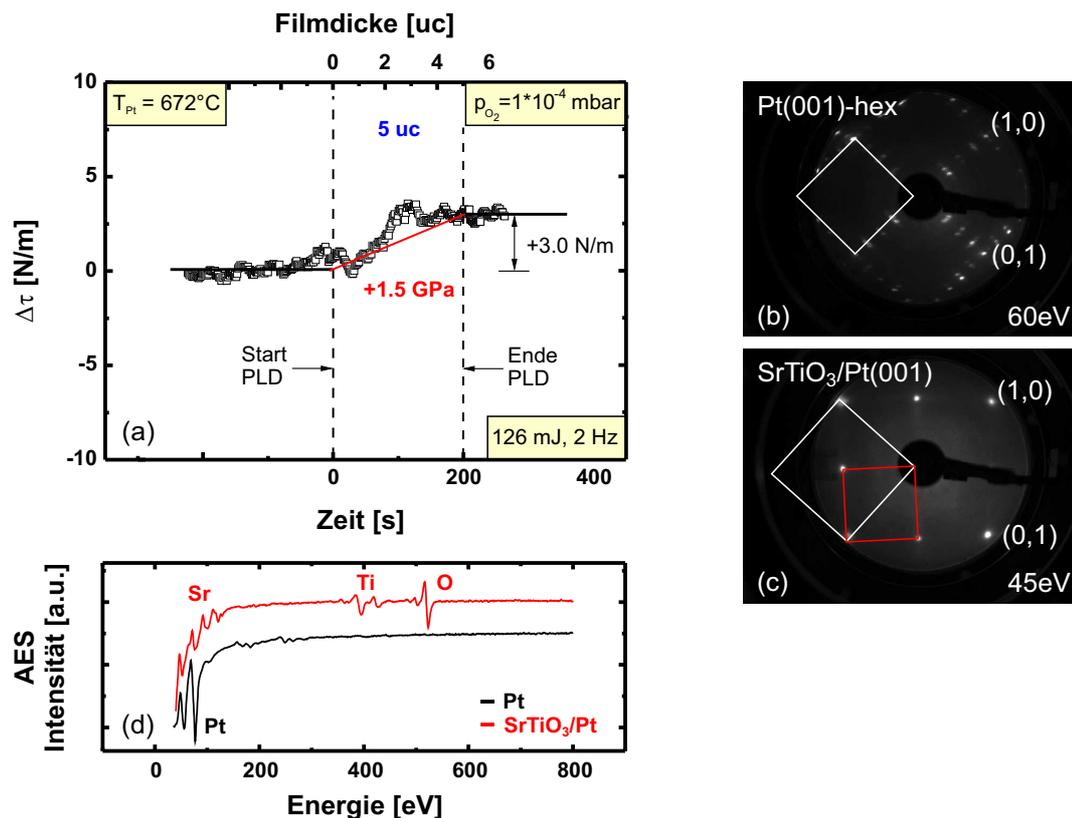


Abbildung 8.1: (a) Spannungsmessung beim Wachstum eines SrTiO_3 -Films auf $\text{Pt}(001)$ -hex. (b), (c) LEED Bilder vor und nach dem Filmwachstum zeigen die rekonstruierte $\text{Pt}(001)$ -Oberfläche sowie ein Beugungsbild, das auf pseudomorphes Wachstum hindeutet. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1) -Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des SrTiO_3 -Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

mit Laserdeposition aufgebracht. Die dabei auftretenden Spannungsänderungen sowie die MEED Intensität wurden aufgezeichnet. Abbildung 8.2 (a) zeigt die Ergebnisse. Es werden keine periodischen Schwankungen der MEED-Intensität beobachtet. Daher bestimme ich die Schichtdicke hier aus der Schwingquarzmessung zu 7.5 Einheitszellen. Die Spannungskurve zeigt nach anfänglichen Zugspannungen bis zu einer Filmdicke von einer Einheitszelle ein kompressives Verhalten in dicken Filmen, das bis zum Ende des Auftragsprozesses anhält. Dabei kommt es zu einer Gesamtspannungsänderung von -11.0 N/m . Dies führt zu einer mittleren Filmspannung von -3.7 GPa (schwarze Gerade in Abb. 8.2 (a)). Die lokale Steigung der Spannungskurve ab der zweiten Einheitszelle ist größer und entspricht einer Filmspannung von -4.9 GPa .

Diese Beobachtungen für die höhere Schichtdicke stehen qualitativ in Übereinstimmung mit dem erwarteten Verhalten. Aufgrund der größeren Gitterkonstante von BaTiO_3 im Vergleich zu SrTiO_3 erscheint ein kompressives Spannungsverhalten plau-

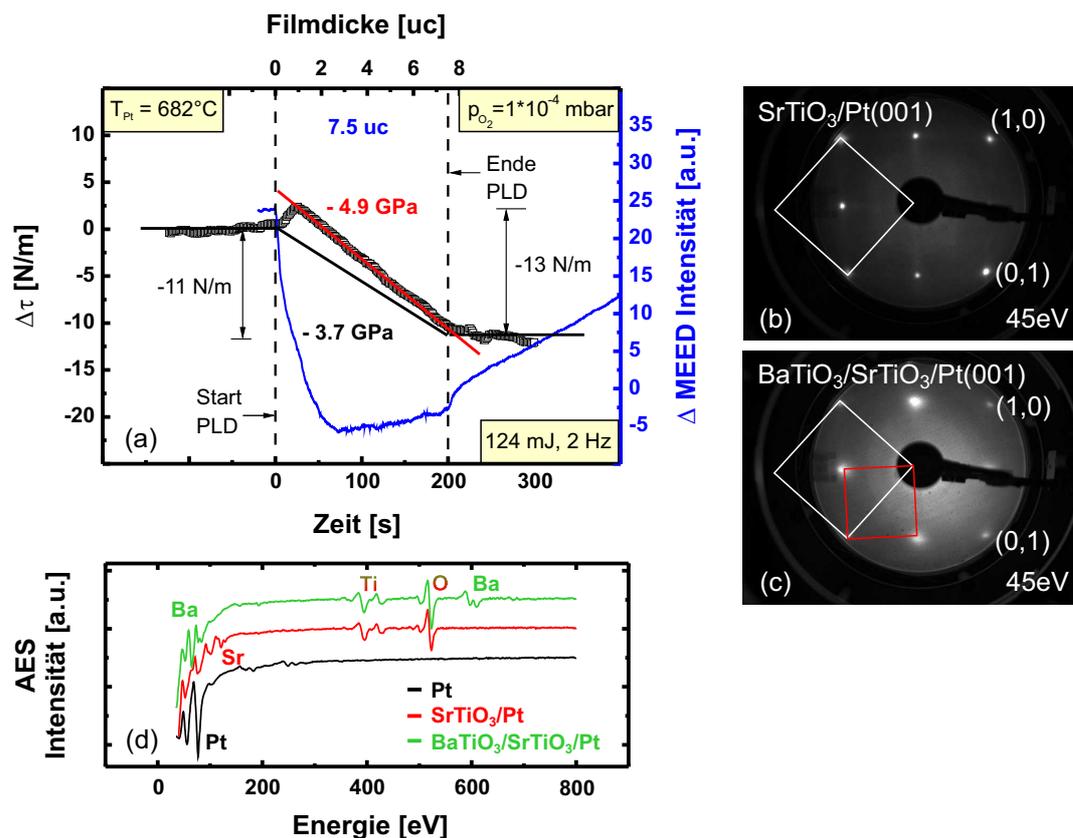


Abbildung 8.2: (a) Spannungsmessung beim Wachstum eines BaTiO₃-Films auf einen zuvor mit PLD hergestellten SrTiO₃-Film auf Pt(001). (b), (c) LEED Bilder vor und nach dem Filmwachstum zeigen eine geordnete SrTiO₃-Oberfläche sowie einen pseudomorphen BaTiO₃-Film. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1)-Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der c(2×2)-Überstruktur. (d) zeigt die AES-Spektren des Pt-Substrats, nach dem Wachstum des SrTiO₃-Films sowie nach dem Wachstum des BaTiO₃-Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

sibel. Die Gitterfehlpassung zwischen den beiden Filmmaterialien beträgt $\eta = -2.7\%$. Dieser Wert reduziert sich auf $\eta = -2.3\%$ im Fall von pseudomorph gedehntem SrTiO₃ auf dem Pt-Substrat. Wir gehen von dieser Situation aufgrund der vorangegangenen Spannungsmessungen für SrTiO₃/Pt(001) aus. Somit folgt eine aus der Fehlpassung errechnete Filmspannung von $\tau_F = -4.0$ GPa, in guter Übereinstimmung mit der gemessenen mittleren Filmspannung von -3.7 GPa.

Die AES-Spektren in Abb. 8.2 (d) identifizieren das saubere Platinsubstrat (schwarz), den darauf gewachsenen SrTiO₃-Film (rot) und schließlich den BaTiO₃-Film (grün).

Die LEED-Beugungsbilder in (b) und (c) zeigen scharfe c(2×2)-Reflexe (rotes Quadrat), die auf eine gute lateral langreichweitige Ordnung der beiden Filme deuten. Die quantitative Analyse der Ergebnisse, die ausführlich in Abb. 9.4 diskutiert wird, unterstützt im Fall von SrTiO₃ die Annahme eines pseudomorph gedehnten Films vollständig.

8.2 Spannungen im Multilagensystem $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(001)$

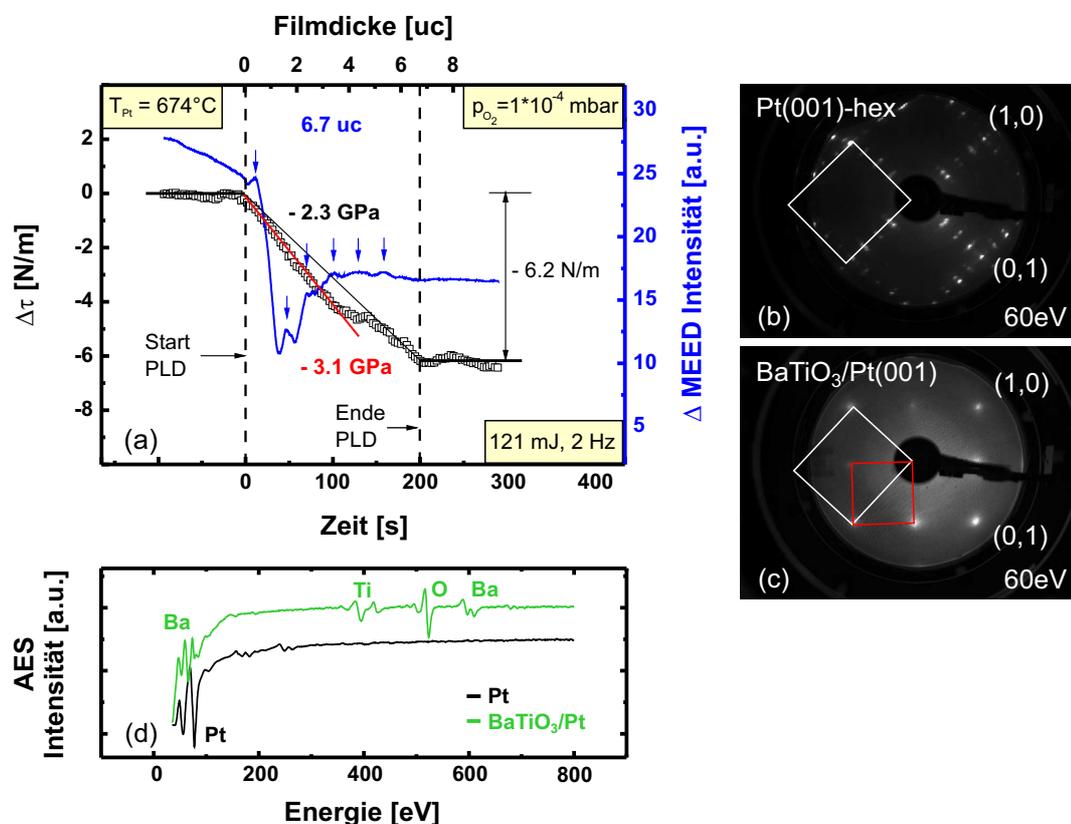


Abbildung 8.3: (a) Spannungsmessung beim Wachstum eines BaTiO_3 -Films auf $\text{Pt}(001)$ -hex. (b), (c) LEED Bilder vor und nach dem Filmwachstum zeigen die rekonstruierte $\text{Pt}(001)$ -Oberfläche sowie einen pseudomorphen BaTiO_3 -Film. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1) -Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des BaTiO_3 -Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Entsprechend der Messungen aus Abschnitt 8.1 wird nun in einem weiteren Experiment die Abfolge der BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Filme getauscht. Es wurde zuerst der BaTiO_3 -Film hergestellt und anschließend SrTiO_3 auf BaTiO_3 aufgebracht. Die Spannungsänderungen und Änderungen der MEED-Intensität sind in Abb. 8.3 (a) und Abb. 8.4 (a), die LEED-Beugungsbilder des Substrates in (b) und die der BaTiO_3 - bzw. SrTiO_3 -Filme in (c), sowie die entsprechenden AES-Spektren in den Unterabbildungen (d) dargestellt.

$\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(001)$ zeigt wie in Abschnitt 6.1 ein kompressives Spannungsverhalten, jedoch zeigt der BaTiO_3 -Film anfänglich eine Filmspannung von -3.1 GPa, die in einer Gesamtfilmspannung von -2.3 GPa endet. Die anschließend unter gleichen Bedin-

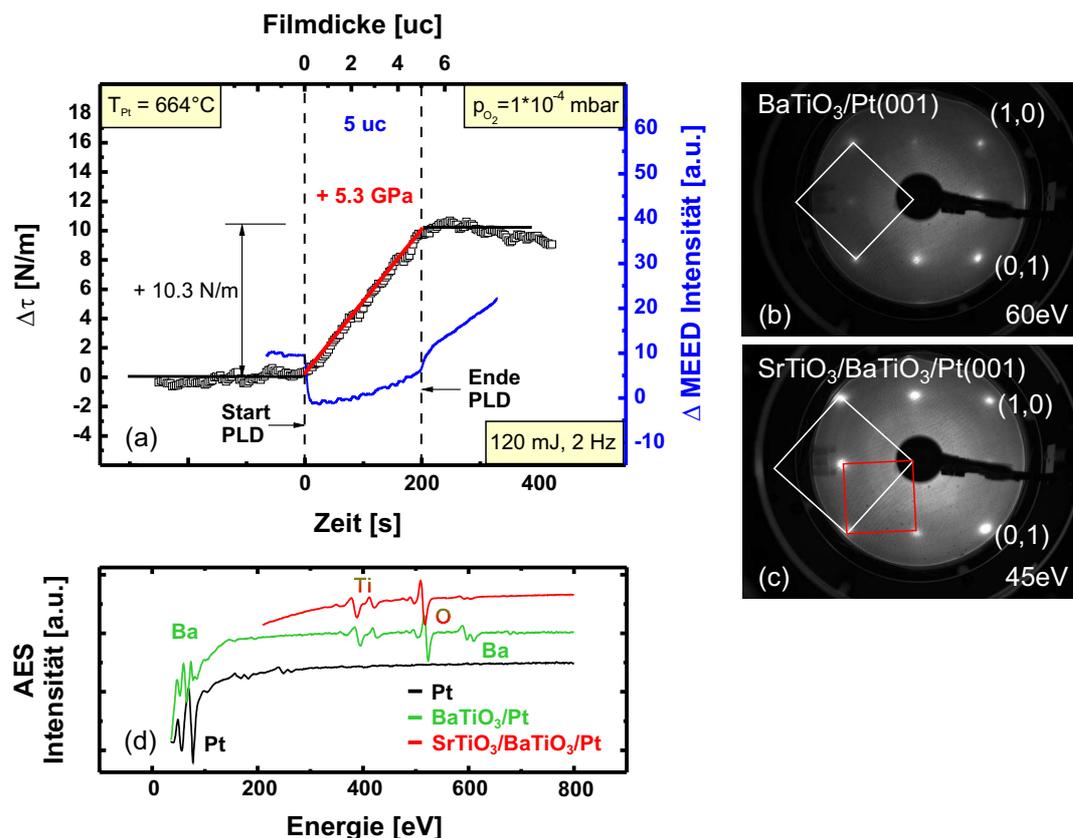


Abbildung 8.4: (a) Spannungsmessung beim Wachstum eines SrTiO_3 -Films auf einen zuvor mit PLD hergestellten BaTiO_3 -Film auf $\text{Pt}(001)$. (b), (c) LEED Bilder vor und nach dem Filmwachstum zeigen eine geordnete BaTiO_3 -Oberfläche sowie einen pseudomorphen SrTiO_3 -Film. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1) -Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (d) zeigt die AES-Spektren des sauberen Pt -Substrats, nach dem Wachstum des BaTiO_3 -Films sowie nach dem Wachstum des SrTiO_3 -Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

gungen aufgedampften 5 μm SrTiO_3 zeigen eine monoton steigende Spannungskurve, die sich mit dem Ende des PLD-Prozesses auf einen Wert von +10.3 N/m einstellt. Es ergibt sich eine konstante Filmspannung von +5.3 GPa für den gesamten Film.

Das LEED-Beugungsbild lässt für die beide hergestellten Filme $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(001)$ und $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(001)$ anhand der scharfen Reflexe auf eine gute epitaktische Ordnung schließen. Die AES-Spektren in Abb. 8.3 (d) und Abb. 8.4 (d) zeigen die erwarteten Signale dieses Multilagensystems. Nach dem Aufdampfen des SrTiO_3 -Films (rotes Kurve) ist das Ba-Signal kaum noch sichtbar. Dies schließt eine Durchmischung der oxidischen Materialien aus. Eine ausführliche Diskussion der gemessenen Spannungen in Verbindung mit dem Dehnungszustand des Multilagensystems erfolgt in Kapitel 9.4.3.

8.3 Spannungen im $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ Mischsystem auf $\text{Pt}(001)$

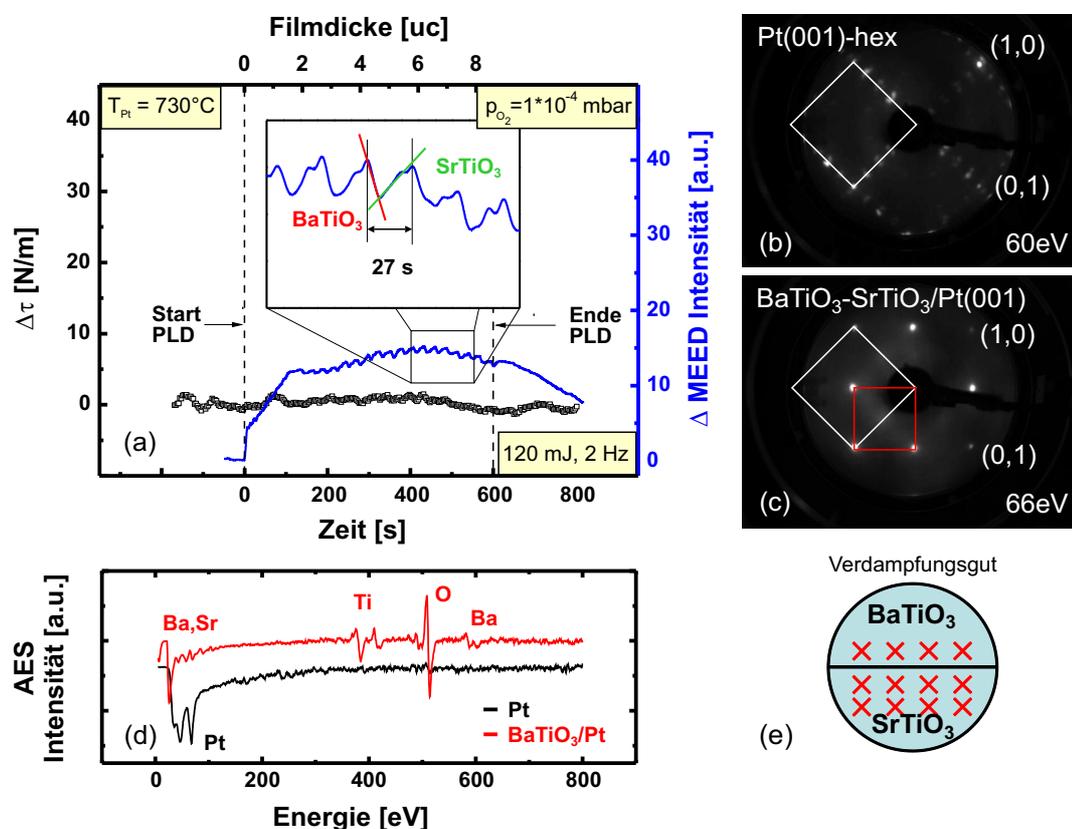


Abbildung 8.5: (a) MEED- und Spannungsmessungen beim Wachstum eines $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ Mischsystems. Ein rechteckiger Ausschnitt des MEED-Signals ist vergrößert dargestellt. Es zeigen sich deutliche Oszillationen der Intensität. (b), (c) LEED Bilder vor und nach dem Filmwachstum zeigen die rekonstruierte $\text{Pt}(001)$ -Oberfläche sowie ein $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ -Filmwachstum mit langreichweitiger Ordnung. Das weiße Quadrat zeigt die (1×1) -Einheitszelle des sauberen Substrats, das rote die der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. (d) AES-Spektren vor und nach dem Wachstum des Films. Die Spektren sind für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben. (e) zeigt schematisch das verwendete zweigeteilte $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ -Verdampfungsgut, wobei die roten Kreuze die Positionen der auftreffenden Laserpulse andeuten.

Zur Herstellung des $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ -Films habe ich ein scheibenförmiges Verdampfungsgut verwendet, dessen obere Hälfte aus BaTiO_3 und dessen untere Hälfte aus SrTiO_3 besteht. Abbildung 8.5 (e) zeigt eine Skizze dieser Probe. Mit dem computergesteuerten Laserspiegel wurde der Laserstrahl über die Probe gerastert. Dabei wurden 8 Pulse auf BaTiO_3 gelenkt, dann 16 Pulse auf SrTiO_3 , wieder 8 auf BaTiO_3 usw. bis die Gesamtpulszahl erreicht war. Die Kreuze in Abb. 8.5 (e) zeigen wie das

Verdampfungsgut von rechts nach links zeilenweise abgerastert wurde.

