

Chromtelluride:
Dünnfilm versus „Bulk“ -
David gegen Goliath?

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sven Kraschinski

Kiel

2001

Referent/in: Prof. Dr. W. Bensch
Korreferent/in: Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly
Tag der mündlichen Prüfung: 13. 02. 2002
Zum Druck genehmigt: Kiel, 13. 02. 2002

Glaube und Liebe und Hoffnung
sollen nie aus meinem Herzen weichen,
dann gehe ich, wohin es soll und
werde gewiß am Ende sagen:
Ich habe gelebt!
Und wenn es kein Stolz und keine
Täuschung ist, so darf ich wohl sagen,
daß ich in jenen Stunden nach
und nach, durch die Prüfungen
meines Lebens, fester und
sicherer geworden bin.

Friedrich Hölderlin

Meiner Mutter Felicitas († 2000) und meinem Vater Horst
Kraschinski sowie meiner Großmutter Helene Kurowski († 2001)
gewidmet

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1998 bis Dezember 2001 im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Leitung von Prof. Dr. W. Bensch angefertigt. An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Ein besonderer Dank gebührt meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas, seine ständige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei der Interpretation meiner Ergebnisse.

Außerdem möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe für die nette Arbeitsatmosphäre, sowie die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken. Besonders hervorheben möchte ich hier die „Dünnpfilmer“ Kim Lukoschus, Sabine Herzog und Oliver Riemenschneider, die mir durch ihre Unterstützung und Freundschaft immer zur Seite gestanden haben. Sabine Herzog, Oliver Riemenschneider und Gerrit Fenske möchte ich noch zusätzlich für die mühsame Arbeit des Korrekturlesens meinen Dank aussprechen.

Weiterer Dank gebührt Frau Dipl.-Ing. Christel Dieker von der Technischen Fakultät (Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Jäger) für die Messungen am Transmissionselektronenmikroskop und Sabine Herzog für die Vorbereitung der Proben. Ebenso bin ich Herrn Dr. S. Werner von der LMU München, Herrn Dr. R. K. Kremer vom MPI f. Festkörperforschung in Stuttgart und Herrn Dr. C. Ritter vom ILL in Grenoble für ihre Messungen und Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts möchte ich für ihre freundliche Unterstützung danken, besonders den Damen des Sekretariats (Frau Assmussen, Frau Gentzen, Frau Geest, Frau Kurpiela und Frau Albrodt) und den Herren der Werkstatt (Herrn Melzer, Herrn Puttig, Herrn Wesing und Herrn Göttsche). Ein gesonderter Dank gebührt Herrn Stephan Göttsche, ohne sein handwerkliches Geschick wäre so manche Idee nie verwirklicht worden.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während meines gesamten Studiums, ohne die meine Doktorarbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Diese Untersuchungen wurden finanziell durch das Schwerpunktprogramm „Reaktivität von Festkörpern“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aufklärung der Reaktionsmechanismen in der Festkörperchemie	1
1.2	Die Vielfalt der Chalkogenide in Forschung und Technik . . .	8
1.2.1	Chalkogenidgläser	8
1.2.2	Strahlungsempfänger	9
1.2.2.1	Fotodetektoren	9
1.2.2.2	Kernstrahlendetektoren	10
1.2.2.3	Solarzellen	10
1.2.3	Lichtemittierende Anordnungen	11
1.2.3.1	Kathodolumineszenz Anordnungen	11
1.2.3.2	Elektrolumineszenz Displays	11
1.2.3.3	Halbleiterlaser	11
1.2.4	Thermoelektrische Bauelemente	12
1.2.5	Schmiermittel	12
1.2.6	Katalysatoren	12
1.2.7	Weitere Anwendungen	12
1.3	Binäre Chrom-Tellur-Verbindungen	13
1.3.1	Cr_2Te_3	14
1.3.2	Cr_5Te_8	15
1.3.2.1	monoklines Cr_5Te_8	15
1.3.2.2	trigonales Cr_5Te_8	17
1.3.3	CrTe_3	18
1.4	Zielsetzung	19
2	Grundlagen der Dünnschichttechnologie	21
2.1	Methoden zur Synthese dünner Filme	21
2.1.1	Physikalische Abscheidung aus der Gasphase / physical vapor deposition (PVD)	22
2.1.1.1	Verdampfen	22
2.1.1.2	Zerstäuben / Sputtern	25
2.1.1.3	Reaktive PVD Verfahren	26

2.1.2	Chemische Abscheidung aus der Gasphase / chemical vapor deposition (CVD)	26
2.1.3	Ionenplattieren (IP)	27
2.1.4	Plasmapolymerisation	28
2.1.5	Elektrochemische Abscheidung / electrochemical deposition (ECD)	28
2.1.6	Weitere Beschichtungsverfahren	29
2.2	Warum Ultra-Hoch-Vakuum?	29
2.2.1	Vakuumerzeugung	30
2.2.1.1	Vorpumpen	31
2.2.1.2	Treibmitteldampf- oder Diffusionspumpen	33
2.2.1.3	Turbomolekularpumpen	33
2.2.1.4	Getter- und Sublimationspumpen	34
2.2.1.5	Ionengetter- und Ionenzerstäuberpumpen	35
2.2.1.6	Kryopumpen	35
2.2.2	Druckmeßmethoden	35
2.2.2.1	Mechanische Manometer	36
2.2.2.2	Wärmeleitungsmanometer	36
2.2.2.3	Ionisierungsmanometer	37
2.2.3	Vakuumverbindungen und Materialien	38
2.2.3.1	Materialien für UHV-Anlagen	38
2.2.3.2	Verbindung von Vakuumbauteilen	39
2.2.3.3	Reinigung von UHV-Komponenten	39
2.3	Wachstum dünner Schichten	40
2.3.1	Oberflächenprozesse	40
2.3.2	Wachstumsmodelle	40
2.3.3	Strukturzonenmodelle	41
2.3.3.1	Modell von Movchan und Demchishin	42
2.3.3.2	Modell von Thornton	43
2.3.3.3	Modell von Messier	44
2.4	Technische Anwendungen der Dünnschichttechnik	44
2.4.1	Dekorative Schichten	45
2.4.2	Tribologische Schichten	45
2.4.3	Optische Schichten	45
2.4.4	Informationsspeicher	47
2.4.5	Nebeneffekt Umweltschutz	48
2.4.6	Sonstige Anwendungen	49
2.5	Klassische Festkörpersynthese versus Dünnschichttechnik	49
2.5.1	Vor- und Nachteile der klassischen Festkörpersynthese	49
2.5.2	Vor- und Nachteile der Dünnschichttechnik	50

2.5.3	Vergleich von klassischer Festkörpersynthese und Dünnschichttechnik am Beispiel der Präparation von Cr_2Te_3	50
2.5.3.1	Vorschrift für die klassische Festkörpersynthese von Cr_2Te_3	50
2.5.3.2	Synthese von Cr_2Te_3 aus einem Chrom - Tellur - Multischichtsystem	51
2.6	Methoden der Dünnschicht- und Oberflächenanalytik	51
2.6.1	Röntgenreflektometrie / X-ray reflectivity (XRR)	52
2.6.2	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)	55
2.6.2.1	Funktionsweise eines TEM	55
2.6.2.2	„Cross-section“ - TEM	56
2.6.3	Raster - Elektronen - Mikroskopie / scanning electron microscopy (SEM)	57
2.6.3.1	Funktionsweise eines SEM	57
2.6.3.2	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX / EDS)	60
2.6.4	Raster-Sonden-Mikroskopie	62
2.6.4.1	Raster-Tunnel-Mikroskopie / scanning tunnelling microscopy (STM)	62
2.6.4.2	Raster-Kraft-Mikroskopie / atomic force microscopy (AFM)	65
2.6.5	Weitere nicht oberflächenspezifische Methoden	67
2.6.5.1	Dynamische Differenz-Kalorimetrie / differential scanning calorimetry (DSC)	67
2.6.5.2	Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld - Methode	67
3	Die UHV-Bedampfungsanlage	69
3.1	Spezifikationen der UHV-Bedampfungsanlage	69
3.2	Aufbau der Anlage	71
3.2.1	Die Schleusenkammer	71
3.2.1.1	Beschreibung	71
3.2.1.2	Technische Ausstattung	73
3.2.2	Die Bedampfkammer	73
3.2.2.1	Beschreibung	73
3.2.2.2	Technische Ausstattung	76
3.3	Vorbereitung einer Bedampfung	77
3.3.1	Schneiden der Substrate	77
3.3.2	Beschichten der Substrate mit PMMA	78
3.3.3	Ausheizen der Bedampfungsanlage	78

4	Neues vom „Bulk“	79
4.1	Synthese der Chromtelluride	79
4.2	Röntgenpulvermessungen und Rietveldverfeinerungen	80
4.3	Neutronenpulverbeugung an trigonalem und monoklinem Cr_5Te_8	84
4.3.1	Experimentelles	84
4.3.2	Diskussion der Ergebnisse	85
4.4	Magnetmessungen an trigonalem und monoklinem Cr_5Te_8 . . .	91
4.4.1	Experimentelles	91
4.4.2	Diskussion der Ergebnisse	91
4.4.2.1	Sättigungsmagnetisierungsmessungen von mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97)	91
4.4.2.2	Sättigungsmagnetisierungsmessungen an trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92)	95
4.5	Strukturuntersuchungen an trigonalem Cr_5Te_8 (KL69) bei ho- hem Druck	100
4.5.1	Experimentelles	100
4.5.2	Diskussion der Ergebnisse	100
4.6	Leitfähigkeitsmessungen an trigonalem Cr_5Te_8	104
4.7	Diskussion der „Bulk“ - Ergebnisse	105
5	Reaktivität dünner Filme	109
5.1	Präparation von Chrom - Tellur - Filmen	109
5.2	Qualität der as-deposited Chrom - Tellur - Schichten	111
5.2.1	Einzelne Chrom- und Tellurschichten	111
5.2.1.1	Untersuchungen an Chromschichten	111
5.2.1.2	Untersuchungen an Tellurschichten	112
5.2.2	Chrom - Tellur - Multischichten	115
5.2.2.1	NC-AFM - Untersuchungen von $(\text{Cr} - \text{Te})_x$ - Multischichten	115
5.2.2.2	Röntgenreflektometrie Untersuchungen am Beispiel der $(\text{Cr} - \text{Te})_6$ Multischicht CT13 . . .	116
5.2.2.3	TEM Untersuchungen an den Chrom - Tellur - Multischichten CT07 und CT13	117
5.2.2.4	Bestimmung der Zusammensetzung der un- tersuchten Multischichten	120
5.2.3	Untersuchungen zur kritischen Schichtdicke im System Chrom - Tellur	120
5.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an as-deposited Chrom - Tellur - Filmen	122
5.3	Temperaturaufgelöste ex-situ Röntgenuntersuchungen	124

5.3.1	Temperung der Cr - Te - Cr Multischicht CT22 (71 at% Te)	125
5.3.1.1	Temperaturaufgelöste Röntgenbeugungsmessungen (CT22, 71 at% Te)	126
5.3.1.2	Temperaturaufgelöste Reflektometriemessungen (CT22, 71 at% Te)	128
5.3.2	Temperung der Cr - (Te - Cr) ₂ Multischicht CT23 (73 at% Te)	128
5.3.2.1	Temperaturaufgelöste Reflektometriemessungen (CT23, 73 at% Te)	129
5.3.2.2	Temperaturaufgelöste Röntgenbeugungsuntersuchungen (CT23, 73 at% Te)	130
5.3.3	Temperung der Cr - Te - Cr Multischicht CT24 (79 at% Te)	132
5.3.4	Temperung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT25 (86 at% Te)	134
5.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der temperaturaufgelösten ex-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen	138
5.4	Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugung	140
5.4.1	Temperung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT45	140
5.4.2	Temperung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT52 (60 at% Te)	146
5.4.3	Temperung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT51 (50 at% Te)	148
5.4.4	Zusammenfassung der temperaturaufgelösten in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen	149
5.5	DSC Untersuchungen an dünnen Filmen	151
5.5.1	DSC-Messung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT48 (75 at% Te)	151
5.5.2	DSC-Messung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT58 (61 at% Te)	153
5.5.3	DSC-Messung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT59 (81 at% Te)	154
5.5.4	DSC - Messungen von leeren Aluminium - Pfännchen	155
5.5.5	Zusammenfassung der DSC - Experimente	155
5.6	Diskussion der Ergebnisse	157
6	Zusammenfassung	159
7	Ausblick	165

A	Erklärung der Abkürzungen	169
B	Verwendete Hilfsmittel	175
B.1	Geräte	175
B.2	Chemikalien und Kleinmaterial	176
B.3	Software	176
B.4	Hardware	177
C	Meßprotokolle	179
C.1	Einwaagen für die Hochtemperatursynthese der Chromtelluride	179
C.2	D5000 Meßparameter	181
C.3	Meßfiles der Neutronenbeugungsexperimente	184
C.4	Rietveld Parameterfiles	185
C.5	Bedampfungsbedingungen	205
C.6	D8 Meßparameter	224
C.7	Reflektometrie Anpassungsparameter	243
C.8	DSC Meßparameter	245
	Literaturverzeichnis	249

Abbildungsverzeichnis

1.1	Volumen - Diffusionspaar - Reaktion am System Mo / Se	2
1.2	Schematische Darstellung einer Dünnschicht - Diffusionspaar - Reaktion	3
1.3	Reaktionsmechanismus für ultradünne Überstruktur - Mate- rialien	5
1.4	Reaktionswege: Schichten mit Dicken oberhalb und unterhalb der kritischen Schichtdicke	6
1.5	Ti / Se / Nb - Schichten (links) mit zunehmender Temperatur (mittlere Abb.) bis zu den fertigen $[\text{TiSe}_2]_m[\text{NbSe}_2]_n$ Schichten (rechts).	6
1.6	Anwendungen von Chalkogeniden	8
1.7	Chrom-Tellur-Phasendiagramm	13
1.8	Nickelarsenid - Struktur	14
1.9	Struktur von Cr_2Te_3	15
1.10	Struktur von monoklinem Cr_5Te_8 . Es sind nur die Cr - Atome dargestellt, um eine bessere Übersicht zu bekommen.	16
1.11	Struktur von trigonalem Cr_5Te_8	17
1.12	Struktur von CrTe_3	18
2.1	Druckbereiche von Vakuumpumpen	31
2.2	Schematische Darstellung einer Drehschieberpumpe	32
2.3	Wirkungsweise einer Öl-Diffusionspumpe	33
2.4	Funktionsweise einer Turbomolekularpumpe	34
2.5	Arbeitsbereiche von Druckmeßgeräten	36
2.6	Prozesse auf der Substratoberfläche	40
2.7	Schichtwachstumsmodelle	41
2.8	Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchishin	42
2.9	Strukturzonenmodell nach Thornton	43
2.10	Strukturzonenmodell nach Messier	44
2.11	Anwendungen der Dünnschichttechnik	44
2.12	Entspiegelung von Glasoberflächen	46
2.13	Funktionsweise einer Compact Disc (CD)	47

2.14	Al-Reflexionsschicht einer CD im AFM	47
2.15	Strahlengang eines $\theta - \theta$ -Diffraktometers für Reflektometrie- messungen	53
2.16	Beispiel einer Reflektometrie - Kurve	54
2.17	Schematischer Aufbau eines TEM	55
2.18	Schematischer Aufbau eines SEM	58
2.19	SEM - Probenträger mit TEM - Kupfernetz	61
2.20	Schematischer Aufbau eines STM	63
2.21	Energiediagramm für eine Tunnelstrecke mit dem Abstand s zwischen zwei Metallen	63
2.22	STM-Scans a) bei konst. Strom b) bei konst. z -Position	64
2.23	Schematischer Aufbau eines AFM	65
2.24	Abstände der Spitze von der Probe bei den verschiedenen AFM-Modi	66
3.1	Die UHV-Bedampfungsanlage	71
3.2	Blick in die Schleusenkammer mit Heizung und 2 Substrathaltern	72
3.3	Schematische Zeichnung der Schleusenkammer	72
3.4	Blick in die Bedampfungskammer auf einen Substrathalter	74
3.5	Schematische Zeichnung der Bedampfungskammer	75
3.6	„Sorptionspumpe“ (Kühlflüssigkeitdurchführung)	75
3.7	Substratschneidetisch	77
3.8	Blick auf ein Substratplättchen im Spincoater	78
4.1	Diffraktogramme mit gemessenen und berechneten Intensitä- ten der mon. Cr_5Te_8 - Proben KL80 (a) und KL97 (b)	82
4.2	Diffraktogramme mit gemessenen und berechneten Intensitä- ten der trig. Cr_5Te_8 - Proben KL07 (a) und KL92 (b)	83
4.3	Skizze des Meßplatz D20, ILL Grenoble	84
4.4	Neutronenpulverdiffraktogramme von trig. Cr_5Te_8 (KL92) bei 2 und 300 K	87
4.5	Neutronenpulverdiffraktogramme von mon. Cr_5Te_8 (KL80) bei verschiedenen Temperaturen	88
4.6	Neutronenpulverdiffraktogramme mit gemessenen und berech- neten Intensitäten von mon. Cr_5Te_8 (KL80) bei 2 K (a) und 45 K (b)	89
4.7	Neutronenpulverdiffraktogramme mit gemessenen und berech- neten Intensitäten von mon. Cr_5Te_8 (KL80) bei 180 K (a) und 300 K (b)	90
4.8	Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen von mono- klinem und trigonalem Cr_5Te_8	92