Die dabei auftretenden Spannungsänderungen und die MEED-Intensitätsänderungen sind in der Unterabbildung (a) dargestellt. Die schwarze Spannungskurve zeigt einen nahezu konstanten Verlauf während des PLD-Vorgangs. Die MEED-Intensität zeigt periodische Schwankungen. Diese sind im Bereich zwischen 300 s und 550 s am deutlichsten zu beobachten. Extrapoliert man diese zurück zum Anfang des PLD-Auftragungsprozesses, so können sie eindeutig der Ablation von BaTiO_3 und SrTiO_3 zugeordnet werden. Die MEED-Intensität steigt während der Laserdeposition von SrTiO_3 , sie sinkt bei der Deposition von BaTiO_3 . Die Schwingquarzkalibrierung zeigt, dass 8 Laserpulse auf BaTiO_3 zu einer Bedeckung von 0.6 \AA führen, 16 Pulse auf SrTiO_3 zu einer Bedeckung von 0.8 \AA . Umgerechnet in Einheitszellen der oxidischen Filmmaterialien entspricht das ca. $3/20$ für BaTiO_3 und ca. $4/20$ für SrTiO_3 . Eine Sequenz von BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Pulsen führt demnach zu einer Obeflächenbedeckung von $\approx 0.3 \text{ uc}$, unter der Annahme von Lagenwachstum.

Das AES-Spektrum in Abb. 8.5 (d) zeigt nach dem Auftragen des Films aus zwei Materialien entsprechend Signale von BaTiO_3 und SrTiO_3 . Die scharfen Beugungsreflexe im LEED-Bild in Unterabbildung (c) deuten trotz der Vermischung von BaTiO_3 und SrTiO_3 auf einen sehr gut langreichweitig geordneten Film mit einer Gitterkonstante in der Oberflächenebene von $3.87 \pm 0.03 \text{ \AA}$ hin. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 9.4.3 diskutiert.

9 Diskussion

Das folgende Kapitel widmet sich der Diskussion der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse. Zuerst gehe ich auf die Epitaxie von Co auf Pt(001) ein. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen vorbereitender Spannungsmessungen durchgeführt. Alle weiteren Abschnitte des Kapitels beschäftigen sich mit der Herstellung und den Eigenschaften von BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen. Es wird der Einfluss der Wachstumsparameter auf die Filmspannung und der Einfluss der Temperatur auf die Gitterfehlpassung diskutiert. Besonderes Augenmerk liegt auf der Darstellung des Zusammenhangs zwischen Dehnung und Spannung innerhalb der untersuchten Filme. Es erfolgt weiterhin eine qualitative Auswertung der stöchiometrischen Zusammensetzung der mit gepulster Laserdeposition hergestellten BaTiO₃- und SrTiO₃-Schichten. Abschließend ordne ich unserer Spannungsmessungen in Hinblick auf laufende Phononenspektroskopieuntersuchungen an BaTiO₃-Atomlagen ein.

9.1 Kobalt Atomlagen auf Pt(001)

Das Volumenmaterial Kobalt zeigt bei Zimmertemperatur eine hexagonal dicht gepackte (hcp) Gitterstruktur mit $a = 2.51 \text{ \AA}$ und $c = 4.06 \text{ \AA}$, die bei einer Temperatur von $422 \text{ }^\circ\text{C}$ in eine kubische fcc-Phase mit $a \approx 3.56 \text{ \AA}$ übergeht [137]¹. Unter bestimmten Bedingungen, wie beispielsweise substratvermittelter Epitaxie, konnte die fcc-Phase auch bereits bei Zimmertemperatur stabilisiert werden. Im Folgenden gehen wir aufgrund des verwendeten fcc-Pt(001)-Substrates von der kubisch-flächenzentrierten Modifikation des Kobalts aus, was sich auch in der Wahl der elastischen Konstanten für die quantitative Auswertung der Spannungsmessungen widerspiegelt.

Bei der Herstellung eines 3.8 Monolagen dünnen Co-Films auf Pt(001) wurden wie in Kapitel 5.2, Abb. 5.3 dargestellt, Zugspannungsänderungen von $\tau = +3.4 \text{ N/m}$ beobachtet. Die Spannungskurve kann in zwei Bereiche geteilt werden. Bis zu einer Schichtdicke von 1.2 ML erfolgt ein linearer Anstieg, aus dem eine Filmspannung von $\tau_F \approx 9 \text{ GPa}$ ermittelt wird. Diese ist um einen Faktor 2 kleiner als der berechnete Filmspannungswert $\tau_{F,calc} = 19 \text{ GPa}$, den man mit Hilfe der linearen Elastizitätstheorie bei einem biaxialen Modul $Y_{1-\nu} = 190 \text{ GPa}$ für Co_{fcc} [38] und einer Gitterfehlpassung von $\eta = +10 \%$ erwarten würde. Da selbst Gitterfehlpassungen dieser Größenordnung pseudomorphes Wachstum nicht generell ausschließen, wie das Beispiel Fe/W zeigt (Fehlpassung $\eta = 10 \%$) [32, 140], ziehe ich zwei mögliche Szenarien zur Erklärung dieses Verhaltens in Betracht.

¹Die Übergangstemperatur wurde auch mit $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [138] und $520 \text{ }^\circ\text{C}$ [139] im Landolt Börnstein angegeben.

Einerseits ist davon auszugehen, dass die Linearität des Hookschen Gesetzes nicht mehr gegeben ist. Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, handelt es sich beim Hookschen Gesetz um eine Näherung für kleine Dehnungen ($\epsilon = 1\text{--}2\%$) aus der eine elastische Energiedichte $f_{\text{elastisch}}$ mit quadratischen Dehnungstermen folgt. Für größere Dehnungen kann die Linearität zwischen Spannung und Dehnung nicht mehr vorausgesetzt werden, und eine Berücksichtigung von Termen 3. Ordnung zur elastischen Energiedichte wird notwendig. Möglicherweise stößt sogar diese Erweiterung bei $\eta = 10\%$ bereits an ihre Grenzen. Qualitativ ist jedoch zu erwarten, dass die berechneten Filmspannungen geringer ausfallen, und es dementsprechend zu einer besseren Übereinstimmung mit den hier gemessenen Spannungswerten in der ersten Monolage kommt.

Die zweite Möglichkeit zur Erklärung beruht auf der Gitterfehlpassung. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Herstellung einer Legierungen zu veränderten Gitterkonstanten führt. Dies wurde beispielsweise bei Fe-Filmen auf $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ zum Ändern der Fehlpassung und somit zur Stabilisierung einer ferromagnetischen Phase ausgenutzt [141, 142]. Für unser System $\text{Co/Pt}(001)$ ist ebenfalls von einer Tendenz zur Legierungsbildung auszugehen. Oberflächenenergetische Betrachtungen [143] und vorangegangenen Arbeiten für $\text{Co/Pt}(001)$ und $\text{Co/Pt}(111)$ [114, 144] legen dieses Verhalten nahe. Da die genaue Zusammensetzung der Legierung nicht angegeben werden kann, gehe ich hypothetisch von einem 1:1-Verhältnis aus. Damit ergibt sich eine Gitterkonstante von $a_{\text{CoPt}} = 3.75 \text{ \AA}$ [145], die Fehlpassung zum Pt-Substrat reduziert sich entsprechend auf $\eta = +4.5\%$. Legt man für die weitere Auswertung die elastischen Konstanten des fcc-Co zugrunde, ergeben sich Filmspannungen von $\tau_{\text{calc}} = 8.5 \text{ GPa}$. Verwendet man die elastischen Konstanten einer CoPt-Legierung [146] beträgt der biaxiale Modul $(Y/1-\nu)_{\text{CoPt}} = 248 \text{ GPa}$ und die berechneten Filmspannungen $\tau_{\text{calc}} = 11.2 \text{ GPa}$. Welche der beiden Situationen für den hergestellten Co-Film zutreffender ist, kann aufgrund der unbekanntenen Zusammensetzung der Legierung nicht geklärt werden. In beiden Fällen ergeben sich allerdings signifikante Verringerungen der erwarteten Spannungen, die innerhalb der ersten Monolage zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Daten führen.

Betrachtet man den weiteren Verlauf der Spannungskurve von 1.2 bis 3.8 Monolagen weicht sie von ihrem linearen Verhalten ab. Dies deutet auf strukturelle Änderungen im Film hin. Spannungsrelaxationen, eine Änderung des Wachstumsverhaltens von pseudomorphen lagenweisen Filmwachstum zu Inselwachstum und eine damit verbundene größere Rauigkeit der Filmoberfläche oder der Verlust epitaktischer Ordnung könnten Ursache dafür sein. Es zeigen sich geringere Filmspannungen und sogar ein oszillierendes Verhalten. Die simultan gemessene MEED-Intensität zeigt hingegen sehr deutliche Oszillationen. Damit handelt es sich bei $\text{Co/Pt}(001)$ um ein seltenes und sehr interessantes Beispiel für Lagenwachstum ohne oder mit schlechter epitaktischer Ordnung. Die LEED-Beugungsmessungen aus Abb. 5.3 (d) und (e) die nach dem Wachstum von 3.8 ML Co bzw. am Ende des linearen Spannungsbereichs vorgenommen wurden, zeigen, dass die langreichweitige Ordnung im Film stark ab- oder die Rauigkeit zugenommen hat. Der Ursprung der diffusen Überstruktur konnte bisher nicht geklärt werden.

Es ist bemerkenswert, dass die MEED-Oszillationen mit den Spannungsozillationen eine feste Phasenbeziehung haben, obwohl aufgrund mangelnder langreichweitiger Ordnung das Bild zur Beschreibung von Filmspannungen beruhend auf epitaktischer Dehnung an dieser Stelle zusammenbricht. Bei maximaler MEED-Intensität (minimaler Rauigkeit der Filmoberfläche) werden lokal die größten Spannungen beobachtet. Anschließend fällt sowohl die Spannungskurve als auch die MEED-Intensität auf ein Minimum ab, bevor beide Messgrößen wieder ansteigen. Dieses Verhalten kann durchaus plausibel erklärt werden, da anzunehmen ist, dass selbst ohne langreichweitige Ordnung eine geschlossene Filmlage unter größeren Spannungen steht als ein rauer Film, der durch Fehlstellen, Inseln und Inselkantenrelaxationen Spannungen abbauen kann [147]. Vergleichbare Beobachtungen wurden bereits für Co/Cu(001) gemacht [39, 46, 148, 149].

Für die interessante Fragestellung bezüglich der Epitaxie des betrachteten Systems Co/Pt(001) herrschen auch in der Literatur kontroverse Ansichten vor. Yeon und Kim schlagen basierend auf LEED-I(V)- und AES-Messungen die Bildung von ungeordnet verteilten kristallinen Clustern vor [150], nachdem sowohl pseudomorphes Lagenwachstum wie auch das entgegengesetzte Extrem der Bildung einer gleichmäßig ungeordneten Legierung an der Grenzfläche ausgeschlossen wurde. Boeglin et al. [144] nimmt hingegen keinerlei epitaktische Ordnung an, während von Valvidares et al. [124] ein pseudomorphes Lagenwachstum mit einer -1.8% lateral kompressiv verspannten und damit tetragonal verzerrten bcc-Co-Filmstruktur bis zu einer Dicke von 30 \AA beobachtet wurde. Unsere Spannungsmessungen liefern hier die Möglichkeit diesen Sachverhalt von einer weiteren Seite zu beleuchten. Die weitverbreitete Annahme eines Lagenwachstums der Co-Filme [124, 144, 151] steht in Übereinstimmung mit den von mir beobachteten MEED-Oszillationen. Allerdings erscheint ein kompressiv verspannter bcc-Co-Film wie er von Valvidares diskutiert wurde aufgrund der beobachteten positiven Zugspannungen eher unwahrscheinlich. Unter Berücksichtigung der Beugungsmessungen deuten meine Ergebnisse eher auf eine gleichmäßige Bedeckung bis zur ersten Monolage mit anschließendem Lagenwachstum ohne oder mit stark abnehmender epitaktische Ordnung hin [144].

9.2 Faktoren, die die Filmspannung beeinflussen

Um ein qualitatives Verständnis von Spannungen in SrTiO₃- und BaTiO₃-Schichten zu bekommen, und diese quantitativ auswerten zu können, muss eine Vielzahl von direkten und indirekten Einflussgrößen berücksichtigt werden. Dabei stellt sich die Frage, welche Parameter die wichtigste Rolle für die resultierende Filmspannung, die epitaktische Ordnung und die Filmmorphologie spielen.

9.2.1 Einfluss der Dehnung

Von grundlegender Bedeutung ist der direkte Zusammenhang zwischen Filmspannung und Dehnung. Dabei werden Dehnungen in epitaktisch oder gar pseudomorph wachsenden Heterostrukturen maßgeblich von der Gitterfehlpassung zwischen Film und

Substrat beeinflusst. Welche Größenordnung der Gitterfehlpassung dabei zulässig ist, hängt stark vom betrachteten System und von anderen, den Wachstumsmodus beeinflussenden Parametern ab. Die von uns untersuchten Film-Substrat-Kombinationen zeigen Fehlpassungen zwischen -3% und $+4\%$, was durchaus das Wachstum pseudomorph gedehnter Filme zulässt [152]. Dabei sei erwähnt, dass ultradünne Filme viel größeren Dehnungen standhalten können, als ihre Volumenmaterialien [25].

Ein weiterer eng mit der Dehnung verbundener Parameter stellt die thermische Ausdehnung bei stark erhöhten Temperaturen dar. Sie kann zu einer Veränderung der Fehlpassung führen kann, da sich in der Regel die thermische Ausdehnung von Substrat und Film unterscheiden. Dieser Punkt wird im Abschnitt 9.3 separat diskutiert.

9.2.2 Einfluss der elastischen Konstanten

Die Kopplung zwischen mechanischen Spannungen und Dehnungen erfolgt über die elastischen Materialkonstanten. Damit sind diese sowohl für die Auswertung der experimentell gemessenen Filmspannungen, wie auch für die berechneten Vergleichswerte, beruhend auf der Kontinuumsmechanik entscheidend. Die Literaturwerte [35, 36, 38] zeigen für die elastischen Konstanten der Substrat- und Filmmaterialien unterschiedliche Genauigkeiten. Während diese für die Metallsubstrate Pt, Pd mit hoher Genauigkeit angegeben sind und eine Berechnung der biaxialen Moduln mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ ermöglichen, ergibt sich für Fe gemittelt aus 10 Datensätzen eine Ungenauigkeit von $\pm 7\%$.

Auch für die Filmmaterialien liegen nennenswerte Unterschiede vor. Bereits in Kapitel 2.2 in Tabelle 2.2 haben wir gesehen, dass für BaTiO_3 eine umfangreiche Datenbasis bezüglich der elastischen Konstanten existiert. Es treten Unterschiede von fast 20% auf. Für meine Auswertungen habe ich einen gemittelten biaxialen Modul $Y/1-\nu = 173 \pm 16 \text{ GPa}$ berechnet, der eine physikalisch sinnvolle und überzeugende Beschreibung der Resultate liefert. SrTiO_3 zeigt viel geringere Schwankungen der Literaturwerte von ca. $\pm 1\%$.

Weiterhin ist zu beachten, dass die elastischen Materialkonstanten $c_{ij} = c_{ij}(T)$ eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, die bei großen Temperaturdifferenzen zur Zimmertemperatur zu relevanten Änderungen führen kann. Beispielsweise sinkt der biaxiale Modul für Pt(001) in [100]-Richtung bei 900 K von 234 GPa auf 200 GPa um 15% ab. Zur Würdigung dieses Ergebnisses sollte berücksichtigt werden, dass die Temperaturkoeffizienten Tc_{11} und Tc_{12} , die zur Berechnung der Literatur [153, 154]² entnommen wurden, mit starken Unsicherheiten behaftet sind (ohne quantitative Angabe). Für die Berechnung des biaxialen Moduls für (111)-Flächen benötigt man zusätzlich Tc_{44} . Dieser Koeffizient zeigt ein stark nichtlineares Verhalten [154], so dass leider keine Abschätzung möglich ist.

²Die im Landolt Boernstein angegebenen Koeffizienten Tc_{12} und Tc_{44} wurden vertauscht. Entsprechend der Originalliteratur [154] zeigt c_{44} ein nicht lineares Verhalten, weshalb Tc_{44} nicht angegeben werden kann.

Diese großen Unsicherheiten legen nahe, dass die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten sowohl für Substrat- wie auch für die Filmmaterialien nicht vernachlässigt werden können. Aus der Extrapolation der Tabellenwerte ergibt sich für SrTiO_3 eine Änderung des biaxialen Moduls bei 900 K um 17 %. Von einer ähnlichen Größenordnung muss auch für BaTiO_3 ausgegangen werden, auch wenn für die kubische Phase keine tabellierten Werte der entsprechenden Koeffizienten vorliegen.

Man sollte allerdings bedenken, dass sich diese auf den ersten Blick sehr groß erscheinenden Unsicherheiten ausgleichen können, da sowohl Substrat als auch Film den Auswirkungen der Temperatur unterliegen und damit der effektive Fehler möglicherweise viel geringer ausfällt. Ich schätze den kombinierten effektiven Fehlerbeitrag nicht größer als $\pm 10\%$, selbst wenn verlässliche quantitative Werte aufgrund der nicht befriedigenden Datenlage nicht angegeben werden können.

9.2.3 Einfluss des Wachstumsmodus

Eine weitere Einflussgröße stellt die Temperaturabhängigkeit des Wachstumsmodus der Filme dar. Es ist zu erwarten, dass 2D-Lagenwachstum zu betragsmäßig größeren Filmspannungen führt als 3D-Inselwachstum oder Stranski-Krastanov-Wachstum (erst Lagen- dann Inselwachstum). Weiterhin spielt der Wachstumsmodus hinsichtlich der Schichtdickenbestimmung mittels MEED eine signifikante Rolle. Untersuchungen an YBCO und LSCO [63,155,156] haben beispielsweise gezeigt, dass materialabhängig sowohl Oszillationsperioden beobachtet werden, die einer halben wie auch einer ganzen Einheitszelle entsprechen. Auch die Temperatur kann einen Einfluss auf die Rauigkeit der hergestellten Filme haben [157]. Bereits Änderungen von 40 K können entscheidend für das Auftreten und Verschwinden von MEED-Oszillationen sein [155]. Von einem ähnlich empfindlichen Verhalten muss beim Wachstum von SrTiO_3 oder BaTiO_3 auf den verschiedenen Metallsubstraten ausgegangen werden. Dies kann die zum Teil nur sehr schwach bis gar nicht beobachteten MEED-Oszillationen erklären.

9.2.4 Einfluss der Laserparameter

Eine Gruppe von Parametern, die die Filmspannungen indirekt über den Wachstumsmodus beeinflussen, sind die PLD-spezifischen Größen wie Pulsfrequenz, Pulsenergie, Energiedichte und Fokussierung der Laserpulse. Es existieren beispielsweise detaillierte Wachstumsmodusuntersuchungen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Pulsfrequenz bei Homoepitaxie von SrTiO_3 [158]. Obwohl unsere Experimente als Heteroepitaxie auf Metallsubstraten durchgeführt wurden, muss man die Bedeutung dieser Einflussgrößen berücksichtigen. Ohnishi et al. berichten von kritischen Laserenergiedichten, die die Wachstumsrate, die Stöchiometrie und auch die SrTiO_3 -Gitterkonstante beeinflussen [159,160]. Auch für BaTiO_3 wurde beispielsweise gezeigt, dass die durch Pulsenergie und Pulsfrequenz beeinflussten Wachstumsraten einen signifikanten Einfluss auf den Wachstumsmodus, die Dehnung und die kritische Schichtdicke haben, ab der Versetzungsbildung zum Abbau von Spannungen führt [161].

9.2.5 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Einer der wichtigsten Parameter während des Filmwachstums ist der Sauerstoffpartialdruck, der Einfluss auf verschiedene Prozesse bei PLD hat. Er spielt sowohl für Stoßprozesse im Plasma in der Gasphase, wie auch für die Oberflächenprozesse auf dem Verdampfungsgut und dem Substrat eine wichtige Rolle [16, 88, 162–164]. In unseren Experimenten spiegelt sich dieser Einfluss beispielsweise in den mit dem Schwingquarz bestimmten Wachstumsraten in Abb. 4.4 wider. Die Literatur berichtet von starken Auswirkungen des Hintergrundgasdrucks auf die Form und Ausbreitung des Plasmas [88, 162], sowie auf die darin enthaltenen Ionen, Atome oder Teilchencluster [163] und deren Energien [16, 164]. Bei einem geringeren Druck gelangen hochenergetische Partikel aus dem Gasplasma auf die Substratoberfläche und können zu einem gewissen Anteil zu einem Ionen-induzierten Abtragungsprozess führen [68, 86]. Es wurde auch beobachtet, dass hochenergetische Teilchen die Bildung einer Gitterstruktur mit größerem Gitterabstand senkrecht zur Oberfläche unterstützen [135, 165, 166]. Zusätzlich wird die Fähigkeit des Zusammenwachsens von Inseln (Koaleszens) durch eine höhere Beweglichkeit auf der Oberfläche begünstigt, was wiederum besser ist, um Fehlpassungen oder Oberflächenrauheit auszugleichen [157]. Niederenergetische Teilchen hingegen führen zu einem kleineren Gitterabstand. Diese Beobachtungen wurden beispielsweise an $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ sowie an und YBCO gemacht [157]. Ähnliche Beobachtungen gibt es auch für die Metallepitaxie per PLD [15, 16, 167].

Für BaTiO_3/Pt hat der Sauerstoffpartialdruck einen starken Einfluss auf die Morphologie und die langreichweitige Ordnung [129, 168]. Im Extremfall kann die Menge an Sauerstoff darüber entscheiden, ob sich überhaupt eine langreichweitige Ordnung der Filmoberfläche einstellt, wie auch an eigenen Experimenten beobachtet wurde. Wird $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(001)$ bei $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-6}$ mbar hergestellt, zeigen sich anschließend keinerlei Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm. Wird hingegen ein Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-4}$ mbar verwendet, ist ein deutliches LEED-Bild der BaTiO_3 -(1×1)-Oberfläche zu beobachten.