4.9	Hysteresekurven von mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen	93
4.10	Hysteresekurven von mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen, Details	94
4.11	Hysteresekurven von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen	96
4.12	Hysteresekurven von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen, Details	97
4.13	Hysteresekurven von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92, Pellet) bei verschiedenen Temperaturen	98
4.14	Hysteresekurve von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92, Pellet) bei verschiedenen Temperaturen, Details	99
4.15	Relatives Volumen vs. Druck, trig. Cr_5Te_8 (KL69) mit Anpassung der Zustandsgleichung nach Birch - Murnaghan	101
4.16	c/a-Verhältnis vs. Druck von trig. Cr_5Te_8 (KL69)	101
4.17	Änderung der Atomkoordinaten der Te-Atome mit dem Druck, trig. Cr_5Te_8 (KL69)	102
4.18	Cr-Te-Abstände vs. Druck in trig. Cr_5Te_8 (KL69)	103
4.19	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von trig. Cr_5Te_8 (KL07)	104
5.1	Reflektometrie - Kurve des Chromfilms CT31	112
5.2	AFM-Bilder von Tellurfilmen auf unterschiedlichen Materialien	113
5.3	Reflektometrie - Kurve des Tellurfilms CT32	114
5.4	NC-AFM - Bilder von Chrom - Tellur - Multischichten	115
5.5	Reflektometrie - Kurve der Chrom - Tellur - Multischicht CT13	116
5.6	Elektronenfeinbereichsbeugungsbild des Chrom - Tellur - Films CT03	118
5.7	TEM - Querschnitts - Hellfeld - Aufnahme der Chrom - Tellur - Multischicht CT07	118
5.8	TEM - Querschnitts - Hellfeld - Aufnahmen der Chrom - Tellur - Multischicht CT13	119
5.9	Reflektometrie - Kurven von Chrom - Tellur - Multischichten mit steigenden Schichtdicken	121
5.10	Diffraktogramme von Chrom - Tellur - Multischichten mit steigenden Schichtdicken	122
5.11	Reflektometrie - Kurve der Cr - Te - Cr Multischicht CT22 (71 at% Te), as - deposited	125
5.12	Diffraktogramm der Cr - Te - Cr Multischicht CT22 (71 at% Te), as - deposited	126

5.13	Röntgendiffraktogramme der Probe CT22 (71 at% Te) nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen	126
5.14	Diffraktogramme der Probe CT22 (71 at% Te) nach der Temperung bei 350 (a) und 450 °C (b)	127
5.15	Reflektometrie - Kurven nach Temperung der Probe CT22 (71 at% Te) bei verschiedenen Temperaturen	128
5.16	Reflektometrie - Kurve (a) und Diffraktogramm (b) der Cr - (Te - Cr) ₂ - Multischicht CT23 (73 at% Te), as - deposited	129
5.17	Temperaturaufgelöste Reflektometrie - Kurven (CT23, 73 at% Te)	130
5.18	Temperaturaufgelöste Röntgenbeugungsdiagramme von Probe CT23 (73 at% Te)	131
5.19	Reflektometrie - Kurve (a) und Diffraktogramm (b) der Cr - Te - Cr Multischicht CT24 (79 at% Te), as - deposited	132
5.20	Temperaturaufgelöste Beugungsdiagramme für den Multifilm CT24 (79 at% Te)	133
5.21	Diffraktogramm des Multifilms CT24 (79 at% Te) nach der Temperung bei 300 °C	134
5.22	Reflektometrie - Kurve der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT25 (86 at% Te), as - deposited	134
5.23	Diffraktogramm der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT25 (86 at% Te), as - deposited	135
5.24	Temperaturaufgelöste Beugungsdiagramme für den Multifilm CT25 (86 at% Te)	136
5.25	Mittlere Kristallitgrößen vs. Tempertemperatur für ausgewählte Reflexe von Tellur (a) und CrTe ₃ (b) (CT25, 86 at% Te)	137
5.26	Blick auf die CrTe ₃ - Struktur entlang der c-Achse	138
5.27	SEM - Abbildung der Probe CT25 nach der Temperung bei 325 °C	139
5.28	Reflektometrie - Kurve der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT45 (81 at% Te), as - deposited	140
5.29	Diffraktogramm der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT45 (81 at% Te), as - deposited	141
5.30	Temperaturaufgelöste in-situ Beugungsdiagramme von CT45 (81 at% Te)	142
5.31	Diffraktogramme von CT45, Temperung bei 180 (a) und 350 °C (b)	143
5.32	SEM - und C-AFM - Abbildungen der Probe CT45 nach der Temperung	144

5.33	Auftragung der normierten Intensitäten (a) und mittleren Kristallitgrößen (b) vom (200) - Reflex von CrTe_3 und (004) - Reflex von Cr_2Te_3 vs. Temperatur (CT45)	145
5.34	Reflektometrie - Kurve (a) und Diffraktogramm (b) der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT52 (60 at% Te), as - deposited . .	146
5.35	Temperatur aufgelöste in-situ Beugungsdiagramme von CT52 (60 at% Te)	147
5.36	Diffraktogramm der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT51 (50 at% Te), as - deposited	148
5.37	Temperatur aufgelöste in-situ Beugungsdiagramme von CT51 (50 at% Te)	149
5.38	Projektion der Cr_2Te_3 - Struktur auf die a-c - Ebene	150
5.39	DSC - Kurven (a) und Diffraktogramm (b) nach der DSC - Untersuchung der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT48 (75 at% Te).	152
5.40	DSC - Kurven der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT58 (61 at% Te)	153
5.41	Diffraktogramm nach der DSC - Untersuchung der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT58 (61 at% Te)	154
5.42	DSC - Kurven der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT59 (81 at% Te)	154
5.43	DSC - Kurven (a) und Diffraktogramm (b) nach der DSC der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT59 (81 at% Te)	155
5.44	DSC - Kurven eines leeren Al - Pfännchen	156
7.1	Schematische Zeichnung der neuen UHV - Bedampfungsanlage	167

Tabellenverzeichnis

1.1	Auswahl einiger Materialkombinationen für die Herstellung von Fotodioden	9
2.1	Oberflächenbelegung vs. Druck	30
2.2	Heizölverbrauch und Schadstoffemissionen in Abhängigkeit von der Verglasung	48
2.3	Übersicht der verwendeten Analysemethoden	52
2.4	Meßbereiche und Auflösung der Röntgenreflektometrie 54	
4.1	Zusammensetzungen der untersuchten Chromtelluridproben . .	79
4.2	Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen	81
4.3	Einwaagen und Meßbedingungen der Neutronenbeugungsexperimente	85
4.4	Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen für das monokline Cr_5Te_8 (KL80)	86
4.5	Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen für trigonales Cr_5Te_8 (KL92)	86
4.6	Einwaagen der Proben für die Magnet - Messungen	91
4.7	Remanenz (M_R) und Koerzitivfeldstärke (H_C) für mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen . .	92
4.8	Vergleich der Remanenz (M_R) und Koerzitivfeldstärke (H_C) bei Pulver- und Pelletproben von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92) . . .	95
5.1	Bedampfungsparameter der Chrom-Tellur-Filme	110
5.2	Parameter für die Anpassung an die Reflektometrie - Kurve des Chromfilms CT31	111
5.3	Parameter für die Anpassung an die Reflektometrie - Kurve des Tellurfilms CT32	114
5.4	AFM - Untersuchungen an Chrom - Tellur - Multischichten . .	115
5.5	Parameter für die Anpassung an die Reflektometrie - Kurve der Multischicht CT13	117

5.6	Zusammensetzungen der Multischichten (EDX)	120
5.7	Wiederholschichtdicken ausgewählter Chrom - Tellur - Multischichten	121
5.8	Vergleich der Schichtdicken aus Reflektometrie - und TEM - Untersuchungen der Chrom - Tellur - Multischicht CT13 . . .	124
5.9	Schrittweiten und Heizraten der in-situ Röntgenuntersuchung der Cr - (Te - Cr) ₃₂₆ Multischicht CT45	141
5.10	Einwaagen für DSC - Untersuchungen	151

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Aufklärung der Reaktionsmechanismen in der Festkörperchemie

Im Gegensatz zur Molekülchemie ist die Kenntnis über die Reaktionsabläufe in der Festkörperchemie sehr gering [1]. Aus diesem Grund kann die Bildung und Struktur neuer Verbindungen nur in sehr begrenztem Rahmen vorhergesagt werden. Auch eine Vorhersage der Eigenschaften neuer Verbindungen ist nur eingeschränkt möglich. Der Unterschied zwischen Molekül- und Festkörperchemie ist in den unterschiedlich großen Diffusionswegen und Diffusionsgeschwindigkeiten begründet. Die Molekülchemie arbeitet hauptsächlich in Lösung, die Diffusionswege liegen im Nanometerbereich und die Diffusionskoeffizienten ($\approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [2]) sind relativ groß. In der Festkörperchemie werden dagegen meist pulverförmige Reaktanden eingesetzt, wodurch die Diffusionsstrecken im Bereich der Partikelgröße (Mikrometerbereich) liegen und die Diffusionskoeffizienten ($\approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [2]) sehr klein sind. Für den ersten Schritt bei der Reaktion zwischen Festkörpern werden aus diesem Grund hohe Reaktionstemperaturen benötigt. Die Diffusion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die weiteren Reaktionsschritte, wie die Nukleation und das Wachstum der Kristalle, sind von untergeordneter Bedeutung.

Die Unkenntnis über die Reaktionsmechanismen liegt in den klassischen präparativen Methoden der Festkörperchemie begründet. Eine Beobachtung der Prozesse gestaltet sich schwierig, da sie auf atomarer Ebene ablaufen und Interdiffusion, Nukleation und Wachstum gleichzeitig stattfinden. Schon 1971 schrieb H. Schäfer [3], „ohne Kenntnis der Reaktionsabläufe kann man diese auch nicht steuern und ausnutzen“ und das „bei Anwendung solcher doch recht primitiver präparativer Methoden wichtige Teile der Chemie ver-

loren“ gehen. Auch R. Schöllhorn [4] wies 1996 auf die Notwendigkeit hin, das bestehende „informationgap“ zu schließen und die „black box“ zu öffnen.



Da bei der klassischen Festkörperreaktion mit hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten gearbeitet wird, entsteht meist das thermodynamisch stabilste Produkt. Auf der Suche nach alternativen Wegen wurden flüssige und gasförmige Reaktanden oder Zwischenprodukte eingesetzt, wie z. B. beim Gasphasentransport, Züchtung aus Schmelzen oder Umsetzung in reaktiven Schmelzen. Eine weitere Möglichkeit ist die Verkürzung der Diffusionswege von Mikrometern auf einige Ångström durch den Einsatz von Festkörper- oder molekularen Precursoren, Sol-Gel- oder Dünnschicht-Techniken.

Die Dünnschicht-Technik erlaubt sowohl die Untersuchung der Reaktionsmechanismen als auch die Synthese neuer Verbindungen. Dabei werden die Diffusionswege in den Bereich von wenigen Ångström erniedrigt, indem die verschiedenen Elemente in Form dünner Filme abgeschieden und anschließend zur Reaktion gebracht werden. Diese Methode ähnelt den Volumen - Diffusionspaar - Reaktionen, die an vielen Systemen studiert wurden (z. B. am System Mo / Se, s. Abb. 1.1 nach [5]).

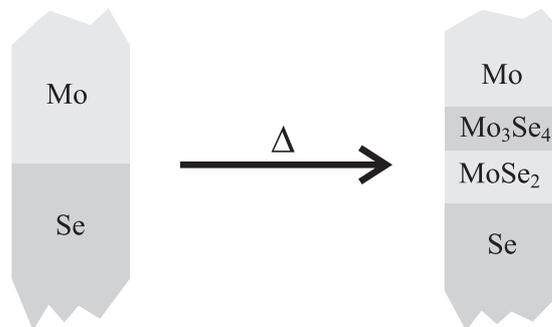


Abbildung 1.1: Volumen - Diffusionspaar - Reaktion am System Mo / Se

Die Volumen - Diffusionspaar - Untersuchungen zeigten, daß eine Begrenzung des Wachstums der kristallinen Produkte auf Grund der Diffusion der Reaktanden durch die Produktschicht eintritt. In diesem diffusionsbegrenzten System konnten alle stabilen Phasen aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm als Intermediate auf dem Weg zum Endprodukt gefunden werden. Dabei ist der Anteil jeder Phase von den relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der Teilchen durch die verschiedenen intermediären Verbindungen abhängig. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß auf diese Weise nur die thermodynamisch stabilsten Endprodukte hergestellt werden können.

Bei sequentiell abgeschiedenen Elementen (Si/Rh, Ni/Zr, Pd/Si, Ni/Si, Pt/Si, V/Si, La/Au, Co/Zr, Ni/Hf, Cu/Zr, Ti/Ni, Fe/Zr, Sn/Co, Y/Au, Ti/Si und Mo/Se) mit Schichtdicken von einigen hundert Ångström wurde im Gegensatz zu den Volumen - Diffusionspaaren auch eine kinetische Abfolge beobachtet [5–12]. Beim Erhitzen der Dünnschicht - Diffusionspaare beginnt die Nukleation am Interface und die kristalline Phase wächst bis zur Verarmung eines Reaktanden [13]. Im Anschluß daran bildet sich an der Grenzschicht zwischen der neu gebildeten Verbindung und dem verbleibenden Element eine weitere neue Phase [14]. Die Bildung der neuen Phase endet, wenn der Nachschub von Element oder Verbindung ausbleibt. Diese Vorgänge wiederholen sich bis zur Einstellung einer Gleichgewichtsmischung der Produkte (s. Abb. 1.2). Die relativen Nukleationsenergien der gebildeten Produkte ist für deren Entstehungsreihenfolge verantwortlich. Deshalb treten auch nicht alle im Gleichgewichtsphasendiagramm aufgeführten Phasen auf. Phasen mit zu hoher Nukleationsenergie werden nicht gebildet. Diffusion und Nukleation begrenzen wechselseitig die Reaktion. Dieser Effekt des Dünnschicht - Diffusionspaares tritt nur unterhalb einer bestimmten Schichtdicke auf. Die Schichtdicke ist von den Diffusionsgeschwindigkeiten durch die intermediären Schichten und den Aktivierungsenergien zur Nukleation der Produkte abhängig. Für dieses Verhalten wurde ein Reaktionsmechanismus gefunden, der neben einem diffusionskontrollierten Anteil auch einen kinetisch kontrollierten Anteil für die Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

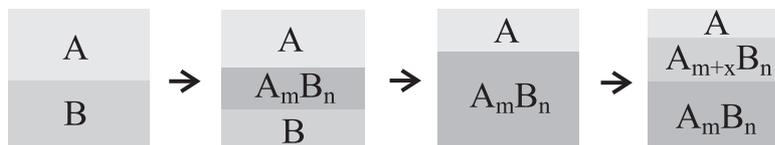


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer Dünnschicht - Diffusionspaar - Reaktion

Festkörperreaktionen können prinzipiell in zwei fundamentale Schritte aufgetrennt werden: Die Interdiffusion der Reaktanden und die Nukleation / Kristallisation der Produkte. Um den Reaktionsweg so zu modifizieren, daß er vollständig kinetisch kontrolliert abläuft, muß verhindert werden, daß die Diffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Ist das geschehen, bleibt nur das kinetische Phänomen der Nukleation als Reaktionsbarriere und geschwindigkeitsbestimmender Schritt übrig. Das ideale Zwischenprodukt für eine solche Untersuchung ist eine amorphe Legierung. In diesem Intermediat ist die Diffusion über einen weiten Bereich abgeschlossen und es bleibt lediglich die Nukleation zur Bildung des kristallinen Produktes.