Abbildung 7.2 in Kapitel 7.1 zeigt ein anderes Beispiel für die große Bedeutung des O_2 -Partialdrucks auf die langreichweitige Ordnung in SrTiO_3 -Filmen auf $\text{Pt}(001)$. Hier habe ich $\text{SrTiO}_3/\text{Pt}(001)$ einmal bei $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-4}$ mbar und einmal ohne Sauerstoffpartialdruck mit PLD aufgedampft. Im ersten Fall zeigt sich in (b) die üblicherweise beobachtete $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auf dem $\text{Pt}(001)$, die auf eine SrTiO_3 -(1×1)-Einheitszelle hindeutet (siehe Abb. 9.3). Im zweiten Fall ist hingegen in der Unterabbildung (c) ein sehr diffuses LEED-Bild zu sehen, das schwach eine kompliziertere Struktur vermuten lässt. Die MEED-Kurve des unter diesen Bedingungen gewachsenen Films zeigt lediglich eine Oszillation und deutet auf kein periodisches Wachstum hin. Beachtlich ist allerdings der Unterschied zwischen den beobachteten Spannungen. Der langreichweitig weniger gut geordnete Film zeigt interessanterweise größere gemittelte Filmspannungen von +2.7 GPa (grüne Kurve) im Vergleich zu den +1.5 GPa des im Sauerstoff hergestellten Films (schwarze Kurve). Normalerweise bietet ein rauher Film aufgrund von Inseln und Inselkantenrelaxationen bessere Voraussetzungen, auftretende Filmspannungen abzubauen. Hier scheint die Morphologie allerdings

nicht den Haupteinfluss zu haben. Eine mögliche Erklärung für das beobachtete entgegengesetzte Verhalten wäre eine sauerstoffinduzierte Modifikation des Filmgitters. Tarsa et al. [169] haben selbst für Homoepitaxie von SrTiO₃ eine Erhöhung kompressiver Spannungen bei Reduzierung des Sauerstoffdrucks von $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-1}$ mbar auf $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-3}$ mbar nachgewiesen. Jüngste theoretische Betrachtungen [12] und Experimente [11] zeigen einen generellen Zusammenhang zwischen Sauerstoff- oder Kationenfehlstellen und Gitterdehnungen sowie daraus resultierenden Spannungen. Entsprechend ist auch mit unterschiedlichen Spannungsänderungen bei den von mir verwendeten Druckbereichen zu rechnen. Die AES-Intensitätsverhältnisse unterstützen diese These. Das O-Signal der Auger-Elektronen-Spektroskopie fällt bei dem ohne erhöhten Sauerstoffpartialdruck hergestellten Film etwas geringer aus. Darüber hinausgehend konnte das Argument bisher jedoch nicht geprüft werden, da wir auf strukturelle Informationen des ohne Sauerstoff aufgedampften SrTiO₃-Films angewiesen sind.

Auch am Beispiel von SrTiO₃/Pd(111) in Abb. 7.6 zeigen sich überaus deutliche Unterschiede in den Spannungsmessungen abhängig von den Wachstumsbedingungen Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Sowohl unterschiedliche resultierende Gesamtfilmspannungen zwischen -2.5 N/m und -14 N/m wie auch stark voneinander abweichendes lokales Verhalten, wie Änderungen der Steigung oder Wechsel von kompressiven Spannungen zu Zugspannungen wurden beobachtet.

Weiterführende Untersuchungen und eine zuverlässige Zuordnung des Einflusses der verschiedenen Wachstumsparameter auf die Filmspannungen sind geplant. Zusätzliche Strukturuntersuchungen wären an dieser Stelle sehr hilfreich.

9.3 Einfluss der Temperatur auf Gitterfehlpassung und elastische Konstanten

Eine Diskussion des Einflusses der Wachstumstemperatur hinsichtlich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist für die Abschätzung der Gitterfehlpassung wichtig. Oft sind als Referenzwerte die Gitterparameter bei 300 K tabelliert. Aus diesem Grund können Temperaturunterschiede von mehreren hundert Kelvin bei pseudomorphem Wachstum aufgrund der materialspezifischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten einen zusätzlichen Beitrag zu den gitterfehlpassungsinduzierten Filmspannungen liefern.

Im Allgemeinen sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \alpha(T)$ ebenfalls von der Temperatur abhängig. Meist treten Nichtlinearitäten bei tiefen Temperaturen auf, obwohl es auch Materialien wie Si gibt, die im Hochtemperaturbereich ein stark anisotropes Verhalten zeigen [170, 171]. Die verfügbaren Literaturwerte für BaTiO₃ beschränken sich auf den Bereich von 100–500 K [117, 172]. Für SrTiO₃ sind diese nur von 80–150 K tabelliert [173].

Für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Materialien sind die entsprechenden Werte in Tabelle 9.1 angegebenen. Die Ausdehnungskoeffizienten stellen eine erste lineare Näherung zur Beschreibung des realen Verlaufs der Gitterkonstanten

	Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α [$10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$]				
Material	Pt	Pd	Fe	BaTiO ₃	SrTiO ₃
α	8.8	11.8	11.8	11.0	10.0

Tabelle 9.1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten α der Substratmaterialien Pt, Pd, Fe [174] und der Filmmaterialien BaTiO₃ und SrTiO₃ [63, 172].

in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Für BaTiO₃ und SrTiO₃ sind sie aus den verfügbaren Werten extrapoliert. Der konkrete Temperaturverlauf für hohe Temperaturen ist nicht bekannt. Eine weiterführende Korrektur müsste die genaue Abhängigkeit der Gitterparameter von der Temperatur berücksichtigen. Dies geht weit über die hier angenommene lineare thermische Ausdehnung hinaus.

Die jeweiligen Gitterkonstanten und die daraus resultierenden Fehlpassungen zwischen Substrat und Film in einem Temperaturbereich von 0 bis 1000 °C sind in Abb. 9.1 (a) bis (f) dargestellt. Bereits am Verhalten der Gitterkonstanten lässt sich qualitativ erkennen, dass die Fehlpassung zwischen Pt und SrTiO₃ bei steigender Temperatur geringer wird, während bei einem BaTiO₃-Film auf Platin der umgekehrte Fall vorliegt. Auf dem Palladiumsubstrat reduzieren sich die Fehlpassungen für beide Filmmaterialien um ca. 0.1 %. Eisen als Substrat hingegen führt bei beiden Filmmaterialien und steigender Temperatur zu größeren Abweichungen der Gitterkonstanten voneinander. Entsprechend folgt eine größere berechnete Fehlpassung. In Abb. 9.1 (a)–(c) wurden bei Zimmertemperatur und einer Wachstumstemperatur von 700 °C (durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet) explizit die Zahlenwerte für die Gitterkonstanten in den entsprechenden Farben (BaTiO₃: grün, SrTiO₃: blau, Substrat: schwarz) angegeben. Abbildung 9.1 (d)–(f) zeigt die dazugehörigen Fehlpassungen zwischen BaTiO₃- (grün) und SrTiO₃-Film (blau) auf dem Pt-, Pd- bzw. Fe-Substrat.

Obwohl die berechneten Änderungen der Fehlpassung nur eine Größenordnung von wenigen Hundertstel Prozent haben, nehmen die in rot dargestellten relativen Änderungen durchaus Werte von 2 bis 40 % an. Wie stark die Auswirkungen auf die berechneten Filmspannungen ausfallen, zeigt Tabelle 9.2. Dabei beziehen sich die jeweils oberen Werte für η und τ_{calc} auf Zimmertemperatur (25 °C) und die darunter befindlichen kursiv gedruckten Werte auf 700 °C. Für BaTiO₃/Pt(001) ändert sich beispielsweise der berechnete Wert der Filmspannung von -4.0 GPa auf -4.1 GPa und nähert sich damit dem gemessenen -4.2 ± 0.4 GPa sogar noch weiter an. Dies liefert allerdings kaum eine signifikante Änderung des Gesamtergebnisses. Ein ähnliches Verhalten kann für alle weiteren Film-Substrat-Kombinationen beobachtet werden. Lediglich SrTiO₃/Pt(001) bildet eine Ausnahme. Hier ist die Änderungen der Fehlpassung am größten. Sie beträgt 0.2 %, was in diesem Fall allerdings einer relativen Änderung von 40 % entspricht. In Kombination mit dem großen biaxialen Modul von SrTiO₃ ändert sich die berechnete Filmspannung um 0.6 GPa, von -1.4 GPa auf -0.8 GPa. Dies ist signifikant weniger als der gemessene Wert von -1.5 GPa. Offensichtlich versagt

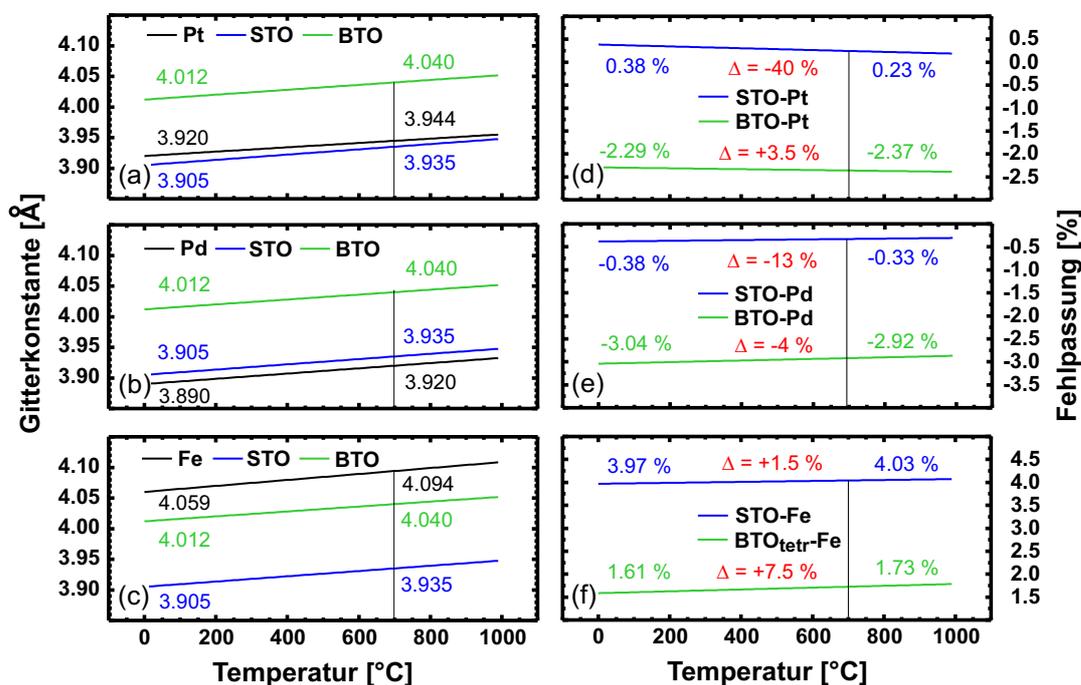


Abbildung 9.1: Temperaturabhängigkeit der Gitterfehlpassungen η für Pt, Pd und Fe sowie die Filmmaterialien SrTiO₃ (STO) und BaTiO₃ (BTO). Die Gitterkonstanten und prozentualen Fehlpassungen sind jeweils bei $T_1 = 25^\circ\text{C}$ und bei $T_2 = 700^\circ\text{C}$ als Zahlenwerte explizit angegeben. Rot gedruckt sind die relativen Änderungen der Gitterfehlpassung $\Delta = (\eta_{T_1} - \eta_{T_2}) / \eta_{T_2}$ aufgrund des Einflusses der Temperatur.

an dieser Stelle die temperaturabhängige Korrektur der Gitterkonstanten. Die sehr geringe Fehlpassung, der genäherte lineare Ausdehnungskoeffizient oder weitere die Filmspannungen beeinflussende Größen, wie sie in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurden, könnten eine mögliche Ursache sein.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine temperaturabhängige Korrektur der Fehlpassung ein kleiner Effekt ist. Oft liegen die Änderungen im Rahmen der Messunsicherheit, womit seine Berücksichtigung in fast allen Fällen, zu einer besseren oder gleichwertigen Beschreibung der berechneten Filmspannungen τ_{calc} im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen führt. Aus diesem Grund werde ich im Folgenden zur Diskussion der Spannungs-Dehnungs-Abhängigkeit in Hinblick auf die wesentliche Größenordnung und der Übersichtlichkeit halber auf eine temperaturabhängige Korrektur der Fehlpassung verzichten.

9.4 Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung epitaktischer Systeme

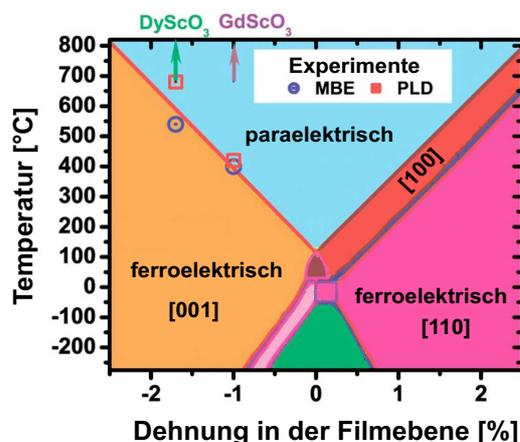


Abbildung 9.2: Berechnetes Phasendiagramm von BaTiO_3 -Filmen als Funktion der Temperatur und substratinduzierter Dehnung. Die eckigen Klammern geben die Richtung der spontanen Polarisierung an. Abbildung nach [175].

Die Antwort auf die Frage, warum Spannungen und Dehnungen eine entscheidende Rolle in Oxidfilmen spielen, gibt Abb. 9.2. Hier sind am Beispiel von BaTiO_3 die Abhängigkeiten zwischen Dehnung, Temperatur, strukturellen Domänen und der elektrischen Polarisierung in einem Phasendiagramm angegeben [175]. Es zeigt sich, dass sowohl die Temperatur als auch substratvermittelte Dehnungen in dünnen Filmen entscheidende Auswirkungen auf die Filmmorphologie und die elektrischen Eigenschaften haben. Ähnliche Phasendiagramme und die Verschiebung der ferroelektrischen Übergangstemperatur um bis zu 500°C sind sowohl für BaTiO_3 - [176] als auch für SrTiO_3 -Filme [177] vorausgesagt wurden.

Diese Arbeiten liefern jedoch keine Aussagen über den Einfluss der Spannungen. Spannungen und Dehnungen sind *a priori* nicht gleichzusetzen. Es können auch Spannungen auftreten, wenn keine Dehnungen beobachtet werden. Ein Beispiel sind Oberflächenspannungen [13, 23]. Darüber hinaus sind Dehnungen nicht automatisch durch die Gitterfehlpassung gegeben. Auf der Nanometerskala beobachtet man ortsabhängige Gitterdehnungen bei Nanostrukturen [178, 179]. Somit bieten *in situ* Spannungsmessungen die einzigartige Möglichkeit, direkt die Dehnungs-Spannungs-Beziehung in atomaren Lagen zu untersuchen. Die Ergebnisse dienen auch als Grundlage für zukünftige *ab initio* Rechnungen.

Das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Filmspannungen und Filmdehnungen setzt eine grundlegende strukturelle Vorstellung der Epitaxie des Films, seiner Orientierung auf dem Substrat und der möglicherweise pseudomorphen Dehnung voraus. Aufgrund eigener Beugungsuntersuchungen an BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Filmen gehe ich von der in Abb. 9.3 gezeigten Anordnung aus. Dieses Modell steht in Übereinstim-

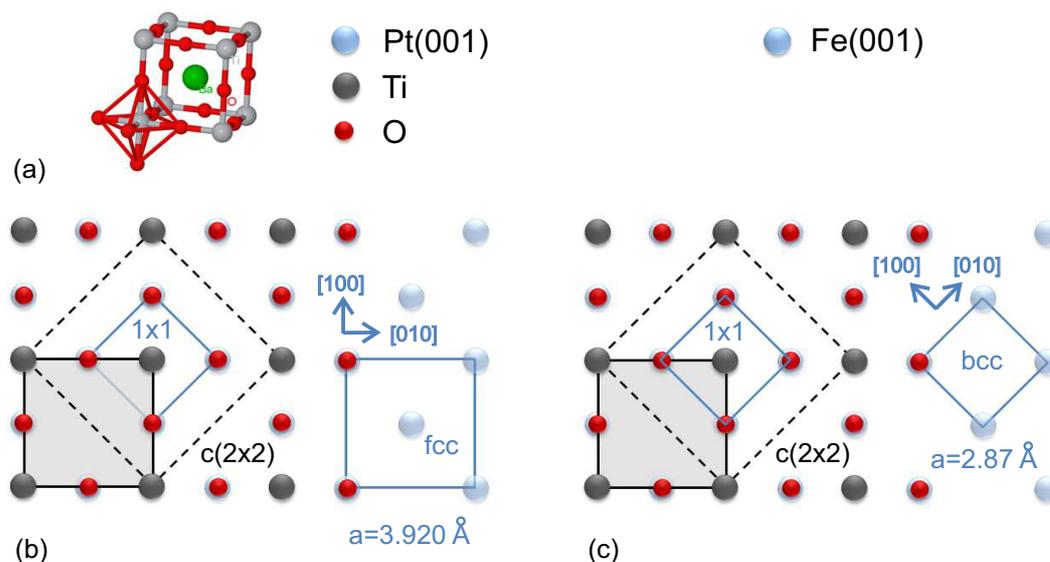


Abbildung 9.3: Schematische Darstellung der Orientierung zwischen Substrat und Film bei pseudomorphen Wachstum. (a) BaTiO₃-Einheitszelle, (b) erste Lage BaTiO₃ auf Pt(001), (c) erste Lage BaTiO₃ auf Fe(001). Für SrTiO₃ gilt es analog. Ich gehe hier von der Bindung von O in sogenannter *on-top*-Position auf den Metalloberflächenatomen (blau) aus, wie es in Oberflächenröntgenbeugungsexperimenten gefunden wurde [126, 180].

mung mit vorangegangenen Untersuchungen [126, 168, 180]. Bei den (001)-Flächen der Substratmaterialien Pt und Pd ist jedes Sauerstoffatom über einem Metallatom angeordnet. Die [100]-Filmrichtung ist parallel zur [100]-Substratrachung orientiert, wobei das grau schattierte Quadrat der Grundfläche der BaTiO₃- bzw. SrTiO₃-Einheitszelle entspricht. Die hellblauen Quadrate zeigen die fcc-Pt- sowie die primitive (1x1)-Einheitszelle. Man erkennt deutlich das gestrichelte Quadrat der c(2x2)-Film-Überstruktur (auch $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ genannt).

Beim Substratmaterial Fe(001) zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die Sauerstoffatome des Films nehmen die *on top* Position über den Atomen der Metalloberfläche ein. Hier liegt eine [100]||[110]-Orientierung zwischen Substrat und Film vor.

Beruhend auf diesem Strukturmodell ergeben sich zwischen BaTiO₃ bzw. SrTiO₃ und den Substratkristallen die Fehlpassungswerte η , die in Tabelle 9.2 mitsamt den daraus berechneten, und gemessenen Filmspannungen tabelliert sind. Kursiv gesetzte Werte zeigen die entsprechende Fehlpassung oder berechnete Filmspannung unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung für $T = 700^\circ\text{C}$. Die Tabelle fasst die in den Kapiteln 6 bis 8 dargestellten experimentellen Ergebnisse für die anschließende Diskussion zusammen. Die Abbildungen 9.4 und 9.5 stellen die quantitativen Auswertungen der LEED- und LEED-I(V)-Beugungsuntersuchungen zur Bestimmung der lateral und senkrecht zur Oberfläche orientierten Gitterparameter an BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen auf Pt(001) und Pd(001) dar.

Spannungen in BaTiO ₃ - und SrTiO ₃ -Filmen					
Substrat	Film (Dicke)	Gitterkonst. a [Å]	$\eta = \frac{a_s - a_f}{a_f}$ [%]	$\tau_{\text{calc}} = \frac{Y}{1-\nu} \cdot \eta$ [GPa]	τ_{exp} [GPa]
Pt(001)	BaTiO ₃ (18 uc)	4.012 Å	-2.3% <i>-2.37%</i>	-4.0 <i>-4.1</i>	-4.2 ±0.4
	SrTiO ₃ (7.5 uc)	3.905 Å	+0.4% <i>+0.23%</i>	+1.4 <i>+0.8</i>	+1.5 ±0.2
$a_{\text{Pt}} = 3.920 \text{ Å}$					
Pd(001)	BaTiO ₃ (9 uc)	4.012 Å	-3.0% <i>-2.92%</i>	-5.2 <i>-5.1</i>	-2.6 ±0.3
	SrTiO ₃ (5 uc)	3.905 Å	-0.4% <i>-0.33%</i>	-1.4 <i>-1.2</i>	-2.0 ±0.2 -1.4 ±0.1
$a_{\text{Pd}} = 3.890 \text{ Å}$					
Fe(001)	BaTiO ₃ tetr (11.2 uc)	3.994 Å O-O: 2.825 Å	+1.6% <i>+1.73%</i>	+2.8 <i>+3.0</i>	+2.1 ±0.2
	SrTiO ₃ (4 uc)	3.905 Å O-O: 2.761 Å	+4.0% <i>+4.03%</i>	+14.1 <i>+14.2</i>	+3.8 ±0.4
$a_{\text{Fe}} = 2.87 \text{ Å}$					
SrTiO ₃	BaTiO ₃	4.012 Å	-2.7%	-4.7	-4.9 ±0.5
SrTiO ₃ /Pt	BaTiO ₃ (7.5 uc)	4.012 Å	-2.3% <i>-2.6%</i>	-4.0 <i>-4.5</i>	
$a_{\text{SrTiO}_3} = 3.905 \text{ Å}$					
BaTiO ₃	SrTiO ₃	3.905 Å	+2.7%	+9.5	+5.3 ±0.5
BaTiO ₃ /Pt	SrTiO ₃ (5 uc)	3.905 Å	+0.4% <i>+2.67%</i>	+1.4 <i>+9.4</i>	
$a_{\text{SrTiO}_3} = 4.012 \text{ Å}$					

$$\left(\frac{Y}{1-\nu}\right)_{\text{BaTiO}_3, (001)} = 173 \text{ GPa} \quad \left(\frac{Y}{1-\nu}\right)_{\text{SrTiO}_3, (001)} = 353 \text{ GPa}$$

Tabelle 9.2: Übersicht der Film-Substrat-Kombinationen. Theoretisch berechnete τ_{calc} sowie experimentell beobachtete τ_{exp} Filmspannungen sind gegenüber gestellt. Es werden sowohl die Fehlpassungen η und berechneten Filmspannungen τ_{calc} beruhend auf den Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur als auch unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung bei $T = 700^\circ\text{C}$ (kursiv gedruckte Werte) zum Vergleich angegeben.

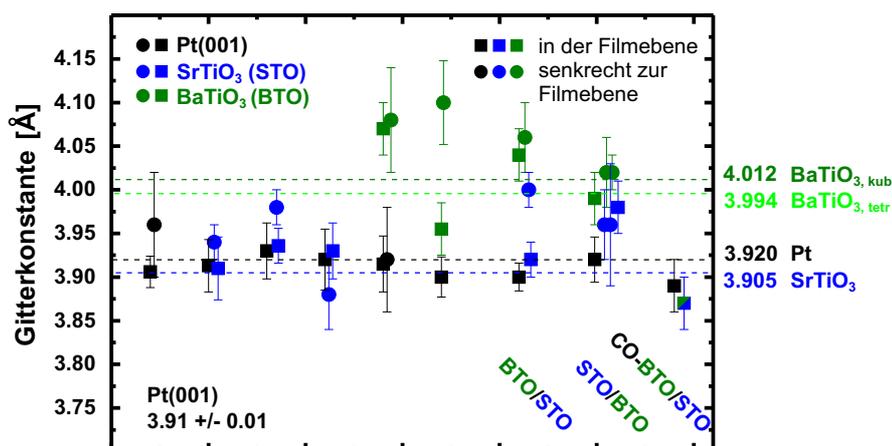


Abbildung 9.4: Lateral und senkrecht zur Oberfläche orientierte Gitterparameter des Pt(001)-Substrats (schwarz) sowie darauf hergestellter SrTiO₃- (blau) und BaTiO₃-Filme (grün). Die Form der Datenpunkte unterscheidet zwischen dem Gitterabstand in der Filmebene (Quadrate), die aus den LEED-Beugungsmessungen bestimmt wurden und dem anhand der LEED-I(V)-Kurven ermittelten senkrechten Lagenabstand (Kreise). Die gestrichelten horizontalen Linien geben zum Vergleich die Film- und Substrat-Gitterkonstanten der Volumenmaterialien an.