Die Nukleation ist durch verschiedene Faktoren beeinflussbar. Als Beispiele sind Verunreinigungen (Nukleationskeime), Verwendung kristalliner Substrate (Epitaxie) und chemische Parameter, wie die Zusammensetzung, zu nennen. Das Hauptproblem besteht darin, ein amorphes Intermediat zu isolieren. Zur Herstellung von amorphen Legierungen (Glaslegierungen, Metallglas), werden in der Literatur [15–21] das „splat cooling“ und „melt spinning“ (schnelles Abkühlen $10^6 - 10^7$ K/s von geschmolzenen Legierungen auf schnell rotierenden Trommeln), die „codeposition“ (gleichzeitiges Verdampfen/Abscheiden von Elementen), das „surface melting“ (Aufschmelzen der Oberfläche mittels Laser- oder Elektronenstrahl und anschließendem Abschrecken), die „spray-atomization“ (Schlagartiges Abkühlen von Metalltropfen durch Gas oder Wasser) und das „ion-mixing“ (Niedertemperatur - Interdiffusion von Multischichtverbindungen) erwähnt. Diese Methoden haben alle verschiedene Nachteile. Beim Abschrecken von Schmelzen ist nur eine eingeschränkte Parameterkontrolle / -variation möglich und dieses Verfahren ist auf Systeme beschränkt, die homogene Schmelzen bilden. Die Co-Deposition wird durch die Abscheideraten und die Substrattemperatur beeinflusst und die Niedertemperatur - Interdiffusion durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten.

Der Einfluß der Schichtdicke als Parameter in der Niedertemperatur-Interdiffusion wurde von David C. Johnson et al. untersucht, wobei die Schichtdicken im Bereich von einigen hundert Ångström liegen. Die Schichtdicken beeinflussen zwei Reaktionsparameter: Die Temperatur, die für die Interdiffusion benötigt wird und die Zeit, die zur Interdiffusion der Schichten notwendig ist. Die Interdiffusionszeit kann mit Hilfe des Fickschen Diffusionsgesetz, nach dem die Zeit proportional zur Wurzel der Diffusionsstrecke ist, berechnet werden. Die Temperatur, die notwendig ist, um eine bestimmte Diffusionsgeschwindigkeit zu erreichen, ist von der lokalen Struktur der Multischichten abhängig. Diese Abhängigkeit zeigt sich im Experiment als Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Reaktionszeit [22]. Die Untersuchungen von Johnson et al. zeigten, daß Schichtdicken im Bereich von einigen zehn Ångström für die Bildung amorpher Legierungen am besten geeignet sind. Die Untersuchungen gehen von der Annahme aus, daß Diffusion und Nukleation in der Festkörperreaktion miteinander konkurrieren. Unterhalb einer kritischen Schichtdicke ist die Interdiffusion abgeschlossen, bevor die Nukleation des Produkts beginnt. Der Einsatz von ultradünnen Überstruktur-Materialien bietet außerdem den Vorteil, daß die Struktur der Startkomponenten so gestaltet werden kann, daß der gewünschte Reaktionsweg bevorzugt wird. Dadurch wird nach der Diffusion erst eine homogene amorphe Zwischenphase gebildet, die anschließend zur Kristallisa-

tion gebracht wird (s. Abb. 1.3 nach [5]). So wird die Nukleation in diesem Reaktionsweg zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [23].

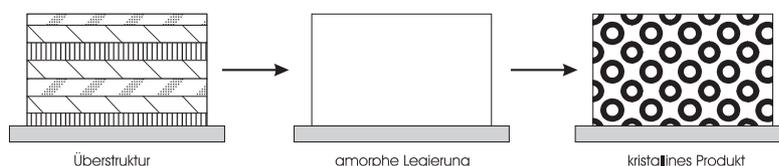


Abbildung 1.3: Reaktionsmechanismus für ultradünne Überstruktur - Materialien

Über die Diffusion, die vor der Bildung des kristallinen Produkts an der Grenzschicht stattfindet, wie über alle frühen Stadien der Festkörperreaktionen, ist nur wenig bekannt [24]. Dieser Mangel an Informationen liegt in den experimentellen Schwierigkeiten bei der Untersuchung des reagierenden Interface eines Volumen - Diffusionspaares begründet. Durch den Einsatz von sehr dünnen Reaktionspaaren kann ein experimenteller Zugang zum Interface geschaffen werden. Aus den Röntgendiffraktogrammen der modulierten Überstrukturen können Informationen über die Struktur der Interfaces zwischen den Komponenten erhalten werden. Die durch die Interdiffusion auftretenden Änderungen im Diffraktogramm geben einen direkten Einblick in die Veränderungen an den Interfaces [22, 25–27]. Die Gruppe um David C. Johnson hat unterschiedliche Systeme untersucht [25, 28–30], darunter den Einfluß der Schichtdicke auf den Reaktionsweg bei der Synthese von MoSe_2 . Dabei wurde eine kritische Schichtdicke (Molybdän- plus Selenschicht) von 27 \AA gefunden, bei deren Unterschreitung die Bildung einer amorphen Legierung beobachtet wurde [5, 28]. Zusätzlich wurde ein neues Molybdänselenid (Mo_3Se), das unterhalb von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist, dargestellt [31]. Weitere untersuchte Systeme sind die Eisensilicide, bei deren selektiver Synthese über amorphe Intermediate die metastabile Phase Fe_5Si_3 gebildet werden konnte. Diese Phase muß eine niedrigere Nukleationsbarriere besitzen als die thermodynamisch stabileren Phasen FeSi und FeSi_3 [23, 28, 32, 33].

An dem Multischichtsystem Niob / Selen konnte nachgewiesen werden, daß bei Niob - Schichten über 60 \AA Nb_5Se_4 am Interface heterogen kristallisiert, während bei dünneren Schichten ein kinetisch stabiles Intermediat vor einer homogenen Kristallisation von Nb_5Se_4 gebildet wird [28, 34, 35]. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 1.4 (nach [34]) graphisch dargestellt. Bei dicken Schichten führt die Reaktion direkt zu Nb_5Se_4 . Unterschreiten die Schichten eine kritische Schichtdicke, wird zuerst eine amorphe Zwischenphase gebildet, die anschließend über eine gezielte Temperaturbehandlung zur Kristallisation gebracht werden kann.

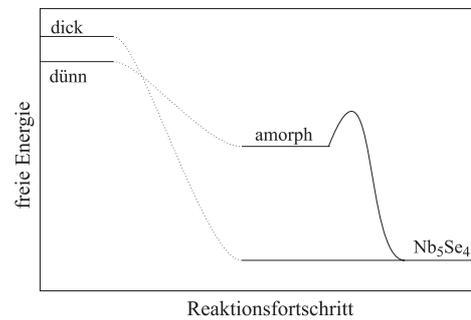


Abbildung 1.4: Reaktionswege: Schichten mit Dicken oberhalb und unterhalb der kritischen Schichtdicke

Bei der Untersuchung von „künstlich“ strukturierten Übergittern der Dichalkogenide NbSe_2 und TiSe_2 (s. Abb. 1.5 aus [36]) wurden Schichten mit definierter Dicke von Ti, Se und Nb auf einem Siliziumsubstrat abgeschieden, um Verbindungen mit folgenden Multischichtperioden $[\text{TiSe}_2]_m[\text{NbSe}_2]_n$ ($m = 1, 2, 3, 6, 8, 9, 12, 15$; $n = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 12, 15$) zu erhalten.

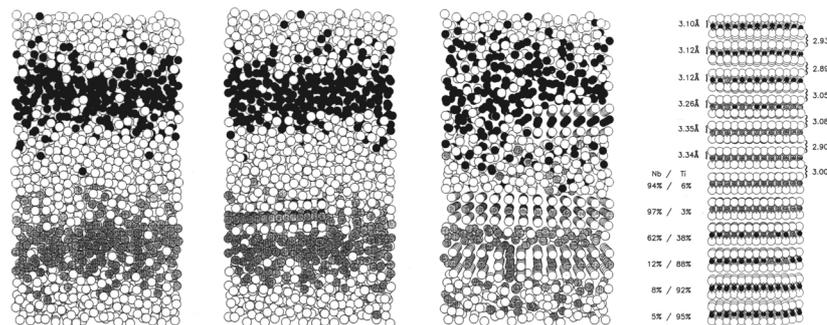


Abbildung 1.5: Ti / Se / Nb - Schichten (links) mit zunehmender Temperatur (mittlere Abb.) bis zu den fertigen $[\text{TiSe}_2]_m[\text{NbSe}_2]_n$ Schichten (rechts).