9.4.1 BaTiO₃-Filme auf Pt und Pd (001)-Substratflächen

BaTiO₃/Pt(001)

Spannungsmessungen und LEED-Analysen zur Bestimmung des Dehnungszustands deuten bei BaTiO₃/Pt(001) auf pseudomorphes Filmwachstum hin. Die Gitterfehlpassung beträgt -2.3% . Bei pseudomorphem Wachstum resultiert daraus im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie eine Filmspannung von -4.0 GPa. Dieser Wert stimmt quantitativ mit dem experimentell bestimmten Wert von -4.2 ± 0.4 GPa beim Wachstum eines BaTiO₃-Films mit einer Filmdicke von 18 uc überein.

Abbildung 9.4 zeigt die quantitative Auswertung der Beugungsmessungen. Senkrecht zur Oberfläche wurden Gitterkonstanten von 4.08 ± 0.06 Å bzw. von 4.10 ± 0.05 Å, oberhalb des kubischen Volumenwertes von 4.012 Å bestimmt. Dies deutet auf ein pseudomorphes Wachstum hin, bei dem das BaTiO₃-Gitter in der Oberflächenebene komprimiert ist und senkrecht dazu relaxiert. Eine Kompression von -2.3% führt entsprechend Gleichung (2.13) mit einem gemittelten $\nu = 0.37$ (siehe Tabelle 2.2) zu einer Expansion von $+2.7\%$. Dies entspricht einem senkrechten Gitterabstand von 4.12 Å. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den experimentell beobachteten Werten überein. Die verbleibenden Abweichungen liegen im Rahmen der Messunsicherheit und sind in Anbetracht der stark verbreiterten LEED-Reflexe durchaus plausibel. Unter der Annahme eines tetragonalen Gitters mit einer größeren c-Kantenlänge von 4.034 Å und einer kleineren Kantenlänge $a = b = 3.994$ Å ergibt die Fehlpassung eine geringere Kompression von -1.85% in der Filmebene und eine senkrechte Relaxation

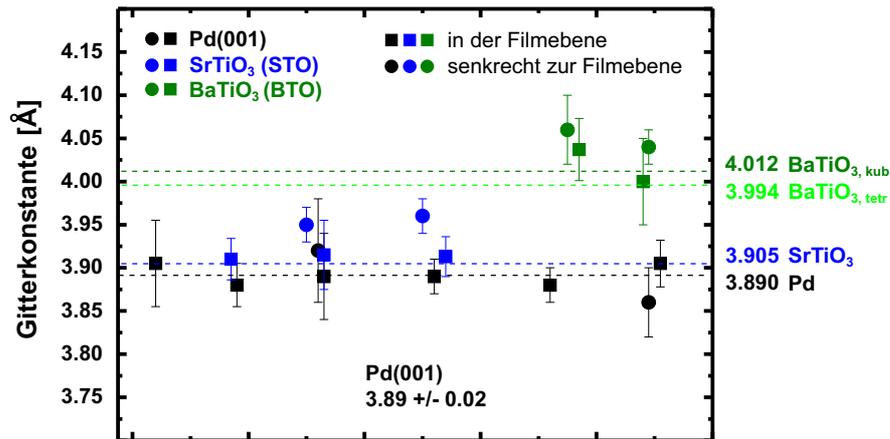


Abbildung 9.5: Lateral und senkrecht zur Oberfläche orientierte Gitterparameter des Pd(001)-Substrats (schwarz) sowie darauf hergestellter SrTiO₃- (blau) und BaTiO₃-Filme (grün). Die Form der Datenpunkte unterscheidet zwischen dem Gitterabstand in der Filmebene (Quadrate), die aus den LEED-Beugungsmessungen bestimmt wurden und dem anhand der LEED-I(V)-Kurven ermittelten senkrechten Lagenabstand (Kreise). Die gestrichelten horizontalen Linien geben zum Vergleich die Film- und Substrat-Gitterkonstanten der Volumenmaterialien an.

von +2.2%, was zu einem senkrechten Gitterabstand von 4.12 Å führt. Eine Unterscheidung zwischen einem kubischen und einem tetragonalem Gitter ist somit aus den LEED-Beugungsdaten nicht möglich. Die Spannungsmessungen liefern aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert des kubischen Systems von -4.0 GPa ein klares Indiz für dessen Vorliegen. Die berechneten Filmspannungen unter der Annahme der tetragonalen Phase ergeben lediglich -3.2 GPa, und weichen damit stärker von dem experimentell ermittelten Wert von -4.2 ± 0.4 GPa ab.

Typisch für BaTiO₃-Filme sind verbreiterte LEED-Reflexe. Dies deutet auf strukturelle Domänen kleiner als die typische Kohärenzlänge [75] von 100 Å des LEED-Elektronenstrahls hin. Bei einem BaTiO₃-Film mit einer Dicke von 18 uc ist eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche nicht verwunderlich [136], wenn man die Komplexität der Wachstumsmechanismen und den Einfluss der Präparationsparameter bedenkt. Diese Rauigkeit liefert eine Erklärung für die breiten Beugungsreflexe. Die Beobachtung eines vollständig pseudomorph komprimierten Films steht in Übereinstimmung mit einer Reihe von strukturellen Untersuchungen von BaTiO₃/Pt(001) [168,180] und ergänzt diese um die Spannungswerte. Es ist bemerkenswert und keineswegs *a priori* klar, dass die von mir mit PLD aufgedampften BaTiO₃-Filme bezüglich ihrer Struktur mit den Filmen aus [168] übereinstimmen, da eine unterschiedliche Methode zur Filmherstellung verwendet wurde (Magnetron-Kathodenzerstäubung).

BaTiO₃/Pd(001)

Für das System BaTiO₃/Pd(001) wurde entsprechend Abb. 6.4 (a) eine lineare Spannungsmesskurve beobachtet, die eine gleichmäßige Filmspannung, ohne Relaxation unterhalb einer Filmdicke von 9 Einheitszellen anzeigt. Allerdings fallen die gemessenen Filmspannungen von -2.6 GPa, um einen Faktor 2 kleiner aus, als man im Fall pseudomorpher Dehnung ($\eta = -3.0\%$, $\Delta\tau_{\text{calc}} = -5.2$ GPa) erwarten würde.

Die LEED-Beugungsbilder in Abb. 6.4 (b) und (c) zeigen scharfe Beugungsreflexe, die auf eine langreichweitig laterale Ordnung hindeuten. Eine quantitative Analyse des Beugungsbildes liefert innerhalb und senkrecht zur Filmebene Werte, die nicht mit pseudomorphem Wachstum, sondern annähernd mit denen des Volumenfilmmaterials übereinstimmen. Die Gitterkonstante des Pd-Substrats beträgt $a = 3.89 \pm 0.02$ Å. Die des Films $a = 4.02 \pm 0.03$ Å, wobei LEED-I(V)-Messungen einen Lagenabstand von $d = 2.025 \pm 0.011$ Å und somit einen senkrechten Gitterabstand von $a_{\perp} = 4.05 \pm 0.022$ Å ergeben. Auch das Verhalten der Dehnung ϵ_3 senkrecht zur Oberfläche entspricht nicht dem Fall eines pseudomorph wachsenden Films. Bei einer kubischen in der Oberflächenebene um -3% komprimierten Filmeinheit zelle müsste sich nach Gleichung (2.13) eine senkrechte Dehnung von $+3.5\%$ auf $a_{\perp C} = 4.15$ Å ergeben. Für den Fall einer tetragonalen Einheitszelle mit -2.7% Kompression in der Ebene, ergibt sich nach Gleichung (2.14) eine senkrechte Dehnung von $+4.7\%$ auf $a_{\perp \text{tetr}} = 4.22$ Å. Diese Werte werden experimentell nicht beobachtet. Der Film wächst weder in der Ebene mit der Gitterkonstante des Substrats noch mit dem entsprechend relaxierten Lagenabstand senkrecht dazu. Eine Unterscheidung zwischen kubischer oder tetragonale Phase ist nicht möglich.

Erstaunlicherweise beobachte ich dennoch nicht zu vernachlässigende kompressive Filmspannungen, die entsprechend ihrer negativen Steigung qualitativ auf eine fehlpassung induzierte Ursache hindeuten. Hierfür kommen mehrerer mögliche Erklärungen in Frage. Die Verwendbarkeit der linearen Elastizitätstheorie stößt hier bereits an ihre Grenzen und bedarf einer entsprechenden Korrektur. Thomas Gutjahr-Löser hat dieses Verhalten bei Metall-Epitaxie bei Ni und Co auf Cu beschrieben [32]. Terme dritter Ordnung führen bereits bei Gitterfehlpassungen von 2.5% und 2.0% zu einer Verringerung der theoretisch berechneten Filmspannungen und somit zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten. Leider stehen zum Überprüfen dieser Hypothese elastische Konstanten höherer Ordnung für BaTiO₃ nicht zur Verfügung.

Eine weitere Möglichkeit wird von einer erneuten, genaueren Betrachtung der senkrecht zur Oberfläche orientierten Gitterkonstante des BaTiO₃-Films geliefert. Sie ist im Rahmen der Messgenauigkeit größer als der Volumenwert, was nicht auf einen pseudomorph wachsenden, sondern auf einen epitaktisch gedehnten Film mit geringer Relaxation senkrecht zur Oberfläche schließen lässt. Dafür wäre eine allgemein vergrößerte Gitterkonstante der BaTiO₃-Struktur notwendig. Systematische Untersuchungen an BaTiO₃-Filmen [157] haben gezeigt, dass von einem entsprechenden Verhalten aufgrund von geringem Sauerstoffpartialdruck während des Filmwachstums und somit bedingt durch Sauerstoffstellen ausgegangen werden kann. Welche Erklärung hier

zutritt, lässt sich an dieser Stelle nicht mit endgültiger Sicherheit sagen. Insbesondere muss der Einfluss der PLD-Wachstumsparameter auf Stöchiometrie, Morphologie und Gitterparameter des Films berücksichtigt werden.

9.4.2 SrTiO₃-Filme auf Pt und Pd (001)-Substratflächen

SrTiO₃/Pt(001)

Das Wachstum von SrTiO₃ auf Pt(001) liefert sehr scharfe Beugungsmaxima bei den LEED-Untersuchungen. Und ebenso wie bei BaTiO₃/Pt(001) stimmen die Filmspannungen gut zwischen Experiment und Theorie überein. Die Fehlpassung zwischen Film und Substrat führt im Fall eines pseudomorphen Wachstums zu einer lateralen Streckung um +0.4% des SrTiO₃-Gitters auf den Pt-Volumenwert von 3.920 Å und senkrecht zur Oberfläche zu einer Kompression um -0.27% auf 3.895 Å. Auch wenn die qualitative Auswertung der LEED- und LEED-I(V)-Messungen (Abb. 9.4) hier aufgrund der sehr dicht beieinander liegenden Gitterkonstanten und den entsprechenden Messunsicherheiten keine verlässliche Unterscheidung zwischen einem ungedehnten und einem pseudomorph gedehnten SrTiO₃-Film zulässt, deutet die Spannungsmessung eindeutig auf einen pseudomorph gedehnten Film.

SrTiO₃/Pd(001)

Wie bereits im Abschnitt 7.2 aufgeführt, deutet bei den SrTiO₃-Filmen auf Pd(001) bei einer Gitterfehlpassung von -0.4% alles auf ein ausgeprägtes Lagenwachstum hin. Die MEED-Oszillationen sind sehr markant und auch das LEED-Beugungsbild der Filmoberfläche nach dem Wachstum zeigt scharfe LEED-Reflexe mit geringer Hintergrundintensität. Eine quantitative Auswertung ergibt für die lateralen Abstände der sauberen Pd(001)-Oberfläche $a = 3.89 \pm 0.02$ Å sowie für die darauf gewachsenen SrTiO₃-Filme $a = 3.91 \pm 0.02$ Å. Im Rahmen der Messungenauigkeit lässt sich nicht exakt schlussfolgern, ob die SrTiO₃-Filme in einem pseudomorph gestauchten Zustand mit der Gitterkonstante des Pd-Substrats oder mit ihrer Volumengitterkonstante vorliegen. LEED-I(V)-Messungen ergaben einen Lagenabstand von $d_{\perp} = 1.945 \pm 0.02$ Å für Pd bzw. $d_{\perp} = 1.98 \pm 0.01$ Å für die SrTiO₃-Filme. Damit beträgt die senkrechte Gitterkonstante des 5 uc dünnen Films $a_{\perp} = 3.96 \pm 0.02$ Å. Aufgrund der Filmdehnung erwarte ich lediglich $a_{\perp} = 3.914$ Å. Auch hier ist vermutlich eine sauerstofffehlstelleninduzierte Vergrößerung der senkrechten Gitterkonstante zu beobachten. In der Literatur wurde mehrfach von dieser Beobachtung berichtet [11, 12, 166, 181]. Die in Abb. 9.6 dargestellten AES-Intensitätsverhältnisse zeigen für SrTiO₃/Pd(001) deutlich sehr geringe O-Intensitäten verglichen mit den meisten anderen SrTiO₃-Filmen. Die Annahme von Sauerstofffehlstellen erscheint daher gerechtfertigt.

Anhand der Spannungsmesskurve lässt sich schlussfolgern, dass vorrangig kompressive Spannungsänderungen vorliegen. Während wir vom Beginn des Filmwachstums bis zur Vollendung der ersten Einheitszelle Zugspannungen und einen Abfall der MEED-Intensität beobachten, steigt diese danach mit ausgeprägten Oszillationen wieder an und die Spannungen ändern ihr Vorzeichen. Es werden anschließend

kompressive Spannungen beobachtet, aus deren linearen Verhalten bis zum Ende des Auftragungsprozesses eine Filmspannung von -2.0 GPa resultiert. Betrachtet man die über den gesamten Film gemittelte Spannung, ergibt sich ein Wert von -1.4 GPa. Dies stimmt quantitativ mit den theoretisch erwarteten Filmspannungen aufgrund der Fehlpassung überein, wie man in Tabelle 9.2 sieht. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit der größer ausfallenden gemessenen Filmspannungen im Vergleich zu dem fehlpassungsinduzierten berechneten Filmspannungswert liegt in der SrTiO_3 -Gitterkonstante. Nimmt man eine Volumengitterkonstante von $a = 3.905$ Å an, ergeben sich Filmspannungen von -1.4 GPa. Wie bereits erwähnt, kann allerdings von einer vergrößerten Gitterkonstante aufgrund von Sauerstoffdefekten ausgegangen werden. Bereits geringfügige Änderungen der SrTiO_3 -Gitterkonstante um beispielsweise 0.01 Å auf $a = 3.915$ Å würden zu einer Fehlpassung von -0.6% und somit bereits zu Filmspannungen von -2.0 GPa in Übereinstimmung mit dem Experiment führen.

9.4.3 BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Multilagensysteme

Multilagensystem $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Pt}(001)$

In Multischichtmessungen wurde ein 5 uc SrTiO_3 -Film auf $\text{Pt}(001)$ und anschließend 7.5 uc BaTiO_3 auf $\text{SrTiO}_3/\text{Pt}(001)$ hergestellt. Obwohl in diesem Fall die SrTiO_3 -Spannungsänderungskurve (Abb. 8.1) während des gesamten Wachstumsprozesses nicht vollständig linear verlief, wurde eine Gesamtfilmspannung von $+1.5$ GPa beobachtet. Dies steht in Übereinstimmung mit den bereits in Abschnitt 7.1 Abb. 7.2 dargestellten Ergebnissen. Das anschließende Wachstum des BaTiO_3 -Films auf SrTiO_3 zeigt im Bereich der ersten Einheitszelle überraschend Zugspannungen. Ab der zweiten Einheitszelle ändert sich das Vorzeichen der auftretenden Spannungen und wir beobachten kompressive Filmspannungen von -4.9 GPa. In qualitativer Übereinstimmung mit dem Bild eines pseudomorph gedehnten Films. Als Gesamtfilmspannung vom Anfang bis zum Ende des Auftragungsprozesses ergibt sich ein Wert von -3.7 GPa. Theoretisch würde man für pseudomorph gedehntes $\text{SrTiO}_3/\text{Pt}(001)$ als Substrat die gleiche Fehlpassung zu BaTiO_3 erwarten wie zwischen BaTiO_3 und Pt (-2.3% , -4.0 GPa). Im Fall eines BaTiO_3 -Films auf ungedehnten SrTiO_3 ist $\eta = -2.7\%$ und entsprechend sind -4.7 GPa Filmspannung zu erwarten. Die strukturellen Untersuchungen des BaTiO_3 -Films liefern sowohl in der Filmebene wie senkrecht zur Oberfläche Werte größer oder gleich der Volumenkonstante des BaTiO_3 . In der Literatur wird von BaTiO_3 -Filmen mit vergrößerten Gitterkonstanten aufgrund hoher Sauerstofffehlstellendichte berichtet, hervorgerufen durch einen zu geringen Sauerstoffhintergrunddruck während des Wachstums [157]. Weiterhin finde ich deutliche Filmspannungen, die der Annahme eines relaxierten Films widersprechen. Diese Argumente deuten auf ein äußerst interessantes Verhalten. Das Ergebnis könnte möglicherweise auf eine Mischung aus einem partiell gedehnten, epitaktischen Wachstum eines komprimierten BaTiO_3 -Films und einem sauerstofffehlstelleninduzierten vergrößerten BaTiO_3 -Gitter hindeuten. Auch die beobachteten Zugspan-

nungen, die während des Wachstums der ersten BaTiO₃-Lage als Grenzflächeneffekt auftreten, sind bisher nicht verstanden. Auf Durchmischung basierende Erklärungen können ausgeschlossen werden, da Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopie-Untersuchungen (STEM) zeigen, dass die Grenzfläche zwischen BaTiO₃ und SrTiO₃ auf atomarer Skala glatt und scharf ist [135]. Der verwendete Sauerstoffpartialdruck zur Filmherstellung der Proben für die STEM-Untersuchungen lag fast 2 Größenordnungen höher, als ich ihn während des Filmwachstums verwendet habe. Daher ist leider eine vollständige Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht gegeben.

Multilagensystem SrTiO₃/BaTiO₃/Pt(001)

Dreht man die Abfolge der Filme um, und stellt erst BaTiO₃ auf Pt(001) und anschließend SrTiO₃ auf BaTiO₃ her, zeigen sich zwei gut epitaktisch geordnete Filme, wie die LEED-Beugungsbilder der Abb. 8.3 und 8.4 belegen. Die quantitative Analyse ergibt für BaTiO₃ sowohl in der Filmebene, wie auch senkrecht zur Oberfläche eine Gitterkonstante, die in sehr guter Übereinstimmung mit den Volumenmaterialwerten steht (siehe Abb. 9.4). Hingegen zeigen die quantitativen strukturellen Untersuchungen mittels LEED und LEED-I(V) für SrTiO₃ verglichen mit SrTiO₃-Filmen auf Pt(001) deutliche Unterschiede. In der Filmebene ergibt sich eine Gitterkonstante von $3.98 \pm 0.03 \text{ \AA}$, was deutlich oberhalb der SrTiO₃-Volumengitterkonstante von 3.905 \AA liegt. Zwar scheint der Film nicht vollständig auf den BaTiO₃-Gitterabstand von 4.012 \AA gedehnt zu sein, aber die quantitative Auswertung der Beugungsdaten zeigt eine Tendenz zu einer vergrößerten Einheitszelle, und dies wird dem Einfluss des Substrates zugeschrieben. Der senkrechte Abstand im SrTiO₃-Film beträgt dabei $3.96 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Die vergrößerte anstatt komprimierte Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene ist vermutlich Ursache von Sauerstofffehlstellen.

Betrachtet man die Spannungen, ergibt sich folgendes Bild. BaTiO₃/Pt(001) zeigt im Vergleich zu Abschnitt 6.1 ebenso ein kompressives Spannungsverhalten, jedoch mit einer geringeren Filmspannung von -3.1 GPa , die in einer Gesamtfilmspannung von -2.3 GPa endet. Diese Beobachtung lässt sich durch die unterschiedlichen Pulsenergien, mit denen beide Filme hergestellt wurden, erklären. Experimentelle Untersuchungen [161] belegen, dass die Wachstumsrate entscheidenden Einfluss auf den Dehnungszustand und damit auch auf die beobachteten Filmspannungen haben kann. Während für den 18 Einheitszellen dicken Film aus Abschnitt 6.1 800 Pulse mit je 150 mJ verwendet wurden, erfolgte das Wachstum des hier betrachteten 6.7 Einheitszellen dicken Films durch 400 Laserpulsen mit 121 mJ . Dabei stimmen die anhand der MEED-Oszillationen und die anhand der Quarz-Kalibrierkurve ermittelten Schichtdicken jeweils sehr gut überein. Ausführlichere Untersuchungen der Abhängigkeit der beobachteten Filmspannungen von den Präparationsparametern wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Pulsfrequenz und auch Pulsenergie wurden bereits begonnen. In Abschnitt 9.2 sind die Einflüsse von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Für die Einflüsse von Pulsfrequenz und Pulsenergie sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um unsere Vermutungen zu untermauern.

Die anschließend unter gleichen Bedingungen hergestellten 5 uc SrTiO₃ zeigen ei-

ne monoton steigende Spannungskurve. Es ergibt sich eine konstante Filmspannung von $+5.3 \pm 0.5$ GPa für den gesamten Film. Theoretisch würde man bei einem pseudomorph gedehnten Film mit einem biaxialen Modul von 353 GPa und einer Gitterfehlpassung zwischen BaTiO_3 und SrTiO_3 von +2.7% sogar noch größere Zugspannungen in der Größenordnung von +9.5 GPa erwarten. Die genaue Ursache der sowohl für BaTiO_3 und SrTiO_3 beobachteten vergrößerten Gitterkonstanten als auch der geringeren gemessenen Filmspannungen ist momentan noch nicht verstanden. Es wird sowohl von perfektem Lagenwachstum [182] wie auch von Stranski-Krastanow-Wachstum [136] berichtet. Versetzungsbildung, Sauerstofffehlstellen und Modifikationen des Filmgitters, hervorgerufen durch verschiedene Wachstumsbedingungen, sind mögliche Erklärungen.

BaTiO_3 – SrTiO_3 Mischsystem

Das Mischsystem BaTiO_3 – SrTiO_3 ist sehr interessant, da in der Literatur von einem direkten Einfluss zwischen Filmdehnung und den dielektrischen Eigenschaften berichtet wird [183, 184]. Auf Substratmaterialien wie LaAlO_3 mit vergleichsweise großen Fehlpassungen von +4.3% wurden wohlgeordnete und aufgrund von Versetzungen vollkommen relaxierte BaTiO_3 – SrTiO_3 -Filme beobachtet [185, 186]. Unsere Spannungsmessungen liefern zusätzliche Einsichten zum Verständnis der Struktur und dem Wachstumsverhalten.

Es wurden erste *in situ* Spannungsmessungen an dem Mischsystem BaTiO_3 – SrTiO_3 durchgeführt. Die Abb. 8.5 zeigt einen nahezu konstanten Spannungsverlauf. Die Beugungsmessungen deuten durch die scharfen Reflexe der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auf einen epitaktisch gut geordneten Film und eine BaTiO_3 – $\text{SrTiO}_3[100]||\text{Pt}[100]$ -Orientierung zum Substrat hin. Entsprechend Abb. 9.4 liefert die quantitative Bestimmung der Gitterkonstante in der Oberflächenebene des Films $a = 3.87 \pm 0.03$ Å. LEED-I(V)-Messungen zur senkrechten Gitterkonstante des Films wurden leider nicht durchgeführt.

Die Literatur gibt bei einem 50:50-Verhältnis von Ba und Sr im BaTiO_3 – SrTiO_3 -Volumenmaterial einen Wert von 3.947 Å an [187]. Legt man diesen für unseren ≈ 8 uc dünnen Film zugrunde, reduziert sich die Fehlpassung zwischen Substrat und Film, verglichen mit einem reinen BaTiO_3 -Film, auf –0.7%. Dies steht allerdings immer noch im Widerspruch zu der beobachteten Spannungskurve, die auf einen ungedehnten Film oder andere Mechanismen, die zur Relaxation der Spannungen führen, hindeutet. Hier liefern die verwendeten Wachstumsraten und die Anzahl der Laserpulse auf die BaTiO_3 - bzw. SrTiO_3 -Hälften des Verdampfungsmaterials eine Erklärung. Verschiebt sich das Ba:Sr-Verhältnis zugunsten von Sr, wie es bei dem hergestellten Film der Fall ist, reduziert sich die Gitterkonstante weiter, und führt somit zu einem Verschwinden der Fehlpassung. Dies scheint plausibel und steht in Übereinstimmung mit den Beugungsmessungen und beobachteten Spannungen, auch wenn es mir nicht möglich ist, die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des Films aufzuklären. Die AES-Spektren liefern keine verlässlichen Informationen, da sich die Ba- und Sr-Signale überlagern. Auch weitere, den BaTiO_3 – SrTiO_3 -Film beeinflussende Faktoren, wie beispielsweise der Sauerstoffpartialdruck, beeinflussen die Filmspannung.

9.4.4 BaTiO₃- und SrTiO₃-Filme auf Pt und Pd (111)-Substratflächen

BaTiO₃ und SrTiO₃/Pt(111)

Die Ergebnisse aus Abb. 6.6 zeigen das Fehlen eines Beugungsbildes. Daher kann die Filmstruktur nicht bestimmt werden. Ein Vergleich mit den in der Literatur vorhandenen Arbeiten zum Wachstum von BaTiO₃ durch Laserdeposition auf (111)-Metall-Substraten liefert folgendes Bild.

LEED- und STM-Untersuchungen von BaTiO₃-Filmen auf Pt(111), die mit Magnetronspütern hergestellt und nachträglich bei 1050 K geheizt wurden, zeigten unterhalb einer halben BaTiO₃ Einheitszelle eine 30° gedrehte, +10% komprimierte BaTiO₃(111)-Filmstruktur [128]. Ab zwei Einheitszellen wurde ein Wechsel zur erwarteten, nicht rotierten und +2.3% fehlpassungsbedingten BaTiO₃(111)/Pt(111)-(2×2)-Struktur beobachtet. Weiterhin ließen die Experimente auf einen Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus schließen. Wurden die BaTiO₃-Filme bei noch höheren Temperaturen von 1250 K geheizt, bildete sich sogar eine quasikristalline Dünnschichtphase auf der Pt(111)-Oberfläche aus [130]. Unterhalb von 1000 K wurde keine epitaktische Ordnung innerhalb der Filme beobachtet.

Ob der Vorzeichenwechsel, der in unserer Spannungsmessung beobachtet wird, mit dem von Förster et al. [128] gefundenen Morphologiewechsel ab der zweiten BaTiO₃-Einheitszelle in Verbindung gebracht werden kann, ist momentan nicht eindeutig zu belegen. Dazu unterscheiden sich sowohl die zum Wachstum der Filme verwendeten Methoden, als auch die Wachstumstemperaturen zu erheblich.

Hwang [134] beobachtete bei mit gepulster Laserdeposition bei 750 °C hergestellten BaTiO₃(111)-Filmen auf Pt(111) keine pseudomorphe Epitaxie aber ein (001)-strukturiertes BaTiO₃-Wachstum, mit einer [001]-BaTiO₃-Filmorientierung senkrecht zur (111)-Substratoberfläche, ohne bevorzugte Orientierung in der Filmebene. Als möglicher Grund wird der Wechsel zwischen den BaO₃- und Ti-Lagen in der [111]-Richtung und deren Coulomb-Wechselwirkung aufgrund unterschiedlicher Nettoladung mit der negativen Elektronenwolke der Pt(111)-Oberfläche angeführt. Während die negativ geladene BaO₃-Lage abgestoßen wird, fehlen der angezogenen positiven Ti-Lage die entsprechenden Ti-O-Bindungen. Aus diesem Grund ist ein epitaktisches oder gar pseudomorphes Wachstum mit (111)-Orientierung energetisch unvorteilhaft [134]. *Ab initio* Rechnungen [188] unterstützen dieses Argument mit der Beobachtung von sehr hohen Oberflächenenergien von BaTiO₃-(111)-Flächen im Vergleich zu (001)-Flächen.

Die Erklärungen stehen in Übereinstimmung mit unseren LEED- und Spannungsmessungen, da weder Epitaxie noch fehlpassungsinduzierte Filmspannungen der entsprechenden Größenordnung ($(Y/1-\nu)_{111} \cdot \epsilon = 339 \text{ GPa} \cdot -0.023 = -7.8 \text{ GPa}$) beobachtet wurden. Es zeigt sich allerdings auch kein BaTiO₃(001)/Pt(111)-Wachstum. Interessanterweise trifft diese Beobachtung jedoch auf das ähnliche System SrTiO₃/Pt(111) zu. LEED-Beugungsmessungen nach dem Wachstum zeigen entsprechend eine kreisförmig verteilte Intensität auf einem Radius, der dem SrTiO₃(001)-(1×1) Gitterabstand entspricht (siehe Kapitel 7.4, Abb. 7.5 (c)). Eine weitere bemerkenswerte Be-

obachtung stellt die Ähnlichkeit der Spannungskurven des BaTiO₃- und des SrTiO₃-Films auf Pt(111) dar. Abweichend von dem Modell pseudomorpher Dehnung mit $\eta = +0.4\%$, $(Y/1-\nu)_{111} = 380$ GPa und $\Delta\tau_{\text{calc}} = +1.5$ GPa, zeigt sich ein nicht monotonen Verhalten, mit einem Wechsel von anfänglich kompressiven Spannungen zu Zugspannungen. Diese setzen sich bei SrTiO₃ bis zum Ende des Filmwachstums fort, verringern allerdings ihren Betrag, während es bei BaTiO₃ sogar zu einem Wechsel zurück zu kompressiven Spannungen kommt. Die Filmdicken, bei denen sich die Änderungen der Filmspannungen vollziehen, sind jedoch unterschiedlich. Bei BaTiO₃ erfolgt der erste Wechsel bei 1.5 uc und der zweite bei ca. 2 uc, während sie bei SrTiO₃ erst bei 2.5 uc und 3.5 uc beobachtet werden. Hier spielt womöglich die geringere Gitterkonstante oder Fehlpassung eine entscheidende Rolle, die es dem Film erlaubt, länger den auftretenden Filmspannungen standzuhalten, bevor ein energetisch bedingter Morphologiewechsel stattfindet. LEED-Beugungsmessungen bei einer Filmdicke von 2 uc direkt beim Wechsel zwischen kompressiven zu Zugspannungen zeigten keinerlei Beugungsreflexe und deuten darauf hin, dass in dieser Phase des Wachstums keine langreichweitige Ordnung im Film vorliegt und sich erst in der darauffolgenden Phase ausbildet. Die genaue Struktur der SrTiO₃-Lagen auf Pt(111) konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Sicherlich ist von einem ähnlich interessanten und komplexen Verhalten wie bei BaTiO₃/Pt(111) auszugehen. Weitere systematische Experimente bei verschiedenen Filmdicken und die Herstellung von Filmen mit verschiedenen Wachstumsparametern stellen eine lohnende Fortführung der Untersuchungen dar.

BaTiO₃ und SrTiO₃/Pd(111)

Die Diskussion des Zusammenspiels zwischen Spannung und Dehnung in Oxidfilmen auf Pt(111) des vorangegangenen Abschnitts soll nun mit dem Pd(111)-Substrat fortgeführt werden. Die dazugehörigen experimentellen Ergebnisse der BaTiO₃- und SrTiO₃-Filme wurden in den Abb. 6.4 und 7.3 dargestellt.

Für BaTiO₃/Pd(111) ergibt sich eine Fehlpassung von $\eta = -3\%$. Ein gemittelter biaxialer Modul in der (111)-Ebene von $(Y/1-\nu)_{111} = 339$ GPa führt zu einer berechneten Filmspannung von -10 GPa. Damit würde der (111)-orientierte Film unter 2.5-fach größerer kompressiver Spannung stehen als der (001)-orientierte. Im Experiment zeigen sich erstaunlicherweise beinahe zu vernachlässigende Spannungen. Ich gehe davon aus, dass einerseits die hohe elastische Energie aufgrund der Filmspannungen eines hypothetisch pseudomorph gedehnten Films, wie auch das von Hwang et al. bereits im vorigen Abschnitt diskutierte Argument ungünstiger Bindungsverhältnisse eines (111)-orientierten Films zum Substrat ein epitaktisch gedehntes Wachstum verhindern. Neben den Spannungsmessungen zeigen auch die Beugungsuntersuchungen kein Indiz für eine langreichweitig geordnete Filmstruktur.

Für SrTiO₃/Pd(111) zeigt sich ein vom BaTiO₃ abweichendes Verhalten. Wie bereits in Kapitel 7.5 beschrieben, wurden mit diesem System Experimente bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen durchgeführt. Das Ergebnis zeigt vier unterschiedliche Spannungskurven mit einem sehr komplexen Verhalten. Der Span-

nungsbeitrag, den die epitaktische Dehnung hier liefert, ist keineswegs offensichtlich. Geht man wieder von einem pseudomorph gedehnten Film aus, beträgt die Fehlpassung lediglich $\eta = -0.4\%$. Es ergibt sich mit dem biaxialen Modul für SrTiO_3 $(Y/1-\nu)_{111} = 380 \text{ GPa}$ eine berechnete Filmspannung von -1.5 GPa . Die Messungen aus Abb. 7.6 zeigen mit Beginn des Wachstumsprozesses das folgende Spannungsverhalten: -3.4 GPa für die ersten drei Einheitszellen (grün), -2.5 GPa für die ersten fünf Einheitszellen (blau), $+2.5 \text{ GPa}$ für die erste und -9 GPa für die darauffolgenden 2 Einheitszellen (rot) sowie -0.5 GPa für die ersten fünf und -3.8 GPa für die letzten zwei Einheitszellen (hellblau). Der theoretisch berechnete Wert lässt sich keiner der beobachteten Spannungen plausibel zuordnen. Die beiden ohne Sauerstoff hergestellten Filme (grün und rot) zeigen zusätzlich die anfänglich größten Steigungen, was im Zusammenhang mit einer sauerstofffehlstelleninduziert vergrößerten SrTiO_3 -Gitterkonstante stehen könnte. Ein entsprechender Film müsste auf dem kleineren Pd-Substrat größere kompressive Spannungen zeigen.

Im Abschnitt 9.2 wurde bereits diskutiert, dass neben den substratbedingten Dehnungen auch verschiedene PLD-Parameter auf die beobachteten Spannungen einen Einfluss haben. Eine Trennung der einzelnen Beiträge ist hier nicht möglich.

9.4.5 BaTiO_3 - und SrTiO_3 -Filme auf $\text{Fe}(001)$

Wie wir in Abschnitt 6.3 gesehen haben, zeigt bei Zimmertemperatur hergestelltes $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}(001)$ Zugspannungen. Pseudomorphes Wachstum entsprechend des Modells aus Abb. 9.3 (c) würde zu einer Gitterfehlpassung von $\eta = +1.6\%$ und damit zu Filmspannungen von $+2.8 \text{ GPa}$ führen. Diese Erwartung steht in qualitativer Übereinstimmung mit den gemessenen Spannungsänderungen, obwohl die Spannungskurve kein monoton ansteigendes Verhalten zeigt. Die Filmspannung, die sich aus der Steigung der Spannungskurve der ersten Einheitszelle ergibt, beträgt $+4.0 \text{ GPa}$. Anschließend sinkt die Filmspannung auf $+2.1 \text{ GPa}$ ab und zeigt ab der fünften Einheitszelle einen konstanten Spannungswert und damit keine weitere Zunahme der Filmspannung im weiteren Wachstum des BaTiO_3 -Films.

Da meine LEED-Beugungsmessungen keine epitaktische Ordnung aufzeigen, kann eine Zuordnung der gemessenen Spannungen zu dem im Film vorherrschenden Dehnungszustand nur anhand der Literatur [126] erfolgen. Es ist bekannt, dass wenige Einheitszellen dünne BaTiO_3 -Filme auf $\text{Fe}(001)$ einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus folgen. Nach der ersten abgeschlossenen BaTiO_3 -Lage setzt anschließend ein 3D-Inselwachstum ein. Basierend auf dem Vergleich mit den Spannungsmessungen kann man schlussfolgern, dass die erste BaTiO_3 -Lage unter größeren Zugspannungen steht als man für pseudomorphes Wachstum erwarten würde. Das anschließende Inselwachstum zeigt ebenfalls Zugspannungen, die allerdings geringer ausfallen. Eine mögliche Erklärung ist die Verringerung der Filmspannung durch Inselkantenrelaxationen [39, 46, 147–149]. Der veränderte Spannungsverlauf ab der fünften Einheitszelle lässt einen Wechsel zu einer ungeordneten spannungsfreien BaTiO_3 -Phase vermuten. Die Beugungsuntersuchungen aus Abb. 6.5 (c) unterstützen diese Annahme.

Für SrTiO₃/Fe(001) ist unter geeigneten Wachstumsbedingungen aufgrund der Ähnlichkeit zur BaTiO₃-Struktur von einer vergleichbaren Anordnung der Kristallgitter während des Herstellungsprozesses auszugehen. Jedes Sauerstoffatom der Oxidgitterstruktur nimmt den Platz über einem Eisenatom ein. Diese Orientierung zwischen SrTiO₃ und Fe mit Fe(001)[110] || SrTiO₃(001)[100] entsprechend Abb. 9.3 (c) wurde für die umgekehrte Abfolge von Film und Substrat bereits beobachtet [189].

Der Fall pseudomorpher Epitaxie würde zu einer Dehnung des SrTiO₃-Films auf dem Fe(001)-Substrat und somit zu positiven Zugspannungen führen. Basierend auf dem SrTiO₃-Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 2.76 Å und der Gitterkonstante des kubisch raumzentrierten Eisens ergäbe sich eine Gitterfehlpassung von $\eta = +4.0\%$ und Filmspannungen von +14.1 GPa. Der Vergleich zeigt, dass dieser Spannungswert experimentell (siehe Abb. 7.4) nicht beobachtet wird, auch wenn Zugspannungen im aufgetragenen SrTiO₃-Film auftreten. Diese fallen um einen Faktor 4 geringer aus und betragen +3.8 GPa. Zu den geringen Filmspannungen trägt auch bei, dass bis zu einer Schichtdicke von einer Einheitszelle keine Spannungsänderungen beobachtet werden. Eine entscheidende Rolle für das Spannungsverhalten spielen die Wachstumsbedingungen. Für das Wachstum auf Fe können wir nicht hohe Temperaturen bei hohen Sauerstoffpartialdrücken einsetzen, da diese zu einer vollständigen Oxidation des Fe-Kristalls führten. Daher herrschen hier keine idealen Wachstumsbedingungen vor. Dies ist wahrscheinlich ein wichtiger Punkt beim Verständnis der geringen Filmspannungen. Aus der Literatur sind mir keine Strukturuntersuchungen für SrTiO₃/Fe(001) bekannt, die zur Verknüpfung mit den von mir beobachteten Spannungen herangezogen werden könnten.

9.5 Stöchiometrie der BaTiO₃- und SrTiO₃-Filme

Neben der strukturellen Charakterisierung der Filme mit LEED und LEED-I(V)-Messungen, habe ich die Auger-Elektronen-Spektroskopie eingesetzt, um die element-spezifische Zusammensetzung der Filme zu untersuchen.

Die anfänglich nur qualitativen Abschätzungen der Filmstöchiometrie wurden später durch einfache quantitative Analysen der Stöchiometrie anhand der Signalhöhen im Auger-Spektrum der vorkommenden Elemente Ba, Sr, Ti und O in zahlreichen Filmen vervollständigt. Die Unterabbildungen (b) und (c) in Abb. 9.6 zeigen spaltenweise verschiedene AES-Spektren von BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen auf verschiedenen Substraten. Dabei sind die aufgetragenen Intensitätsverhältnisse der Elemente innerhalb eines Spektrums jeweils auf das Ti-Signal (AES-Signal bei 387 eV) normiert, um sie untereinander vergleichbar zu machen.

Interessanterweise sieht man, dass selbst PLD mit seinem oft zitierten Vorteil [62,68,156,191,192], ein stöchiometrisch korrekt eingestelltes Verdampfungsgut eins zu eins auf das Substrat zu übertragen, keineswegs durchgängig stöchiometrisch einheitliche Filme liefert. Viele andere Parameter wie Temperatur, Sauerstoffhintergrunddruck, Pulsfrequenz und Substratoberfläche spielen ebenso eine entscheidende Rolle. Generell sind Verarmungen von Ba oder Sr im Vergleich zum Ti zu beobachten,

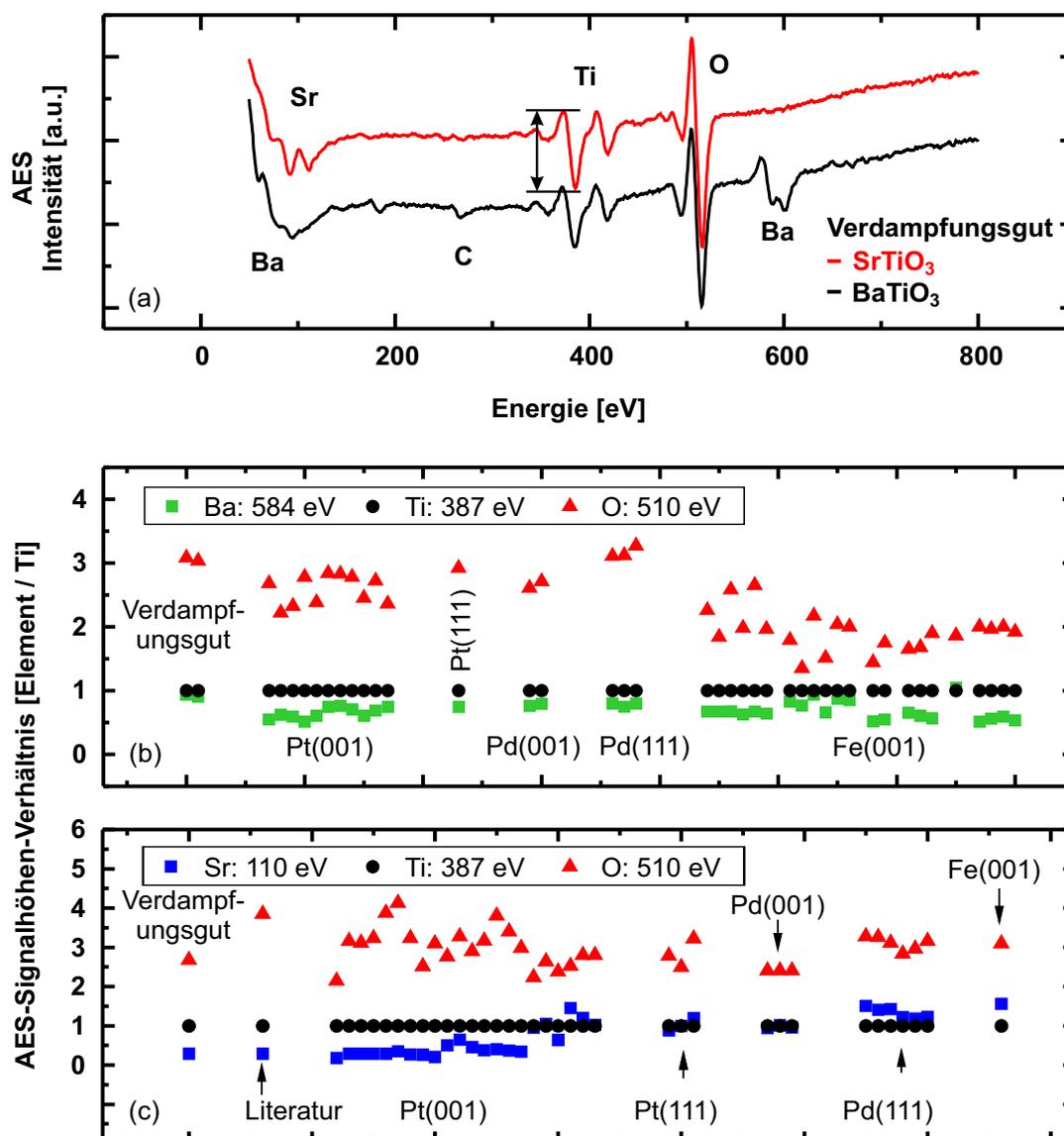


Abbildung 9.6: Auger-Signal-Verhältnisse der BaTiO₃- und SrTiO₃-Filme. (a) AES-Spektren der Verdampfungsgutmaterialien. Die Verhältnisse werden wie am Beispiel von Ti (387 eV) gezeigt, aus der Signalthöhe (Pfeil) bestimmt. (b) und (c) zeigen spaltenweise angeordnete AES-Verhältnisse von BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen auf verschiedenen Substraten im Vergleich zu den in (a) bestimmten Verhältnissen des Verdampfungsguts sowie einem SrTiO₃-AES-Verhältnis aus der Literatur [190].

obwohl beide Elemente im gleichen Verhältnis in den jeweiligen Verdampfungsgut-Substraten vorkommen. Noch viel ausgeprägter sind die Schwankungen im O-Verhältnis. Auch in anderen experimentellen Arbeiten wurden mit XPS Ba:Ti:O-Verhältnisse von 0.7:1:3.0 beobachtet [128, 168] und sogar ein variables Sauerstoffverhältnis bzw.

die Sauerstofffehlstellenkonzentration als möglicher Mechanismus zum Ausgleichen von Zugspannungen durch theoretische Betrachtungen [12] identifiziert.