Nach dem Abscheiden wurden Temperungen der Schichten unter Stickstoffatmosphäre bei niedrigen Temperaturen durchgeführt und röntgenographisch verfolgt. Aus den Beugungsmustern der Kleinwinkelmessungen ergaben sich für die Gitterkonstante c der NbSe_2 -Einheit ein Wert von $6,349 \text{ \AA}$ und für TiSe_2 $c = 6,005 \text{ \AA}$, was den Werten der binären Verbindungen (NbSe_2 : $6,27 - 6,31 \text{ \AA}$; TiSe_2 : $6,008 \text{ \AA}$) entspricht [28,36–39]. Weitere Untersuchungen dieser Übergitter mit Hilfe der Rastertransmissionsröntgenmikroskopie bewiesen, daß sich sowohl TiSe_2 als auch metallische Titan-Einschlüsse in der Struktur befinden [40,41]. Messungen der Leitfähigkeit nach dem Tempern der Proben zeigten, daß die Leitfähigkeit durch das metallische NbSe_2 dominiert wird [42]. Desweiteren wurden die Änderungen dieses Systems

durch die Interkalation von Eisen und Chrom zwischen die Niob- und Titan-selenid - Schichten untersucht. Dabei wurde das „Interkalationsmaterial“ als Schicht zwischen die Se - Nb - Se bzw. Se - Ti - Se Schichten aufgedampft, so daß Zusammensetzungen von $[(\text{Fe}_{0,33}\text{NbSe}_2)_8(\text{Fe}_{0,33}\text{TiSe}_2)_8]_{12}$ und $[(\text{Cr}_{0,33}\text{NbSe}_2)_6(\text{Cr}_{0,33}\text{TiSe}_2)_6]_{10}$ erhalten wurden [43].

Weiterhin wurde das System Vanadium / Selen untersucht und dabei konnten Verbindungen, wie V_5Se_4 , die nur bei niedrigen Temperaturen stabil sind, über die Dünnschicht-Methode synthetisiert werden. Andere binäre Vanadiumselenide konnten auf Grund ihrer im Vergleich zur konkurrierenden VSe_2 Phase höheren Nukleationsenergie, nicht dargestellt werden [44].

Untersuchungen des ternären Systems Indium / Niob / Selen mit der Zielsetzung, Niob-analoge Chevrelphasen zu synthetisieren, ergaben eine Verbesserung der Nukleation von Nb_3Se_4 bei Anwesenheit von Indium in geringer Konzentration. Diese Untersuchungen wurden mit der nominalen Zusammensetzung $\text{In}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ mit $x = 0 - 5$ durchgeführt, wobei für $x = 2 - 3$ die geringsten Nukleationstemperaturen ermittelt wurden [45].

Bei der Synthese Seltenerd-Element - Eisen - Antimon - Verbindungen vom Skutterudit-Typ ($\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$) unter Verwendung von Multischicht-Precursoren wurden Verbindungen mit den Zusammensetzungen $\text{LnFe}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) erhalten. Die Nukleation der Verbindungen setzte bei ca. 200°C ein und die Verbindungen zersetzten sich zwischen 500 und 600°C [46, 47]. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden an Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{M}_{1-x}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ mit $\text{M} = \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ und Zn vorgenommen [48].

Beim Tempern von Wolfram-Selen-Multischichten zeigte sich, daß die alternierenden Schichten von Wolfram und Wolframselenid nur kinetisch stabil sind und bei Temperaturen über 800°C zerstört werden [28, 49]. Die Abhängigkeit der Nukleationsenergie von der Zusammensetzung wurde am System Indium / Selen untersucht. Die experimentellen Befunde ergaben, daß bei einer 1:1 Zusammensetzung ein Minimum für die Nukleationsenergie erreicht wird [28, 50].

Im System Eisen / Antimon wurde die Bildung von FeSb_2 oder FeSb_3 bei niedrigen Temperaturen ($< 200^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von Schichtdicken und Zusammensetzung untersucht. Bei einer Zusammensetzung von 75 at% Sb bildet sich bei Schichtdicken unter 35 \AA FeSb_3 , bei dickeren Schichten FeSb_2 . Bei einer Änderung der Zusammensetzung wird auch bei geringeren Schichtdicken FeSb_2 gebildet [51].

Weiterhin wurden von D. C. Johnson et al. Untersuchungen an ternären Multischichtreaktanden des Typs $\text{M} - \text{Mo} - \text{Se}$ mit $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Sn}, \text{In}$ und Cu [52] und dem binären System Molybdän / Silizium [53, 54] durchgeführt.

1.2 Die Vielfalt der Chalkogenide in Forschung und Technik

Die Forschung auf dem Gebiet der Chalkogenide ist auf Grund der großen strukturellen Vielfalt ihrer Verbindungen und deren technischen Anwendungsmöglichkeiten ein sehr interessantes Arbeitsgebiet [19, 20, 55–61]. Abbildung 1.6 zeigt nur einen kleinen Ausschnitt der technischen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse, um damit die praktische Relevanz der Forschung auf diesem Gebiet zu verdeutlichen.

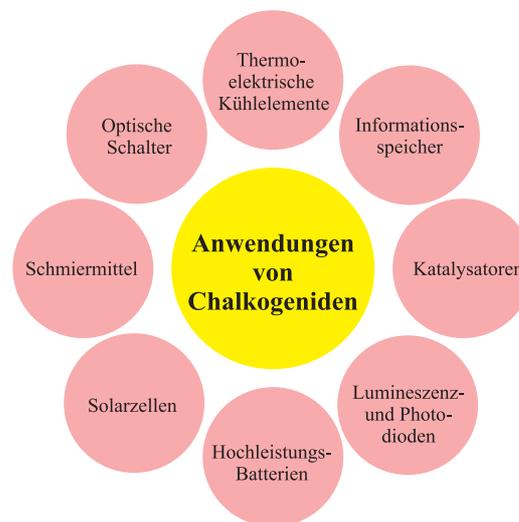


Abbildung 1.6: Anwendungen von Chalkogeniden

1.2.1 Chalkogenidgläser

Da Silikatgläser auf Grund ihrer Si-O - Bindungen im IR-Bereich stark absorbieren, sind sie für Optiken von Infrarot-Anwendungen ungeeignet. Diese Lücke schließen die Chalkogenidgläser (z. B. 33 % Ge, 12 % As, 55 % Se) mit ihrer hohen Infrarot - Durchlässigkeit (bis 20 μm). Sie sind geeignet für den Einsatz in der Wärmebildtechnik (Nachtsichtgeräte), der Pyrometrie (berührungslose Temperaturmesstechnik), der Lasertechnik, als optische Filter und als Infrarot - Lichtleiter. Eine weitere Anwendung von Chalkogenidgläsern ist die Bildspeichertechnik. Sie nutzt die Eigenschaft aus, daß As_2S_3 , As_2Se_3 und As_2Te_3 im unbelichteten Zustand einen relativ hochohmigen Widerstand haben, aber eine große Photoleitfähigkeit besitzen [19, 20, 55–57].

1.2.2 Strahlungsempfänger

Zur Herstellung von Strahlungsempfängern werden II-VI - und IV-VI - Halbleiter verwendet. Diese Verbindungen bieten die Möglichkeit Strahlung im sichtbaren, UV- und IR-Bereich als auch γ -Strahlen und Elektronen zu detektieren [55, 58, 59].

1.2.2.1 Fotodetektoren

Fotodetektoren können nach zwei Funktionsweisen arbeiten: Als Fotowiderstände, bei denen der Effekt der Photoleitung genutzt wird, oder als Fotodioden, deren Funktionsprinzip auf dem photovoltaischen Effekt beruht. Dabei geht die Empfindlichkeit dieser Detektoren weit in den Bereich des Infrarot und des nahen Ultraviolett.

Als Material für Fotowiderstände werden CdS, CdSe, Cd(S,Se), PbS, PbSe, PbTe und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,22$) verwendet. Bei der Herstellung werden die Materialien als dünne Filme aufgedampft oder gesputtert und nachträglich mit Ohmschen Kontakten versehen. Die CdS-Fotowiderstände sind relativ gut an die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges angepaßt und eignen sich deshalb besonders gut für Belichtungsmesser oder Sensoren für automatische Kameras.

Fotodioden werden durch Aufdampfen von II-VI-Halbleitern auf einen Halbleitersubstrat mit geringerer Bandlücke hergestellt. Dabei haben sich die in Tabelle 1.1 aufgeführten Kombinationen bewährt. Der Vorteil dieser Fotodioden auf Basis von Chalkogenid-Halbleitern liegt in den geringen Zeitkonstanten und der daraus resultierenden hohen Zeitaufösung bei Messungen.