Um die Filme nicht nur untereinander vergleichen zu können, sondern auch einen möglichen Vergleichsstandard zur Berücksichtigung spektrometertypischer Einflüsse zu haben, wurden ebenso AES-Spektren, wie sie in Abb. 9.6 (a) zu sehen sind, der reinen BaTiO₃- und SrTiO₃-Materialien des jeweils verwendeten Verdampfungsguts aufgenommen. Experimentell wurde dazu der Halter des Verdampfungsguts an die Probenposition gebracht. Leider ließen sich die BaTiO₃- und SrTiO₃-Materialien auf diese Art nicht von Adsorbaten wie Kohlenstoff (siehe Abb. 9.6 (a)) im UHV säubern, so dass die Idee entstand, dünne einkristalline BaTiO₃- und SrTiO₃-Biegekristallsubstrate zu verwenden. Direkt an den Probenhalter montiert, wäre es möglich sie mittels Ar-Ionenbeschuss und Heizzyklen zu säubern. Aber auch diese Vorgehensweise brachte nicht das gewünschte Ergebnis, da es sich als unmöglich herausstellte, die dünnen Oxideinkristalle einzuspannen und zu heizen, ohne sie zu zerbrechen. Wir sind zu dem Schluss gekommen, dass die Messung der AES-Spektren von einkristallinen BaTiO₃ und SrTiO₃ zur Erweiterung der quantitativen Auswertungen einer speziellen Kristallhalterung bedarf. Dies ist für zukünftige Experimente geplant.

Die Ergebnisse aus Abb. 9.6 haben weitreichende Konsequenzen. Man hätte vermutet, dass BaTiO₃- und SrTiO₃-Filme durch ein konstantes Verhältnis der Auger-Intensitäten der Elemente charakterisiert sind. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Insbesondere gibt es starke Schwankungen im Sauerstoffgehalt der Filme. Wir erklären dies mit einer bis jetzt noch nicht im Detail verstandenen Abhängigkeit der Filmstöchiometrie von den Herstellungsparametern. Die Aussage, dass PLD zu stöchiometrisch konstanten Filmen führt, die die Elementverteilung des Aufdampfungs-guts widerspiegeln, ist nicht zu halten. Dieses Resultat ist für das Verständnis der Filmspannungen von größter Bedeutung, da Sauerstoffdefizite zu stark veränderten Gitterparametern führen [11, 12, 157, 166].

9.6 Spannungen und Phononenspektroskopie an BaTiO₃-Filmen

Wie bereits in vorangegangenen Abschnitten erwähnt wurde, liefern Spannungen und Dehnung die Möglichkeit die elektrischen Eigenschaften wie Polarisierung, die Größe der dielektrischen Konstante usw. in atomar dünnen ferroelektrischen Schichten zu beeinflussen. Es können gezielte Veränderungen der Filmspannung an diesen Filmen beispielsweise über die Wahl des Substrats oder anhand verschiedener Herstellungsparameter vorgenommen werden, womit sich eine direkte Verbindung zu möglichen Anwendungen und elektrischen Bauteilen ergibt [8, 9, 121, 166, 183, 193]. Dabei spielen auch remanente Restspannungen in ferroelektrischen Filmen eine wesentliche Rolle.

Während sich Filmdehnungen über Beugungsexperimente bestimmen lassen, ist ein direkter Zugang zu Spannungen nur durch *in situ* Spannungsmessungen während des Filmwachstums möglich. Eine indirekte Methode wie die Raman-Spektroskopie ist in der Lage, eine Abschätzung der Restspannungen über die Verschiebung von

Oberflächen-Phonon-Moden zu liefern [194, 195]. Da es allerdings aufgrund von Relaxationsmechanismen wie Fehlstellen-, Versetzungs- oder Domainenbildung [196–198] schwierig ist, den genauen Anteil an substratinduzierten Spannungen in epitaktischen Filmen zu bestimmen, stellen unsere Spannungsmessungen eine vielversprechende Ergänzung dar.

Einen weiteren Zugang zu Phononenspektren liefert die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS). So wurden zeitgleich zu dieser Arbeit auch erste HREELS-Spektren von nanometerdünnen gedehnten BaTiO₃-Filmen auf Pt(001) bzw. auf Au(001) im Rahmen unseres SFB-Teilprojektes B8 in der Gruppe von Prof. Widdra an der Universität Halle gemessen. Dabei war das Ziel, das Weichwerden von Schwingungsmoden als Funktion der Verspannung durch Gitterfehlpassung zu bestimmen. Pt und Au als Substratmaterialien verursachen eine Gitterfehlpassung gleicher Größenordnung aber unterschiedlichen Vorzeichens von $\pm 2\%$. Anhand der Spektren konnten die 3 dipolaktiven Moden des Fuchs-Kliwer-Phonons zugeordnet und eine Frequenzabsenkung beobachtet werden.

Die Absenkung oder Verschiebung der Signale in den Phononenspektren vollzieht sich allerdings ungeachtet des Vorzeichens der Dehnung. Diese interessante und unerwartete Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass hier nicht die Änderungen der Bindungsverhältnisse aufgrund der Fehlpassung, sondern die dielektrische Wirkung zwischen Substrat und Film die entscheidendere Rolle bei der Verschiebung der Phononenfrequenzen spielt.

Unsere Messungen deuten anhand des linearen Verhaltens der Spannungskurve über den gesamten Wachstumsprozess von 18 uc BaTiO₃ auf Pt(001) (siehe Abb. 6.3) ein konstantes epitaktisches Wachstum ohne Relaxationen an. Ein fehlpassungsinduzierter Einfluss auf die Gitterschwingungen kann damit für die weit dünneren mittels HREELS untersuchten BaTiO₃-Filme als konstant angenommen werden. Tatsächlich ist allerdings eine lineare Verschiebung zu beobachten, die möglicherweise durch Grenzflächeneffekte zwischen den Oxidschichten hervorgerufen wird. Eine Diskussion des Beitrags von Filmspannung und Gitterdehnung für die Phononenspektroskopie von BaTiO₃-Filmen beruhend auf *ab initio* Rechnungen ist momentan noch nicht möglich, da entsprechende Rechnungen noch nicht ausgeführt wurden.

Für detailliertere Einblicke in die Kopplungsmechanismen zwischen BaTiO₃-Filmen und dem Substratmaterial hinsichtlich Filmdehnung und dielektrischen Einflüssen sind weiterführende experimentelle Untersuchungen und die Unterstützung durch die Theorie nötig. Aber auch hier stellen die Oxidfilme aufgrund ihrer Struktur und der komplexen Phasendiagramme eine große Herausforderung für *ab initio* Rechnungen dar. Es existieren Arbeiten, die sich mit den gitterdynamischen Eigenschaften von ferroischen Perowskitoxiden als Volumenmaterial beschäftigen [199–203], jedoch stehen meines Wissens nach Untersuchungen an dünnen Filmen unter Berücksichtigung der Kopplung zu einem Substrat weiterhin aus.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde erstmals ein Messaufbau entwickelt, der eine optische 2-Strahl-Krümmungsmessung an einem Metallsubstrat-Biegekristall mit PLD zur *in situ* Bestimmung von Filmspannungen in wenigen atomaren Lagen dünnen BaTiO₃- und SrTiO₃-Filmen vereint. Für diese experimentell anspruchsvolle Aufgabe war es notwendig, den zuvor für Spannungsmessungen bei der Metallepitaxie unter UHV-Bedingungen bei 300 K entwickelten Probenhalter um spezielle Abschirmelemente zu erweitern und eine geeignete Substratheizung zu entwerfen. Es mussten Wachstumstemperaturen von ca. 700°C bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar realisiert werden, die die Vereinbarkeit mit gängigen oberflächenphysikalischen Analysemethoden an den Rand der mit meiner UHV-Anlage erreichbaren Möglichkeiten gebracht hat.

Durch die entsprechenden Wachstumsbedingungen und eine sorgfältige Wahl der Metall-Einkristall-Substrate Pt, Pd, und Fe war es möglich epitaktisch langreichweitig geordnete BaTiO₃- und SrTiO₃-Filme herzustellen und mit LEED, LEED-I(V), AES und *in situ* Spannungsmessungen zu untersuchen.

Auf den (001)-Oberflächen von Pt und Pd bestimmt die Gitterfehlpassung die auftretenden Filmspannungen. Eine Übereinstimmung zwischen experimentell beobachteten und anhand linearer Elastizitätstheorie berechneten Filmspannungen ist lediglich im Fall von BaTiO₃/Pd(001) nicht gegeben. Hier spielt vermutlich die große Fehlpassung von +3% eine entscheidende Rolle. Eine Erweiterung und Korrektur der freien elastischen Energie mit Termen 3. Ordnung bezüglich der Dehnung würde darüber Aufschluss geben. Leider sind die entsprechenden elastischen Konstanten für BaTiO₃ nicht tabelliert.

Auf dem Substratmaterial Fe(001) konnten die für ein epitaktisches Wachstum der Oxidfilme notwendigen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücke nicht realisiert werden, da die Fe-Kristalle unter diesen Bedingungen augenblicklich stark oxidieren. Es wurden Spannungen in qualitativer Übereinstimmung mit der Gitterfehlpassung gemessen. Quantitativ zeigten sich allerdings Abweichungen, die sehr wahrscheinlich auf die unvollständige epitaktische Ordnung zurückzuführen sind.

Das PLD-Wachstum von BaTiO₃ und SrTiO₃ auf (111)-Flächen von Pd und Pt führte zu Filmen, die kein geordnetes Beugungsbild liefern. Die Spannungsmessungen zeigen dabei ein sehr unterschiedliches Verhalten. Die Variationen, reichen von weitestgehend spannungsfreien Filmen wie BaTiO₃/Pd(111) bis hin zu einem noch nicht vollständig verstandenen komplexen Spannungsverhalten. BaTiO₃/Pt(111) zeigt einen Wechsel von anfänglich kompressiven Spannungen, zu Zugspannungen und zurück zu kompressiven Spannungen und endet ab einer Filmdicke von 6 uc in einem vollständig relaxierten Zustand. Auch bei den SrTiO₃-Filmen sind weitere interessante Spannungsverläufe zu beobachten. Auf Pt(111) zeigen sich nicht monoton verlaufende

Zugspannungen, während $\text{SrTiO}_3/\text{Pd}(111)$ zu kompressiven Spannungsänderungen neigt. Dieses Verhalten stimmt qualitativ mit der Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat überein. Die Pt-Gitterkonstante ist größer, die Pd-Gitterkonstante ist kleiner als die SrTiO_3 -Gitterkonstante. Außerdem beeinflussen Wachstumsparameter wie Sauerstoffpartialdruck und Temperatur die beobachteten Filmspannungen maßgeblich. Ich habe gezeigt, dass der Einfluss der Temperatur auf die Fehlpassung eher eine untergeordnete Rolle spielt und für unsere Betrachtungen und Analysen in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Auch weitere PLD-spezifische Einflussgrößen wie Pulsenergie, Pulsfrequenz und Energiedichte beeinflussen die Spannungen. Im Allgemeinen spielen die Wachstumsparameter eine sehr entscheidende Rolle für die Filmmorphologie und somit für die auftretenden Spannungen, wie es in der Literatur beschrieben ist, und wie es auch das Beispiel $\text{SrTiO}_3/\text{Pt}(001)$ zeigt. Diese Untersuchungen zum Einfluss PLD-typischer Parameter auf das Spannungsverhalten gilt es auszuweiten.

Einige beobachtete Filme zeigen für moderate Fehlpassungen $\leq 3\%$ Spannungen in erstaunlich guter Übereinstimmung zu den theoretischen Werten der linearen Elastizitätstheorie. Dies rechtfertigt damit auch die Anwendbarkeit der elastischen Konstanten der Volumenmaterialien BaTiO_3 und SrTiO_3 auf wenige Atomlagen dünne Filme bei hohen Temperaturen von 700°C . Im Unterschied zu Spannungsmessungen bei Metallepitaxie ist eine Proportionalität zwischen Gitterfehlpassung und resultierenden Spannungen jedoch nicht in allen Fällen gegeben. Der Grund ist das komplexe Wechselspiel zwischen substratvermittelter Dehnung und der Abhängigkeit der Filmgitterstruktur von Wachstumsbedingungen und PLD-Parametern. Nur eine separate Bestimmung von Spannungen und Dehnungen kann zu einem vollständigen Verständnis der involvierten Einflussgrößen führen. Hilfreich ist unter diesem Gesichtspunkt die Kombination von Spannungsmessungen mit zusätzlichen Strukturuntersuchungen wie der Oberflächen-Röntgenbeugung [204, 205].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden BaTiO_3 und SrTiO_3 , zwei aufgrund ihrer ferroelektrischen Eigenschaften häufig untersuchten Oxide, auf Metallsubstraten verschiedener Orientierung aufgedampft und die dabei auftretenden Spannungsänderungen beobachtet. Erste Messungen an Multischichtsystemen wie $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Pt}(001)$, $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(001)$ sowie an dem Mischsystem $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3/\text{Pt}(001)$ zeigen die universellen Einsatzmöglichkeiten der Messapparatur für die Herstellung von Multilagenn und Mischsystemen. Hieraus ergeben sich Ansatzpunkte für zukünftige Untersuchungen. Äußerst interessant wären Messungen an Materialien, die sowohl ferroelektrische sowie ferromagnetische Eigenschaften miteinander vereinen, wie beispielsweise Bismutferrit (BiFeO_3) [206].

Eine weitere Möglichkeit für zukünftige Experimente auf Grundlage der vorliegenden Arbeit ist das schichtweise Wachstum von ferroelektrischen dünnen Filmen bedeckt mit ferromagnetischen Kobalt- oder Eisen-Monolagen. Theoretische Arbeiten haben für Eiseninseln auf BaTiO_3 die Aufhebung der bisher bekannten superparamagnetischen Grenzgröße aufgrund der Kopplung zum Substrat vorhergesagt [207]. Strukturelle Untersuchungen wie auch Spannungsmessungen könnten zu einem besseren Verständnis dieses Verhaltens führen. Sowohl die Herstellung mittels PLD als auch

experimentelle Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften mit MOKE sind an der von mir beschriebenen und verwendeten UHV-Anlage möglich. Eine Besonderheit stellt dabei der mit flüssig Helium gekühlte Manipulator dar, der tiefe Temperaturen bis hinab zu 30 K ermöglicht [81, 208]. Das vorhandene Bruker-Magnetsystem [209] stellt zusätzlich Magnetfelder von 0.7 T innerhalb der Filmebene sowie senkrecht dazu zur Verfügung, und die *in situ* Untersuchung von superparamagnetischen Strukturen auf BaTiO₃ erscheint möglich und lohnend.

A Zusammenhänge zwischen den elastischen Konstanten

Die elastischen Tensoren in ihrer Matrixschreibweise lauten für das kubische und für das tetragonale Kristallsystem:

$$c_{ij}^{kubisch} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

$$c_{ij}^{tetragonal} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{12} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Die reziproken Zusammenhänge $s_{ij} = f(c_{ij})$ der Gleichungen (2.4) und (2.5) sind im kubischen Fall gegeben durch:

$$s_{11} = \frac{(c_{11} + c_{12})}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad (\text{A.3a})$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad (\text{A.3b})$$

$$s_{44} = 1/c_{44}, \quad (\text{A.3c})$$

und im tetragonalen Fall

$$s_{11} + s_{12} = \frac{c_{33}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}, \quad (\text{A.4a})$$

$$s_{11} - s_{12} = \frac{1}{(c_{11} - c_{12})}, \quad (\text{A.4b})$$

$$s_{13} = \frac{-c_{13}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}, \quad (\text{A.4c})$$

$$s_{33} = \frac{(c_{11} + c_{12})}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}, \quad (\text{A.4d})$$

$$s_{44} = 1/c_{44}, \quad (\text{A.4e})$$

$$s_{66} = 1/c_{66}. \quad (\text{A.4f})$$

Literaturverzeichnis

- [1] GRINBERG, ILYA, D. VINCENT WEST, MARIA TORRES, GAOYANG GOU, DAVID M. STEIN, LIYAN WU, GUANNAN CHEN, ERIC M. GALLO, ANDREW R. AKBASHEV, PETER K. DAVIES, JONATHAN E. SPANIER und ANDREW M. RAPPE: *Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials*. Nature, 503(7477):509–512, November 2013.
- [2] MAENO, Y., H. HASHIMOTO, K. YOSHIDA, S. NISHIZAKI, T. FUJITA, J.G. BEDNORZT und F. LICHTENBERG: *Superconductivity in a layered perovskite without copper*. Nature, 372(6506):532–534, 1994.
- [3] WOLF, S. A., D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNÁR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA und D. M. TREGER: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science, 294(5546):1488–1495, November 2001.
- [4] KIMURA, T., T. GOTO, H. SHINTANI, K. ISHIZAKA, T. ARIMA und Y. TOKURA: *Magnetic control of ferroelectric polarization*. Nature, 426(6962):55–58, November 2003.
- [5] EERENSTEIN, W., N. D. MATHUR und J. F. SCOTT: *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, 442(7104):759–765, August 2006.
- [6] SCHLOM, D.G., J.H. HAENI, J. LETTIERI, C.D. THEIS, W. TIAN, J.C. JIANG und X.Q. PAN: *Oxide nano-engineering using MBE*. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 87(3):282–291, 2001.
- [7] MARTIN, L.W., Y.-H. CHU und R. RAMESH: *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 68(4-6):89–133, Mai 2010.
- [8] BIBES, MANUEL, JAVIER E. VILLEGAS und AGNES BARTHELEMY: *Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics*. Advances in Physics, 60(1):5–84, Januar 2011.
- [9] ZUBKO, PAVLO, STEFANO GARIGLIO, MARC GABAY, PHILIPPE GHOSEZ und JEAN-MARC TRISCONI: *Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures*. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2(1):141–165, Februar 2011.
- [10] KALININ, SERGEI V. und NICOLA A. SPALDIN: *Functional Ion Defects in Transition Metal Oxides*. Science, 341(6148):858–859, 2013.

- [11] KIM, YOUNG-MIN, JUN HE, MICHAEL D. BIEGALSKI, HAILEMARIAM AMBAYE, VALERIA LAUTER, HANS M. CHRISTEN, SOKRATES T. PANTELIDES, STEPHEN J. PENNYCOOK, SERGEI V. KALININ und ALBINA Y. BORISEVICH: *Probing oxygen vacancy concentration and homogeneity in solid-oxide fuel-cell cathode materials on the subunit-cell level*. Nat Mater, 11(10):888–894, Oktober 2012.
- [12] ASCHAUER, ULRICH, RETO PFENNINGER, SVERRE M. SELBACH, TOR GRANDE und NICOLA A. SPALDIN: *Strain-controlled oxygen vacancy formation and ordering in CaMnO₃*. Phys. Rev. B, 88(5):054111–, August 2013.
- [13] SANDER, D. und H. IBACH: *Surface free energy and surface stress*. In: BONZEL, H. P. (Herausgeber): *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Band 42 der Reihe *New Series III*, Seiten 1–49. Springer, Berlin, 2001.
- [14] SANDER, D.: *The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films*. Reports on Progress in Physics, 62(5):809, 1999.
- [15] SCHARF, THORSTEN, JÖRG FAUPEL, KAI STURM und HANS-ULRICH KREBS: *Intrinsic stress evolution in laser deposited thin films*. Journal of Applied Physics, 94(7):4273–4278, 2003. journal article.
- [16] STURM, KAI, SEBASTIAN FAEHLER und HANS-ULRICH KREBS: *Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas*. Applied Surface Science, 154-155(0):462–466, Februar 2000.
- [17] ABERMANN, R.: *Measurements of the intrinsic stress in thin metal films*. Vacuum, 41(4-6):1279–1282, 1990.
- [18] CAMMARATA, R.C.: *Surface and interface stress effects in thin films*. Progress in Surface Science, 46(1):1–38, 1994. cited By (since 1996) 273.
- [19] SPAEPEN, F.: *Interfaces and stresses in thin films*. Acta Materialia, 48(1):31–42, Januar 2000.
- [20] KOCH, R.: *Intrinsic stress of epitaxial thin films and surface layers*. In: KING, D.A. und D.P. WOODRUFF (Herausgeber): *Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers*, Band Volume 8, Seiten 448–489. Elsevier, 1997.
- [21] SPAEPEN, FRANS und ALISON L SHULL: *Mechanical properties of thin films and multilayers*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1(5):679–683, Oktober 1996.
- [22] SANDER, D.: *Stress measurements of atomic layers and at surfaces*. In: *Stress and Strain in Epitaxy*, Seiten 221–242. Elsevier, 2002.

- [23] IBACH, HARALD: *The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures*. Surface Science Reports, 29(5-6):195 – 263, 1997.
- [24] BACH, CLAUDIA E., MARGRET GIESEN, HARALD IBACH und T. L. EINSTEIN: *Stress Relief in Reconstruction*. Phys. Rev. Lett., 78(22):4225–4228, Juni 1997.
- [25] NIX, WILLIAM D.: *Mechanical properties of thin films*. Metallurgical Transactions A, 20(11):2217–2245, 1989.
- [26] PLANCK, MAX: *Einführung in die Mechanik deformierbarer Körper*. Hirzel, Leipzig, 1922.
- [27] REISMANN, HERBERT und PETER S. PAWLINK: *Elasticity - Theory and Applications*. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [28] NYE, J. F.: *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, New York, 1985.
- [29] SOMMERFELD, ARNOLD: *Mechanik der deformierbaren Medien*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1964.
- [30] VOIGT, WOLDEMAR: *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Stuttgart, 1966.
- [31] LANDAU, L. D. und E.M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der Theoretischen Physik - Band VII - Elastizitätstheorie*. Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
- [32] GUTJAHR-LÖSER, T.: *Magnetoelastische Kopplung in oligatomaren Filmen*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999.
- [33] LIAKOS, J. K. und G. A. SAUNDERS: *Application of the Landau theory to elastic phase transitions*. Philosophical Magazine A, 46:217–242, 1982.
- [34] SANDER, DIRK, ZHEN TIAN und JÜRGEN KIRSCHNER: *The role of surface stress in structural transitions, epitaxial growth and magnetism on the nanoscale*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(13):134015, 2009.
- [35] EVERY, A. G. und A. K. MCCURDY: *Elastic constants s, c - Cubic system. Miscell. comp. (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 29a. Springer, Berlin Heidelberg, 1992.
- [36] EVERY, A. G. und A. K. MCCURDY: *Elastic constants s, c - Tetragonal system, 6 constants (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 29a. Springer, Berlin Heidelberg, 1992.
- [37] BRANTLEY, W. A.: *Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices*. J. Appl. Phys., 44:534, 1973.

- [38] EVERY, A. G. und A. K. McCURDY: *Elastic constants s , c - Cubic system. Elements (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 29a. Springer, Berlin Heidelberg, 1992.
- [39] SANDER, D., S. OUAZI, V. S. STEPANYUK, D. I. BAZHANOV und J. KIRSCHNER: *Stress oscillations in a growing metal film*. Surface Science, 512(3):281 – 286, 2002.
- [40] PAN, WEI, DIRK SANDER, MINN-TSONG LIN und JÜRGEN KIRSCHNER: *Stress oscillations and surface alloy formation during the growth of FeMn on Cu(001)*. Phys. Rev. B, 68(22):224419–, Dezember 2003.
- [41] GRIESSEN, R.: *A capacitance torquemeter for de Haas-van Alphen measurements*. Cryogenics, 13(6):375–377, Juni 1973.
- [42] HÖPFL, T.: *Biegebalkenmagnetometrie an ferromagnetischen Filmen*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [43] SCHELL-SOROKIN, A. J. und R. M. TROMP: *Mechanical stresses in (sub)monolayer epitaxial films*. Phys. Rev. Lett., 64(9):1039–, Februar 1990.
- [44] MARTINEZ, ROBERT E., WALTER M. AUGUSTYNIAK und JENE A. GOLOVCHENKO: *Direct measurement of crystal surface stress*. Phys. Rev. Lett., 64(9):1035–, Februar 1990.
- [45] MÜLLER, P. und R. KERN: *About the measurement of absolute isotropic surface stress of crystals*. Surface Science, 301(1-3):386–398, Januar 1994.
- [46] SANDER, D., S. OUAZI, A. ENDERS, TH. GUTJAHR-LÖSER, V. S. STEPANYUK, D. I. BAZHANOV und J. KIRSCHNER: *Stress, strain and magnetostriction in epitaxial films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(16):4165–, 2002.
- [47] KURY, P., T. GRABOSCH und M. HORN VON HOEGEN: *SSIOD: The next generation*. Review of Scientific Instruments, 76(2):023903, 2005.
- [48] PREMPER, J., D. SANDER und J. KIRSCHNER: *A combined surface stress and magneto-optical Kerr effect measurement setup for temperatures down to 30 K and in fields of up to 0.7 T*. Rev. Sci. Instrum., 83(7):073904–8, Juli 2012.
- [49] KOCH, R., H. LEONHARD und R. ABERMANN: *The influence of O₂, H₂, H₂O, N₂, CO and CH₄ on the structure of thin silver films investigated by ultrahigh vacuum internal stress measurements*. Thin Solid Films, 89(2):117–124, März 1982.
- [50] KOCH, R., H. LEONHARD, G. THURNER und R. ABERMANN: *A UHV-compatible thin-film stress-measuring apparatus based on the cantilever beam principle*. Review of Scientific Instruments, 61(12):3859–3862, 1990.

- [51] SANDER, D. und H. IBACH: *Experimental determination of adsorbate-induced surface stress: Oxygen on Si(111) and Si(100)*. Phys. Rev. B, 43(5):4263–4267, Februar 1991.
- [52] HAISS, W. und J.K. SASS: *Adsorbate-induced surface stress at the solid—electrolyte interface measured with an STM*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 386(1-2):267–270, April 1995.
- [53] SANDER, D., A. ENDERS und J. KIRSCHNER: *A simple technique to measure stress in ultrathin films during growth*. Review of Scientific Instruments, 66(9):4734–4735, 1995.
- [54] *5MM - 325 - 0,8 +25CM - 670 - 3 -TO7 - A4.5 - 2*, Schäfter+Kirchhoff GmbH, Kieler Straße 212, 22525 Hamburg. <http://www.SuKHamburg.de>.
- [55] *Segmented Photodiode, SPOT Series SPOT-2DMI TO-18, through OSI Optoelectronics*. <http://www.osioptoelectronics.com>.
- [56] *Model 301-DIV (2x), UDT Instruments, San Diego, CA, USA*. <http://www.udtinstruments.com>.
- [57] *Mitutoyo thickness gauge 543-250B, range 12.7mm, resolution 0.001mm, Mitutoyo Deutschland GmbH, Borsigstr. 8 - 10, 41469 Neuss*. <http://www2.mitutoyo.de>.
- [58] *P-841.10 with E-665 LVPZT Controller/Amplifier, PI, Physik Instrumente GmbH & Co. KG; Römerstraße 1, 76228 Karlsruhe, Germany*. <http://www.pi.ws>.
- [59] STONEY, G. G.: *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis*. Proc. Roy. Soc. A, 82:534, 1909.
- [60] DAHMEN, K., S. LEHWALD und H. IBACH: *Bending of crystalline plates under the influence of surface stress – a finite element analysis*. Surface Science, 446(1-2):161 – 173, 2000.
- [61] DAHMEN, K., H. IBACH und D. SANDER: *A finite element analysis of the bending of crystalline plates due to anisotropic surface and film stress applied to magnetoelasticity*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 231(1):74 – 84, 2001.
- [62] SCHWARZKOPF, J. und R. FORNARI: *Epitaxial growth of ferroelectric oxide films*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 52(3):159–212, September 2006.
- [63] CHRISEY, D. B. und G. K. HUBLER: *Pulsed Laser deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [64] SMITH, DONALD L.: *Thin-Film Deposition*. McGraw-Hill, Inc., 1995.

- [65] EASON, ROBERT: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, 2007.
- [66] WILLMOTT, P. R. und J. R. HUBER: *Pulsed laser vaporization and deposition*. Rev. Mod. Phys., 72(1):315–328, Januar 2000.
- [67] WILLMOTT, P.R.: *Deposition of complex multielemental thin films*. Progress in Surface Science, 76(6-8):163–217, Oktober 2004.
- [68] CHRISTEN, H M und G ERES: *Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(26):264005–, 2008.
- [69] *Premix 248 nm, 0.13 % Fluor, 2.44 % Helium, 3.42 % Krypton, Rest Neon, 20 l, 110 bar, Ventilanschluß 8 VA; Linde AG Geschäftsbereich Linde Gas, Gradestr. 107, 12347 Berlin, Germany*. <http://www.linde-gas.de>.
- [70] *Coherent Lambda Physik GmbH, Hans-Böckler-Strasse 12, D - 37079 Göttingen, Germany*. <http://www.coherent.com>.
- [71] *Quarzglas (Fused Silica) VPCF40-DUVQ-L, VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH, Gabelsbergerstraße 9, 07749 Jena, Germany*. <http://www.vacom.de>.
- [72] *Bikonvexlinse Quarzglas, G311-224-000, f=500, ø=50; Qioptiq Photonics GmbH & Co. KG, Königsallee 23, 37081 Göttingen, Germany*. <http://www.qioptiq.de>.
- [73] IBACH, H.: *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer, Berlin, 1st Auflage, 2006.
- [74] OURA, K., V.G. LIFSHITS, A.A. SARANIN, A.V. ZOTOV und M. KATAYAMA: *Surface Science*. Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, 1st Auflage, 2003.
- [75] ERTL, G. und J. KÜPPERS: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1975.
- [76] HENZLER, MARTIN und WOLFGANG GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, Stuttgart, 2nd Auflage, 1994.
- [77] SEAH, M. P. und W. A. DENCH: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal., 1(1):2–11, Februar 1979.
- [78] *Stingray F-125, Sony ExView HAD CCD Sensor ICX 445, Allied Vision Technologies GmbH, Taschenweg. 2a, D-07646 Stadtroda / Germany*. www.alliedvisiontec.com.
- [79] ZHANG, J, J.H NEAVE, B.A JOYCE, P.J DOBSON und P.N FAWCETT: *On the RHEED specular beam and its intensity oscillation during MBE growth of GaAs*. Surface Science, 231(3):379–388, Mai 1990.

- [80] KLEIN, J, C HÖFENER, L ALFF und R GROSS: *In situ monitoring of the growth of oxide thin films at high oxygen pressure*. Superconductor Science and Technology, 12(11):1023–, 1999.
- [81] *CryoVac Gesellschaft für Tieftemperaturtechnik mbH & Co KG, Heuserweg 14, 53842 Troisdorf, Germany*. <http://www.CryoVac.de>.
- [82] *IMPAC-Pyrometer IGA 140 with wavelength 1.45–1.8 micrometer, 300–1300°C, LumaSense Technologies GmbH, Kleyerstr. 90, D-60326 Frankfurt/Main*. www.lumasenseinc.com.
- [83] *BaTiO₃, 99.9 %, ø 25mm × 3mm; MaTeck GmbH, Im Langenbroich 20, D-52428 Jülich*. <http://www.mateck.de>.
- [84] *SrTiO₃, 99.9 %, ø 25mm × 3mm; MaTeck GmbH, Im Langenbroich 20, D-52428 Jülich*. <http://www.mateck.de>.
- [85] KINGSTON, JOHN J., FREDERICK C. WELLSTOOD, PHILIPPE LERCH, ANDREW H. MIKLICH und JOHN CLARKE: *Multilayer YBa₂Cu₃O_x-SrTiO₃-YBa₂Cu₃O_x films for insulating crossovers*. Appl. Phys. Lett., 56(2):189–191, Januar 1990.
- [86] HAU, S. K., K. H. WONG, P. W. CHAN und C. L. CHOY: *Intrinsic resputtering in pulsed-laser deposition of lead-zirconate-titanate thin films*. Appl. Phys. Lett., 66(2):245–247, Januar 1995.
- [87] LEE, HO NYUNG, ALINA VISINOIU, STEPHAN SENZ, CATALIN HARNAGEA, ALAIN PIGNOLET, DIETRICH HESSE und ULRICH GÖSELE: *Structural and electrical anisotropy of (001)-, (116)-, and (103)-oriented epitaxial SrBi₂Ta₂O₉ thin films on SrTiO₃ substrates grown by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics, 88(11):6658–6664, 2000.
- [88] SAMBRI, A., S. AMORUSO, X. WANG, M. RADOVIC, F. MILETTO GRANOZIO und R. BRUZZESE: *Substrate heating influence on plume propagation during pulsed laser deposition of complex oxides*. Applied Physics Letters, 91(15):-, 2007.
- [89] *Ion Source IQE 12/38, Specs Surface Nano Analysis GmbH, Voltastraße 5, D-13355 Berlin / Germany*. <http://www.specs.de>.
- [90] *MaTeck GmbH, Im Langenbroich 20, D-52428 Juelich*. <http://www.mateck.de>.
- [91] EISENMANN, B. und H. SCHÄFER: *Mo - Se (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 14a. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988.
- [92] HEILMANN, P., K. HEINZ und K. MUELLER: *The superstructures of the clean Pt(100) and Ir(100) surfaces*. Surface Science, 83(2):487–497, Mai 1979.

- [93] BONZEL, H. P., C. R. HELMS und S. KELEMEN: *Observation of a Change in the Surface Electronic Structure of Pt(100) Induced by Reconstruction*. Phys. Rev. Lett., 35(18):1237–1240, November 1975.
- [94] HEINZ, K., P. HEILMANN und K. MÜLLER: *The Double Diffraction Model for LEED-Intensity Spectra of the Clean Pt(100) Surface*. Zeitschrift Naturforschung Teil A, 32:28, 1977.
- [95] RITZ, G., M. SCHMID, P. VARGA, A. BORG und M. RØNNING: *Pt(100) quasi-hexagonal reconstruction: A comparison between scanning tunneling microscopy data and effective medium theory simulation calculations*. Phys. Rev. B, 56(16):10518–10525, Oktober 1997.
- [96] KUHNKE, KLAUS, KLAUS KERN, GEORGE COMSA und WOLFGANG MORITZ: *Top-layer superstructures of the reconstructed Pt(100) surface*. Phys. Rev. B, 45(24):14388–14391, Juni 1992.
- [97] FIORENTINI, VINCENZO, MICHAEL METHFESSEL und MATTHIAS SCHEFFLER: *Reconstruction mechanism of fcc transition metal (001) surfaces*. Phys. Rev. Lett., 71(7):1051–1054, August 1993.
- [98] SANDER, D.: *Surface stress: implications and measurements*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7(1):51 – 57, 2003.
- [99] EISENMANN, B. und H. SCHÄFER: *Co - Mn (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 14a. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988.
- [100] KIRSCHNER, J.: *Polarized electron diffraction from clean and adsorbate covered Fe(110)*. Surface Science, 138(1):191–202, März 1984.
- [101] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy - Second Edition, By L.E. Davis et al., published by: Physical Electronics Industries, Inc., 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55343.*
- [102] *XTC/2 Deposition Controller, LEYBOLD INFICON INC., Two Technology Place East Syracuse, New York 13057-9714*. <http://www.inficon.com>, Dezember 1993.
- [103] *MANUAL - XTC/2 Deposition Controller, LEYBOLD INFICON INC., Two Technology Place East Syracuse, New York 13057-9714*. <http://www.inficon.com>, Dezember 1993.
- [104] FAEHLER, S., K. STURM und H.-U. KREBS: *Resputtering during the growth of pulsed-laser-deposited metallic films in vacuum and in an ambient gas*. Applied Physics Letters, 75(24):3766–3768, 1999.

- [105] SELINDER, T. I., G. LARSSON, U. HELMERSSON und S. RUDNER: *Resputtering effects on the stoichiometry of $YBa_2Cu_3O_x$ thin films*. Journal of Applied Physics, 69(1):390–395, 1991.
- [106] HOFFMAN, D. W.: *Intrinsic resputtering - theory and experiment*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 8(5):3707–3712, 1990.
- [107] KESTER, DANIEL J. und RUSSELL MESSIER: *Macro-effects of resputtering due to negative ion bombardment of growing thin films*. Journal of Materials Research, 8:1928–1937, 8 1993.
- [108] STRIKOVSKI, MIKHAIL und JOHN H. MILLER: *Pulsed laser deposition of oxides: Why the optimum rate is about 1 \AA per pulse*. Applied Physics Letters, 73(12):1733–1735, 1998.
- [109] FEIBELMAN, P. J.: *First-principles calculations of stress induced by gas adsorption on Pt(111)*. Phys. Rev. B, 56(4):2175–2182, Jul 1997.
- [110] TIAN, ZHEN, DIRK SANDER, NIKOLAY N. NEGULYAEV, VALERI S. STEPANYUK und JÜRGEN KIRSCHNER: *H- and O-induced compressive surface stress on Pt(111): Experiments and density functional theory calculations*. Phys. Rev. B, 81(11):113407–, März 2010.
- [111] *Bayard-Alpert type ionization gauge tube 274 with vacuum gauge controller 350, Granville-Phillips, 5675 Arapahoe Avenue, Boulder, CO 80303-1332, United States.*
- [112] *IKR 270 Compact Cold Cathode Gauge (measurement range: 5×10^{-11} – 1×10^{-2} mbar) with SingleGauge Controller TPG 261, Pfeiffer Vacuum GmbH, Berliner Str. 43, D-35614 Asslar / Germany. www.pfeiffer-vacuum.net.*
- [113] CHANG, CHUAN C.: *Auger electron spectroscopy*. Surface Science, 25(1):53–79, März 1971.
- [114] Annual report 2009, MPI of Microstructure Physics Halle, D. Sander and Z. Tian and A. Dhaka, Intermixing and stress relaxation in epitaxial Co monolayers on Pt(111).
- [115] MEGAW, H. D.: *Crystal Structure of Barium Titanate*. Nature, 155:484, 1945.
- [116] GOODENOUGH, J. B. und M. LONGO: *Table 2, Part 1 in 3.1.7 Data: Crystallographic properties of compounds with perovskite or perovskite-related structure. (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 4a: Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, Part A. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 1970.
- [117] SHEBANOV, L. A.: *X-ray temperature study of crystallographic characteristics of Barium Titanate*. phys. stat. sol. (a), 65(1):321–325, 1981.

- [118] ADACHI, M., Y. AKISHIGE, T. ASAHI, K. DEGUCHI, K. GESI, K. HASEBE, T. HIKITA, T. IKEDA, Y. IWATA, M. KOMUKAE, T. MITSUI, E. NAKAMURA, N. NAKATANI, M. OKUYAMA, T. OSAKA, A. SAKAI, E. SAWAGUCHI, Y. SHIOZAKI, T. TAKENAKA, K. TOYODA, T. TSUKAMOTO und T. YAGI: *BaTiO₃ (cubic) [F] Survey, 1A-10. (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 36A1: Oxides. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 2002.
- [119] MOULSON, A.J. und J.M. HERBERT: *Electroceramics*. Chapman & Hall, London, 1993.
- [120] MEGAW, HELEN D.: *Temperature Changes in the Crystal Structure of Barium Titanium Oxide*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 189(1017):261–283, 1947.
- [121] PETRARU, A., N. A. PERTSEV, H. KOHLSTEDT, U. POPPE, R. WASSER, A. SOLBACH und U. KLEMRADT: *Polarization and lattice strains in epitaxial BaTiO₃ films grown by high-pressure sputtering*. J. Appl. Phys., 101(11):114106–8, Juni 2007.
- [122] EVERY, A. G. und A. K. MCCURDY: *2.2 Tables of third-order stiffnesses. (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 29a: Second and Higher Order Elastic Constants. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 1992.
- [123] KUHLMANN-WILSDORF, D.: *The theory of dislocation-based crystal plasticity*. Philosophical Magazine A, 79(4):955–1008, April 1999.
- [124] VALVIDARES, S. M., T. SCHROEDER, O. ROBACH, C. QUIROS, T.-L. LEE und S. FERRER: *Structural and magnetic properties of bcc Co films on Pt(001) studied by magnetic resonant surface x-ray diffraction, STM, and magneto-optical Kerr effect*. Phys. Rev. B, 70(22):224413–, Dezember 2004.
- [125] FECHNER, M., I. V. MAZNICHENKO, S. OSTANIN, A. ERNST, J. HENK, P. BRUNO und I. MERTIG: *Magnetic phase transition in two-phase multiferroics predicted from first principles*. Phys. Rev. B, 78(21):212406–, Dezember 2008.
- [126] MEYERHEIM, H. L., F. KLIMENTA, A. ERNST, K. MOHSENI, S. OSTANIN, M. FECHNER, S. PARIHAR, I. V. MAZNICHENKO, I. MERTIG und J. KIRSCHNER: *Structural Secrets of Multiferroic Interfaces*. Phys. Rev. Lett., 106(8):087203–, Februar 2011.
- [127] ADACHI, M., Y. AKISHIGE, T. ASAHI, K. DEGUCHI, K. GESI, K. HASEBE, T. HIKITA, T. IKEDA, Y. IWATA, M. KOMUKAE, T. MITSUI, E. NAKAMURA, N. NAKATANI, M. OKUYAMA, T. OSAKA, A. SAKAI, E. SAWAGUCHI, Y. SHIOZAKI, T. TAKENAKA, K. TOYODA, T. TSUKAMOTO und T. YAGI:

- BaTiO₃ (cubic) [F] Tables, 1A-10 (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 36A1: Oxides. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 2002.
- [128] FÖRSTER, STEFAN und WOLF WIDDRA: *Growth, structure, and thermal stability of epitaxial BaTiO₃ films on Pt(111)*. *Surface Science*, 604(23-24):2163–2169, November 2010.
- [129] FÖRSTER, STEFAN, KLAUS MEINEL, KARL-MICHAEL SCHINDLER und WOLF WIDDRA: *Oxygen-deficient ordered phases of ultrathin BaTiO₃ films on Pt(111)*. *Surf. Interface Anal.*, 44(6):628–634, 2012.
- [130] FÖRSTER, STEFAN, KLAUS MEINEL, RENE HAMMER, MARTIN TRAUTMANN und WOLF WIDDRA: *Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system*. *Nature*, 502(7470):215–218, Oktober 2013.
- [131] MEGAW, HELEN D: *Crystal structure of double oxides of the perovskite type*. *Proceedings of the Physical Society*, 58(2):133, 1946.
- [132] ADACHI, M., Y. AKISHIGE, T. ASAHI, K. DEGUCHI, K. GESI, K. HASEBE, T. HIKITA, T. IKEDA, Y. IWATA, M. KOMUKAE, T. MITSUI, E. NAKAMURA, N. NAKATANI, M. OKUYAMA, T. OSAKA, A. SAKAI, E. SAWAGUCHI, Y. SHIOZAKI, T. TAKENAKA, K. TOYODA, T. TSUKAMOTO und T. YAGI: *SrTiO₃ Survey, 1A-8. (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 36A1: Oxides. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 2002.
- [133] LYTLE, FARREL W.: *X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate*. *J. Appl. Phys.*, 35(7):2212–2215, Juli 1964.
- [134] HWANG, CHEOL SEONG, MARK D. VAUDIN und PETER K. SCHENCK: *Influence of the microstructure of Pt/Si substrates on textured growth of barium titanate thin films prepared by pulsed laser deposition*. *Journal of Materials Research*, 13(02):368–375, 1998.
- [135] KURATA, H., R. KOZAWA, M. KAWAI, Y. SHIMAKAWA und S. ISODA: *Local Analysis of BaTiO₃/SrTiO₃ interfaces by STEM-EELS*. In: LUYSEBERG, MARTINA, KARSTEN TILLMANN und THOMAS WEIRICH (Herausgeber): *EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1-5 September 2008, Aachen, Germany*, Seiten 403–404. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [136] VISINOIU, A. M.: *Growth mechanism and structure of epitaxial perovskite thin films and superlattices*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [137] *Thermodynamic Properties of Elements, Ca to Ge2 (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group*

- IV Physical Chemistry*), Band 19A1: Pure Substances. Part 1 - Elements and Compounds from AgBr to Ba₃N₂. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 1999.
- [138] ZANAZZI, E.: *Ag - Ge(110), 6.1.2 Data (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III Condensed Matter)*, Band 24c: Interaction of Charged Particles and Atoms with Surfaces. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 1995.
- [139] EISENMANN, B. und H. SCHÄFER: *Ag - Co (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 14a. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988.
- [140] ENDERS, A.: *Mechanische Spannungen und Ferromagnetismus ultradünner Schichten*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999.
- [141] LIN, M.-T., J. SHEN, W. KUCH, H. JENNICHES, M. KLAUA, C. M. SCHNEIDER und J. KIRSCHNER: *Structural transformation and spin-reorientation transition in epitaxial Fe/Cu₃Au(100) ultrathin films*. Phys. Rev. B, 55(9):5886–5897, März 1997.
- [142] BISIO, F., S. TERRENI, M. CANEPA und L. MATTERA: *Correlation between magnetism and structure in ultrathin Fe/Cu₃Au(001) films*. Phys. Rev. B, 72:174413, Nov 2005.
- [143] NILEKAR, ANAND UDAYKUMAR, ANDREI V. RUBAN und MANOS MAVRIKAKIS: *Surface segregation energies in low-index open surfaces of bimetallic transition metal alloys*. Surface Science, 603(1):91–96, Januar 2009.
- [144] BOEGLIN, C., A. BARBIER, B. CARRIERE, R. COUSANDIER, J.P. DEVILLE, F. SCHEURER und C. SPEISSER: *Cobalt ultra-thin film epitaxy on Pt(100) surfaces*. Surface Science, 251-252(0):602–606, Juli 1991.
- [145] PREDEL, B.: *Co-Pt (Cobalt-Platinum). (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV Physical Chemistry)*, Band 5c: Ca-Cd - Co-Zr. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 1993.
- [146] EVERY, A. G. und A. K. MCCURDY: *Elastic constants s, c - Cubic system. Intermetallic compounds. (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 29a: Second and Higher Order Elastic Constants. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 1992.
- [147] MÜLLER, P. und R. KERN: *Some elastic effects in crystal growth*. In: HANBÜCKEN, MARGRIT und JEAN-PAUL DEVILLE (Herausgeber): *Stress and Strain in Epitaxy*, Seiten 3–61. Elsevier, Amsterdam, 2001.