Tabelle 1.1: Auswahl einiger Materialkombinationen für die Herstellung von Fotodioden

Schicht	Substrat		Schicht	Substrat
p-CdTe	n-Ge		n-CdS	p-PbS
p-CdTe	n-Si		p-ZnTe	n-Si
p-CdTe	n-InSb		n-ZnSe	p-GaAs
n-CdS	p-Si		n-ZnSe	p-Si
n-CdSe	p-Si		n-ZnS	p-Cu ₂ S
n-CdS	p-Cu ₂ S		p-ZnTe	n-CdSe

1.2.2.2 Kernstrahlendetektoren

Im Bereich der Röntgen- und γ -Photondetektoren wird der II-VI-Halbleiter CdTe in kommerziellen Anwendungen eingesetzt. Dieses Material bietet gegenüber den herkömmlichen Silizium- oder Germaniumdetektoren gleich mehrere Vorteile: Es besitzt einen höheren Wirkungsquerschnitt für hochenergetische Photonen und es ist wegen seiner größeren Bandlücke in der Lage bei Temperaturen von 300 - 400 K zu arbeiten (Arbeitstemperatur eines Ge-Detektor mit Li dotiert liegt bei 77 K). Allerdings sind die CdTe-Detektoren bezüglich ihres energetischen Auflösungsvermögen den Si- und Ge-Detektoren unterlegen und eignen sich daher hauptsächlich für den Einsatz als Dosimeter.

1.2.2.3 Solarzellen

Der Begriff Solarzelle bezeichnet Fotodioden, die speziell dafür entwickelt wurden, um unter Ausnutzung des photovoltaischen Effekts Sonnenstrahlungsenergie in elektrische Energie umzuwandeln. Dabei ist der Wirkungsgrad dieser Solarzellen von entscheidender Bedeutung. Einkristall - Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad ($\eta > 20$ % für Si, GaAs) benötigen für ihren Einsatz, auf Grund der relativ geringen Energiedichte der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche, teure optische Kondensor-Systeme. Dies wurde durch die Entwicklung von billigen großflächigen Solarzellen auf Basis der Dünnschicht-Technik vermieden. Um einen ökonomisch Einsatz von Solarzellen zu erreichen, ist ein Wirkungsgrad von ca. 10 % und eine Lebensdauer von mehr als 20 Jahren erforderlich. Aus physikalischen, technologischen und ökonomischen Gründen werden hauptsächlich II-VI-Halbleiter bei der Herstellung großflächiger Solarzellen eingesetzt.

Bislang liegen die erreichten Wirkungsgrade bei reinen Dünnschicht - Solarzellen immer noch unter 10 %. Mit den Materialsystemen p-CdTe auf n-CdS ($\eta = 8,7$ %), p-CdTe auf n-CdTe ($\eta = 8$ %), p-CdTe auf n-ITO ($\eta = 8$ %) und p-Cu₂S auf n-CdS ($\eta = 9$ %) wurden dabei die besten Wirkungsgrade bei Dünnschicht-Solarzellen erreicht. Mit Systemen, bei denen dünne Filme auf Einkristall-Substraten abgeschieden wurden, wie z. B. p-CdTe auf n-CdTe, n-CdS auf p-InP oder n-CdS auf p-CuInSe₂, wurden leicht Wirkungsgrade größer als 10 % erreicht. Aufgrund seiner Anwendung in der Raumfahrt besteht an dem System GaAs auf InS ein großes Forschungsinteresse.

1.2.3 Lichtemittierende Anordnungen

Durch Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband mit Löchern aus dem Valenzband kann es zu einer Emission von Photonen kommen. Dieses Phänomen wird für verschiedene Anwendungen ausgenutzt [55, 58, 59].

1.2.3.1 Kathodolumineszenz Anordnungen

Die Herstellung von Kathodolumineszenz - Schirmen für Bildröhren (z. B. im Fernseher) ist die mengenmäßig größte Anwendung von II-VI-Halbleitern. Zur Zeit werden für die Darstellung der Blau- und Grünkomponenten in den Bildröhren von Farbfernsehern Chalkogenide eingesetzt. Die grüne Farbe wird durch einen Leuchtstoff aus einem (Zn,Cd)S - Mischkristall Pulver realisiert. Diese Mischkristalle sind mit Silber oder Kupfer dotiert und mit Aluminium co-dotiert. Mit Silber dotiertes ZnS dient zur Erzeugung der blauen Farbe und auch hier wird mit Aluminium co-dotiert.

1.2.3.2 Elektrolumineszenz Displays

Eine weitere Anwendung von Chalkogeniden liegt auf dem Gebiet der numerischen und α -numerischen Anzeigeschirme und der Flachbildschirme. Die möglichen Anordnungen bestehen aus Pulverschichten oder Dünnschichten, die entweder mit Wechselspannung oder Gleichspannung betrieben werden. Als lichtemittierendes Material dient ZnS oder ZnSe, das mit Mangan oder Seltenen Erden (z. B. Tb, Dy, Pr) dotiert ist. Bei den Pulver-Displays wird das ZnS-Pulver (Korngröße 1 - 20 μm) in ein dielektrisches Bindemittel eingebettet, während bei den Dünnschicht-Displays das Material durch Verdampfung oder Molekularstrahlepitaxie aufgebracht wird.

Ein typisches Wechselspannung-Dünnschicht-Display besteht aus einer Folge planparalleler Schichten auf einem Glassubstrat: Metall - Isolator - lichtemittierendes Material - Isolator - Metall. Eine der Metallschichten muß lichtdurchlässig sein und besteht aus Indium - Zinn - Oxid, für die andere wird meist Aluminium verwendet. Als Isolatormaterial werden Y_2O_3 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , BaTiO_3 , PbTiO_3 oder Si_3N_4 eingesetzt.

1.2.3.3 Halbleiterlaser

Auch für Halbleiterlaser können Chalkogenide eingesetzt werden. So werden z. B. Bleisalzdiodenlaser ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) in der hochauflösenden Infrarotspektroskopie verwendet. Halbleiterlaser mit ZnS, ZnSe, CdS, CdSe und deren Mischkristallen können einen Spektralbereich von 330 bis 690 nm abdecken.

Solche Laser könnten bei der Großprojektion von Fernsehbildern zum Einsatz kommen, allerdings bestehen Probleme bei der Lebensdauer der Kristalle.

1.2.4 Thermoelektrische Bauelemente

Im Bereich der thermoelektrischen Bauelemente spielen Mischkristalle aus den trigonalen Verbindungen Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 und Bi_2Se_3 eine dominierende Rolle. Sie besitzen im Bereich von 300 ± 100 K das größte Leistungsvermögen unter den in Frage kommenden Materialien. Deshalb sind diese Chalkogenide in thermoelektrischen Kühlelementen (z. B. in Campingkühlboxen) oder als Peletier-Wärmepumpen in der Raumklimatisierung im Einsatz [55].

1.2.5 Schmiermittel

Festschmierstoffe stellen einen wichtigen und stetig wachsenden Bereich der Schmiertechnik dar. Sie sind im Vergleich mit Ölen oder Fetten bislang noch teurer in der Herstellung, werden aber in verunreinigungsempfindlichen Produktionsbereichen bevorzugt. Außerdem sind Festschmierstoffe in allen Bereichen im Einsatz, in dem die vorgegebenen Randbedingungen wie keine Alterung, Hochtemperatur- und Tieftemperatureinsatz, unbrennbar, Hochdruck- und Vakuumeinsatz von flüssigen Schmiermitteln nicht erfüllt werden können. Für diese Verwendungszwecke werden Dichalkogenide (MoCh_2 , WCh_2 , TiCh_2 und TaCh_2 mit $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) mit Schichtgitterstrukturen eingesetzt [19, 60, 61].

1.2.6 Katalysatoren

Der Anteil von Schwefelverbindungen im Erdöl ist bei der Reinigung und Aufarbeitung von petrochemischen Produkten ein großes Problem. Zur Entfernung von Schwefelanteilen der so genannten Hydrodesulfurierung (HDS) werden Chalkogenide als Katalysatoren eingesetzt. Eine häufig verwendete Kombination ist $\text{Ni}_x\text{S}_y / \text{MoS}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Es werden aber auch andere Metall-Kombinationen eingesetzt, z. B. Co / Mo und Ni / W . Das Aluminiumoxid mit seiner großen Oberfläche dient nur als Trägermaterial für die reaktiven Partikel. Die Produktion von HDS-Katalysatoren macht etwa 10 % der weltweiten Katalysatorproduktion aus [62–64].

1.2.7 Weitere Anwendungen

CdTe und ZnSe finden auf Grund ihrer geringen Absorption im IR-Bereich Verwendung als Brewster-Fenster und Linsen für Hochleistungs-IR-Laser.