- [148] STEPANYUK, V. S., D. I. BAZHANOV, A. N. BARANOV, W. HERGERT, P. H. DEDERICHS und J. KIRSCHNER: *Strain relief and island shape evolution in heteroepitaxial metal growth*. Phys. Rev. B, 62(23):15398–15401, Dezember 2000.
- [149] MIRONETS, O., H. L. MEYERHEIM, C. TUSCHE, V. S. STEPANYUK, E. SOYKA, P. ZSCHACK, H. HONG, N. JEUTTER, R. FELICI und J. KIRSCHNER: *Direct Evidence for Mesoscopic Relaxations in Cobalt Nanoislands on Cu(001)*. Phys. Rev. Lett., 100(9):096103–, März 2008.
- [150] YEON, H. J. und J. S. KIM: *Initial growth mode of Co on Pt(001)*. Journal of the Korean Physical Society, 41(2):265–268, August 2002.
- [151] BOEGLIN, C., A. BARBIER, F. SCHEURER, B. CARRIERE und J.P. DEVILLE: *Evidence of epitaxial cobalt on platinum (100) surfaces*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 93(0):31–34, Februar 1991.
- [152] MATTHEWS, J.W. und J.L. CRAWFORD: *Accommodation of misfit between single-crystal films of nickel and copper*. Thin Solid Films, 5(3):187–198, März 1970.
- [153] EVERY, A. G. und A. K. MCCURDY: *Temperature coefficients T_c - Table 28. Cubic system. Elements. (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 29a. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 1992.
- [154] MACFARLANE, R.E., J.A. RAYNE und C.K. JONES: *Anomalous temperature dependence of shear modulus c_{44} for platinum*. Physics Letters, 18(2):91–92, August 1965.
- [155] KARL, H. und B. STRITZKER: *Reflection high-energy electron diffraction oscillations modulated by laser-pulse deposited $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* . Phys. Rev. Lett., 69(20):2939–2942, November 1992.
- [156] CHERN, M. Y., A. GUPTA und B. W. HUSSEY: *Layer-by-layer deposition of $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_x$ films by pulsed laser ablation*. Applied Physics Letters, 60(24):3045–3047, 1992.
- [157] ZHANG, J., M. SZABADI und P. HESS: *Scanning force microscopy study of the surface topography of thin $BaTiO_3$ films deposited by pulsed laser ablation*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 14(3):1600–1606, 1996.
- [158] LIPPMAA, M., N. NAKAGAWA, M. KAWASAKI, S. OHASHI und H. KOINUMA: *Growth mode mapping of $SrTiO_3$ epitaxy*. Applied Physics Letters, 76(17):2439–2441, 2000.
- [159] OHNISHI, T., M. LIPPMAA, T. YAMAMOTO, S. MEGURO und H. KOINUMA: *Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters, 87(24):–, 2005.

- [160] OHNISHI, T., T. YAMAMOTO, S. MEGURO, H. KOINUMA und M. LIPPMAA: *Pulsed laser ablation and deposition of complex oxides*. COLA'05: 8th International Conference on Laser Ablation, 59:514–519, 2007.
- [161] KAWAI, M., D. KAN, S. ISOJIMA, H. KURATA, S. ISODA, Y. SHIMAKAWA, S. KIMURA und O. SAKATA: *Critical thickness control by deposition rate for epitaxial BaTiO₃ thin films grown on SrTiO₃(001)*. Journal of Applied Physics, 102(11):–, 2007.
- [162] GEOHEGAN, DAVID B. und ALEXANDER A. PURETZKY: *Laser ablation plume thermalization dynamics in background gases: combined imaging, optical absorption and emission spectroscopy, and ion probe measurements*. Applied Surface Science, 96-98(0):131–138, April 1996.
- [163] GONZALO, J., C. N. AFONSO und J. PERRIERE: *The role of film re-emission and gas scattering processes on the stoichiometry of laser deposited films*. Applied Physics Letters, 67(9):1325–1327, 1995.
- [164] CHO, CHOONG-RAE und ALEX GRISHIN: *Background oxygen effects on pulsed laser deposited Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ films: From superparaelectric state to ferroelectricity*. Journal of Applied Physics, 87(9):4439–4448, 2000.
- [165] MARIA, J-P., S. TROLIER-MCKINSTRY, D. G. SCHLOM, M. E. HAWLEY und G. W. BROWN: *The influence of energetic bombardment on the structure and properties of epitaxial SrRuO₃ thin films grown by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics, 83(8):4373–4379, 1998.
- [166] KIM, BO RAM, TAE-UN KIM, WON-JAE LEE, JONG HA MOON, BYUNG-TEAK LEE, HONG SEUNG KIM und JIN HYEOK KIM: *Effects of periodicity and oxygen partial pressure on the crystallinity and dielectric property of artificial SrTiO₃/BaTiO₃ superlattices integrated on Si substrates by pulsed laser deposition method*. Thin Solid Films, 515(16):6438–6441, Juni 2007.
- [167] KREBS, HU, M WEISHEIT, J FAUPEL, E SUSKE, T SCHARF, C FUHSE, M STORMER, K STURM, M SEIBT, H KIJEWski, D NELKE, E PANCHENKO und M BUBACK: *Pulsed laser deposition (PLD) - A versatile thin film technique*. Band 43 der Reihe *ADVANCES IN SOLID STATE PHYSICS*, Seiten 505–517. SPRINGER-VERLAG BERLIN, 2003.
- [168] FÖRSTER, STEFAN, MICHAEL HUTH, KARL-MICHAEL SCHINDLER und WOLF WIDDRA: *Epitaxial BaTiO₃ (100) films on Pt(100): A low-energy electron diffraction, scanning tunneling microscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy study*. J. Chem. Phys., 135(10):104701–6, September 2011.
- [169] TARSA, E. J., E. A. HACHFELD, F. T. QUINLAN, J. S. SPECK und M. EDDY: *Growth-related stress and surface morphology in homoepitaxial SrTiO₃ films*. Applied Physics Letters, 68(4):490–492, 1996.

- [170] IBACH, H.: *Thermal Expansion of Silicon and Zinc Oxide (I)*. phys. stat. sol. (b), 31(2):625–634, 1969.
- [171] IBACH, H.: *Thermal Expansion of Silicon and Zinc Oxide (II)*. phys. stat. sol. (b), 33(1):257–265, 1969.
- [172] SHIRANE, GEN und AKITSU TAKEDA: *Transition Energy and Volume Change at Three Transitions in Barium Titanate*. Journal of the Physical Society of Japan, 7(1):1–4, 1952.
- [173] ADACHI, M., Y. AKISHIGE, T. ASAHI, K. DEGUCHI, K. GESI, K. HASEBE, T. HIKITA, T. IKEDA, Y. IWATA, M. KOMUKAE, T. MITSUI, E. NAKAMURA, N. NAKATANI, M. OKUYAMA, T. OSAKA, A. SAKAI, E. SAWAGUCHI, Y. SHIOZAKI, T. TAKENAKA, K. TOYODA, T. TSUKAMOTO und T. YAGI: *SrTiO₃ Fig. 1 - 40, 1A-8 (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 36A1: Oxides. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 2002.
- [174] LIDE, D.R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 87st Auflage, 2006.
- [175] LI, Y. L. und L. Q. CHEN: *Temperature-strain phase diagram for BaTiO₃ thin films*. Appl. Phys. Lett., 88(7):072905–3, Februar 2006.
- [176] CHOI, K. J., M. BIEGALSKI, Y. L. LI, A. SHARAN, J. SCHUBERT, R. UECKER, P. REICHE, Y. B. CHEN, X. Q. PAN, V. GOPALAN, L.-Q. CHEN, D. G. SCHLOM und C. B. EOM: *Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films*. Science, 306(5698):1005–1009, 2004.
- [177] HAENI, J. H., P. IRVIN, W. CHANG, R. UECKER, P. REICHE, Y. L. LI, S. CHOUDHURY, W. TIAN, M. E. HAWLEY, B. CRAIGO, A. K. TAGANTSEV, X. Q. PAN, S. K. STREIFFER, L. Q. CHEN, S. W. KIRCHOEFER, J. LEVY und D. G. SCHLOM: *Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃*. Nature, 430(7001):758–761, August 2004.
- [178] STEPANYUK, V. S., D. I. BAZHANOV, W. HERGERT und J. KIRSCHNER: *Strain and adatom motion on mesoscopic islands*. Phys. Rev. B, 63(15):153406–, März 2001.
- [179] MEYERHEIM, H. L., E. D. CROZIER, R. A. GORDON, Q. F. XIAO, K. MOHSENI, N. N. NEGULYAEV, V. S. STEPANYUK und J. KIRSCHNER: *Direct proof of mesoscopic misfit in nanoscale islands by x-ray absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B, 85(12):125405–, März 2012.
- [180] MEYERHEIM, H. L., A. ERNST, K. MOHSENI, I. V. MAZNICHENKO, J. HENK, S. OStanIN, N. JEDRECY, F. KLIMENTA, J. ZEGENHAGEN, C. SCHLUETER, I. MERTIG und J. KIRSCHNER: *Tuning the Structure of Ultrathin BaTiO₃ Films*

- on *Me(001)* (*Me=Fe, Pd, Pt*) Surfaces. Phys. Rev. Lett., 111(10):105501–, September 2013.
- [181] CHEN, YU und STUART B. ADLER: *Thermal and Chemical Expansion of Sr-Doped Lanthanum Cobalt Oxide ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$)*. Chemistry of Materials, 17(17):4537–4546, 2005.
- [182] TABATA, HITOSHI, HIDEKAZU TANAKA und TOMOJI KAWAI: *Formation of artificial $BaTiO_3/SrTiO_3$ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties*. Applied Physics Letters, 65(15):1970–1972, 1994.
- [183] CHANG, WONTAE, JEFFREY M. POND, STEVEN W. KIRCHOEFER und JEFFREY A. BELLOTTI: *Strain-induced anisotropy in microwave dielectric properties of $(Ba,Sr)TiO_3$ thin films with directly applied uniaxial 100 stress*. Applied Physics Letters, 87(24):–, 2005.
- [184] YAMADA, TOMOAKI, TAKAFUMI KAMO, HIROSHI FUNAKUBO, DONG SU und TAKASHI IJIMA: *Strong growth orientation dependence of strain relaxation in epitaxial $(Ba,Sr)TiO_3$ films and the resulting dielectric properties*. Journal of Applied Physics, 109(9):091605, 2011.
- [185] CHEN, C. L., H. H. FENG, Z. ZHANG, A. BRAZDEIKIS, Z. J. HUANG, W. K. CHU, C. W. CHU, F. A. MIRANDA, F. W. VAN KEULS, R. R. ROMANOF-SKY und Y. LIOU: *Epitaxial ferroelectric $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films for room-temperature tunable element applications*. Applied Physics Letters, 75(3):412–414, 1999.
- [186] GAO, H.-J., C. L. CHEN, B. RAFFERTY, S. J. PENNYCOOK, G. P. LUO und C. W. CHU: *Atomic structure of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films on $LaAlO_3$* . Applied Physics Letters, 75(17):2542–2544, 1999.
- [187] ADACHI, M., Y. AKISHIGE, T. ASAHI, K. DEGUCHI, K. GESI, K. HASEBE, T. HIKITA, T. IKEDA, Y. IWATA, M. KOMUKAE, T. MITSUI, E. NAKAMURA, N. NAKATANI, M. OKUYAMA, T. OSAKA, A. SAKAI, E. SAWAGUCHI, Y. SHIOZAKI, T. TAKENAKA, K. TOYODA, T. TSUKAMOTO und T. YAGI: *$SrTiO_3$ - $BaTiO_3$, 1C-a28 (Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III)*, Band 36A1: Oxides. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 2002.
- [188] EGLITIS, R. I.: *Ab initio calculations of $BaTiO_3$ (111) surfaces*. Phase Transitions, Seiten 1–6, Januar 2013.
- [189] CHO, GYU BONG, MASAHIKO YAMAMOTO und YASUHIRO KAMADA: *Morphology of Fe Film Grown on Self-Organized $SrTiO_3(001)$ Substrates with Inclined Angles*. Japanese Journal of Applied Physics, 41(Part 1, No. 9):5713–5718, 2002.

- [190] POLLI, ANDREW D., T. WAGNER, T. GEMMING und M. RUEHLE: *Growth of platinum on TiO₂- and SrO-terminated SrTiO₃(100)*. Surface Science, 448(2-3):279–289, März 2000.
- [191] DIJKKAMP, D., T. VENKATESAN, X. D. WU, S. A. SHAHEEN, N. JISRRAWI, Y. H. MIN-LEE, W. L. MCLEAN und M. CROFT: *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*. Applied Physics Letters, 51(8):619–621, 1987.
- [192] KOINUMA, H, N KANDA, J NISHINO, A OHTOMO, H KUBOTA, M KAWASAKI und M YOSHIMOTO: *Laser MBE of ceramic thin films for future electronics*. Applied Surface Science, 109-110(0):514–519, Februar 1997.
- [193] KHODAN, A.N., S. GUYARD, J.-P. CONTOUR, D.-G. CRÉTÉ, E. JACQUET und K. BOUZEHOANE: *Pulsed Laser Deposition of epitaxial SrTiO₃ films: Growth, structure and functional properties*. Thin Solid Films, 515(16):6422–6432, Juni 2007.
- [194] SUN, LI, YAN-FENG CHEN, LEI HE, CHUAN-ZHEN GE, DE-SHENG DING, TAO YU, MING-SHENG ZHANG und NAI-BEN MING: *Phonon-mode hardening in epitaxial PbTiO₃ ferroelectric thin films*. Phys. Rev. B, 55(18):12218–12222, Mai 1997.
- [195] HERMET, P, M VEITHEN und PH GHOSEZ: *Raman scattering intensities in BaTiO₃ and PbTiO₃ prototypical ferroelectrics from density functional theory*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(21):215901, 2009.
- [196] SPECK, J. S. und W. POMPE: *Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. I. Theory*. Journal of Applied Physics, 76(1):466–476, 1994.
- [197] SPECK, J. S., A. SEIFERT, W. POMPE und R. RAMESH: *Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. II. Experimental verification and implications*. Journal of Applied Physics, 76(1):477–483, 1994.
- [198] SPECK, J. S., A. C. DAYKIN, A. SEIFERT, A. E. ROMANOV und W. POMPE: *Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. III. Interfacial defects and domain misorientations*. Journal of Applied Physics, 78(3):1696–1706, 1995.
- [199] GHOSEZ, PHILIPPE: *First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*. Doktorarbeit, Université catholique de Louvain, 1997.
- [200] WOJDEŁ, JACEK C, PATRICK HERMET, MATHIAS P LJUNGBERG, PHILIPPE GHOSEZ und JORGE Í NIGUEZ: *First-principles model potentials for lattice-dynamical studies: general methodology and example of application to ferroic perovskite oxides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 25(30):305401, 2013.

- [201] GHOSEZ, P.Sc. H., X. GONZE und J. P. MICHENAUD: *AB initio phonon dispersion curves and interatomic force constants of barium titanate*. *Ferroelectrics*, 206(1):205–217, Februar 1998.
- [202] GHOSEZ, PH., E. COCKAYNE, U. V. WAGHMARE und K. M. RABE: *Lattice dynamics of BaTiO₃, PbTiO₃, and PbZrO₃: A comparative first-principles study*. *Phys. Rev. B*, 60(2):836–843, Juli 1999.
- [203] BOUSQUET, ERIC, JAVIER JUNQUERA und PHILIPPE GHOSEZ: *First-principles study of competing ferroelectric and antiferroelectric instabilities in BaTiO₃/BaO superlattices*. *Phys. Rev. B*, 82(4):045426–, Juli 2010.
- [204] SANDER, D., C. SCHMIDTHALS, A. ENDERS und J. KIRSCHNER: *Stress and structure of Ni monolayers on W(110): The importance of lattice mismatch*. *Phys. Rev. B*, 57(3):1406–1409, Januar 1998.
- [205] MEYERHEIM, H. L., D. SANDER, R. POPESCU, J. KIRSCHNER, O. ROBACH, S. FERRER und P. STEADMAN: *Ni-induced giant stress and surface relaxation in W(110)*. *Physical Review B*, 67(15):155422, April 2003.
- [206] ZECHES, R. J., M. D. ROSSELL, J. X. ZHANG, A. J. HATT, Q. HE, C.-H. YANG, A. KUMAR, C. H. WANG, A. MELVILLE, C. ADAMO, G. SHENG, Y.-H. CHU, J. F. IHLEFELD, R. ERNI, C. EDERER, V. GOPALAN, L. Q. CHEN, D. G. SCHLOM, N. A. SPALDIN, L. W. MARTIN und R. RAMESH: *A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO₃*. *Science*, 326(5955):977–980, 2009.
- [207] SUKHOV, A., L. CHOTORLISHVILI, P.P. HORLEY, C.-L. JIA, S.K. MISHRA und J. BERAKDAR: *Beating the superparamagnetic size limit of nanoparticles on a ferroelectric substrate*. arXiv:1309.7136v1 [cond-mat.mtrl-sci], 2013.
- [208] *Omniax Translator with a z-travel of 600 mm, VG Scienta Ltd, Maunsell Road, Hastings, TN38 9NN, UK*. <http://www.vgscienta.com>.
- [209] *Magnet B-E 15, B-MN 45/60, B-MC 1, Bruker Corporation*. <http://www.bruker.com>.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit

Mechanische Spannungen von BaTiO_3 und SrTiO_3 Atomlagen auf Metalleinkristallen

selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form weder einer anderen Fakultät vorgelegt noch veröffentlicht.

Jörg Prempfer

Halle (Saale), 6. Dezember 2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Als erstes danke ich Herrn Prof. Jürgen Kirschner für seine Unterstützung und wissenschaftlichen Anregungen sowie für das exzellente Equipment und die Möglichkeit, diese Arbeit am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik schreiben zu dürfen.

Besonderer Dank gilt ebenfalls meinem Betreuer Herrn PD Dr. Dirk Sander für sein außergewöhnliches Engagement, seine wertvollen Ratschläge und lebhaften Diskussionen. Seine gute Laune und sein beispielloser Optimismus in jeglicher Situation sind unübertroffen. Ich danke auch Nicole Kurowsky, Anita Dhaka und Kenia Novakoski Fischer für die gute Zusammenarbeit, die Zeit und das angenehme Arbeitsklima im „stress-Lab“. Weiterhin möchte ich Marco Corbetta danken, der mir tatkräftig bei den zahlreichen Umbaumaßnahmen an meiner UHV-Anlage geholfen hat, sowie allen weiteren Kollegen des STM-Labors.

Ich danke den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt für ihr Entgegenkommen und die tadellose Ausführung aller Aufträge. Besonderer Dank gilt Herrn Wille für die Einführung ins Laserschweißen und Frau Menge für die akkurate Präparation der Substrateinkristalle. Ich danke allen weiteren Personen, von deren Erfahrung ich in der Zeit am Max-Planck-Institut profitieren durfte und viel gelernt habe.

Zum Schluss möchte ich meinen Freunden für die Zerstreung, Aimo Winkelmann für die schönen Radtouren und meiner Familie für ihre Unterstützung während der letzten Jahre danken. Vor allem danke ich meiner Freundin Andrea für die gemeinsame Zeit, ihren Einsatz und Rückhalt. Ihr Ehrgeiz war mir stets ein Vorbild!

Publikationen

- J. Premper, M. Trautmann, J. Henk and P. Bruno, *Spin-orbit splitting in an anisotropic two-dimensional electron gas*, Phys. Rev. B **76** (2007) 073310
- J. Premper, D. Sander and J. Kirschner, *A combined surface stress and magneto-optical Kerr effect measurement setup for temperatures down to 30 K and in fields of up to 0.7 T*, Rev. Sci. Instrum., **83** (2012) 073904-8
- G. Bayreuther, J. Premper, M. Sperl and D. Sander, *Uniaxial magnetic anisotropy in Fe/GaAs(001): Role of magnetoelastic interactions*, Phys. Rev. B **86** (2012) 054418

Konferenzen und Seminare

- *Surface stress and MOKE-measurements down to 30K*
Jörg Premper, Dirk Sander and Jürgen Kirschner,
Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie der Deutschen
Physikalischen Gesellschaft, Dresden, Germany
13–18 März, 2011, Vortrag
- *Surface stress change during condensation of inert gases* 7th Brazilian-German
Workshop on Applied Surface Science 2011, Buzios, Brasil
03–08 April, 2011, Poster
- *Development of a stress measurement for pulsed laser deposition of BaTiO₃*
Jörg Premper, Dirk Sander and Jürgen Kirschner,
Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie der Deutschen
Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Germany
25–30 März, 2012, Vortrag
- *Stress measurements during growth of BaTiO₃ and SrTiO₃ films on Pt(001)*
Jörg Premper, Dirk Sander and Jürgen Kirschner,
Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie der Deutschen
Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Germany
10–15 März, 2013, Vortrag
- 6th European School on Multiferroics (ESMF6)
21–26 July, 2013, Leucorea Wittenberg, Germany

- *Stress measurements during PLD grown BaTiO₃ and SrTiO₃ films on metal substrates*

Jörg Prempfer, Dirk Sander and Jürgen Kirschner,

Joint IMPRS/SFB Workshop on Nanoscience and -technology, Halle, Germany

30. September – 02. Oktober, 2013, Poster

Lebenslauf

Jörg Premper

Persönliche Angaben

Adresse Vor dem Hamstertor 2
06128 Halle/Saale
E-Mail jpremp@mpi-halle.mpg.de
Geboren 28.07.1982 in Querfurt
Geschlecht männlich
Staatsangehörigkeit deutsch

Beruflicher Werdegang

- seit 06/2010 **Promotionsstudium Physik,**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle,
Abteilung Experimentelle Physik I.
Oberflächen- und Grenzflächenphysik, Oxidische Filme
- 06/2010 **Diplom Physik,**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
(Abschlussnote 1,1).
- 07/2006-08/2006 **Praktikum am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle,**
Abteilung Theoretische Physik,
„Rashba-Bychkov-Effekt für ein fast freies zweidimensionales Elektronengas“.
- 09/2005 **Diplomvorprüfung,**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
(Zeugnisnote 2,0).
- 10/2003–03/2010 **Studium Diplom-Physik,**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Studienschwerpunkt: Oberflächenphysik.

Halle/Saale, 06. Dezember 2013

(Jörg Premper)