CdTe- und ZnS-Einkristalle werden als elektrooptische Modulatoren für CO₂-Laser eingesetzt. CdSe, AgGaS₂ und AgGaSe₂ sind interessante Materialien für nichtlineare optische Anwendungen, da sie hohe nichtlineare optische Suszeptibilitätsfaktoren und eine hinreichend hohe Doppelbrechung besitzen [55].

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz von Chalkogeniden als heterogene Katalysatoren, z. B. werden CdS und ZnS als Katalysatoren in der Synthese von Allylhydrazinen verwendet [65].

Chalkogenide finden außerdem Verwendung als Pigment (SnS₂) für unechte Vergoldungen („Musivgold“), Vulkanisationsmittel (Sb₂S₃) für Kautschuk, licht- und hitzebeständige Rotpigmente (CdSe) zur Einfärbung von Kunststoffen, Keramiken, Gläsern und Email und viele andere Produkte [19].

1.3 Binäre Chrom-Tellur-Verbindungen

Das binäre Phasendiagramm von Chrom und Tellur (s. Abb. 1.7 aus [66]) ist vielfach untersucht worden [67–105], da die Vermutung nahe lag, daß die Chromtelluride im Zusammensetzungsbereich CrTe - CrTe₃ ungewöhnliche magnetische, elektronische und optische Eigenschaften besitzen. Es wurden bisher neun verschiedene Phasen mit maximal 75 at% Tellur (CrTe₃) gefunden. Die bekannten Phasen sind Cr_{1-x}Te (hexagonal) [67, 69, 70, 72, 74, 75, 77, 85, 87, 88, 93, 94, 99, 103–105], Cr₅Te₆ (monoklin) [67, 68, 71, 76], Cr₇Te₈ (monoklin) [69, 72, 73, 78], Cr₇Te₈ (hexagonal) [73, 78], Cr₃Te₄ (hexagonal) [67, 69, 71, 72, 76, 78–80, 82, 83, 85, 87, 89, 92, 94, 99], Cr₂Te₃ (trigonal) [67–69, 71, 72, 76, 79, 81, 83, 85–87, 89, 96, 100–102], Cr₅Te₈ (monoklin) [72, 83, 85, 94, 95, 97–102], Cr₅Te₈ (trigonal) [83, 85, 95, 100, 102], CrTe₂ (hexagonal) [90] und CrTe₃ (monoklin) [84, 85, 91, 97]. Die Existenz einiger Phasen ist nicht eindeutig geklärt.

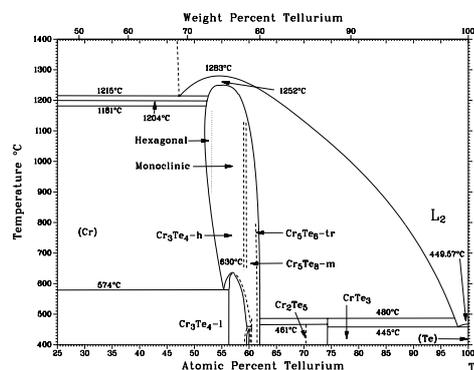


Abbildung 1.7: Chrom-Tellur-Phasendiagramm

Von den meisten Phasen kann ihre Kristallstruktur vom hexagonalen Ni-As (B8) Strukturtyp (s. Abb. 1.8 nach [106]) abgeleitet werden. Mit zunehmenden Tellurgehalt werden Chromatome sukzessive aus jeder zweiten Metallschicht parallel der c-Achse entfernt, was zu geordneten oder ungeordneten "Leerstellenstrukturen" führt. Alle Chromatome sind oktaedrisch von 6 Telluratomen umgeben.

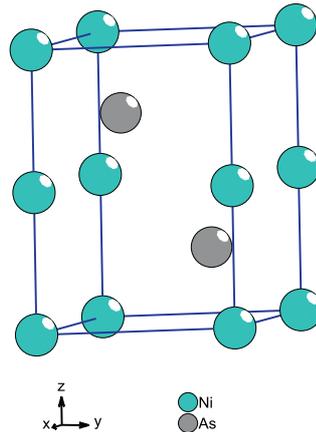


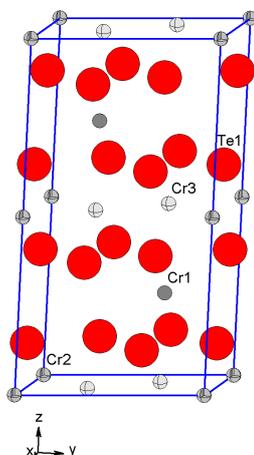
Abbildung 1.8: Nickelarsenid - Struktur

1.3.1 Cr_2Te_3

Im Zusammensetzungsbereich von 59,5 bis 60 at% Te wird die Bildung der trigonalen Cr_2Te_3 Phase beobachtet. Die Synthese wird über Hochtemperaturreaktion bei 1273 K in Quarzampullen durchgeführt [67, 100, 102]. Das Reaktionsprodukt kristallisiert in Form hexagonaler oder dreieckiger Plättchen. Diese Kristalle sind schwarz und glänzen im Licht mit einem goldenen Farbton [102]. Die Raumgruppe wurde von Ipser et al. mit $P\bar{3}1c$ angegeben [85]. Die exakte Struktur wurde durch Einkristallröntgendiffraktometrie aufgeklärt (s. Abb. 1.9 nach [100]) und als Gitterparameter werden $a = 6,8198(3) \text{ \AA}$ und $c = 12,070(1) \text{ \AA}$ angegeben [100].

DTA - Untersuchungen von Ipser et al. [85] haben ergeben, daß Cr_2Te_3 nur bei niedrigen Temperaturen stabil ist und bei 728 K eine Zersetzung zu Cr_3Te_4 -l und Cr_5Te_8 -m stattfindet. Die Wärmekapazität zeigt beim Unterschreiten der Curie - Temperatur eine sprunghafte Änderung [71]. Untersuchungen der Leitfähigkeit [72, 79] und Berechnungen der Bandstruktur [87] von Cr_2Te_3 haben ergeben, daß es sich dabei um ein Metall handelt.

Cr_2Te_3 zeigt bei tieferen Temperaturen eine spontane Magnetisierung, d. h. ferromagnetische Austauschwechselwirkungen, die Curie-Temperatur wird

Abbildung 1.9: Struktur von Cr_2Te_3

mit 170 bis 200 K angegeben [67, 102]. Experimente ergaben, daß die Curie-Temperatur eine lineare Druckabhängigkeit von $-1,78 \text{ K/kbar}$ aufweist und das Elementarzellvolumen beim Unterschreiten von T_C sprunghaft ansteigt, wobei die c -Achse ein normales thermisches Verhalten, die a -Achse aber eine sprunghafte Zunahme mit sinkender Temperatur aufweist [86, 88, 96]. Weitere Untersuchungen bestätigten die Druckabhängigkeit der Magnetisierung von Cr_2Te_3 [101]. Eine Bestimmung der magnetischen Struktur mit Neutronenbeugung ergab die Ausbildung einer geordneten Überstruktur [68, 76]. Außerdem besitzt Cr_2Te_3 eine schwache antiferromagnetische Komponente [81].

1.3.2 Cr_5Te_8

1.3.2.1 monoklines Cr_5Te_8

Im Zusammensetzungsbereich 59,6 - 61,5 at% Te kann durch Hochtemperatursynthese bei 1273 K eine monokline Cr_5Te_8 - Phase ($m\text{-Cr}_5\text{Te}_8$) dargestellt werden. Das Reaktionsprodukt kristallisiert als schwarze, im Licht stark glänzende Plättchen, mit hexagonaler oder dreieckiger Form [102].

Die exakte Bestimmung der Kristallstruktur durch Einkristallröntgendiffraktometrie ist erst 1997 gelungen [100]. Besonders hervorzuheben ist, daß $m\text{-Cr}_5\text{Te}_8$ in einem neuen Strukturtyp (Raumgruppe $F2/m$) kristallisiert, der mit der V_5S_8 -Struktur, die von allen anderen Übergangsmetallchalkogeniden mit der Zusammensetzung M_5Q_8 ausgebildet wird, eng verwandt ist (s. Abb. 1.10 nach [100]). Die Gitterparameter wurden mit $a = 13,5751(8) \text{ \AA}$, $b = 7,8587(8) \text{ \AA}$, $c = 12,0726(9) \text{ \AA}$ und $\beta = 90,349(7)^\circ$ angegeben.

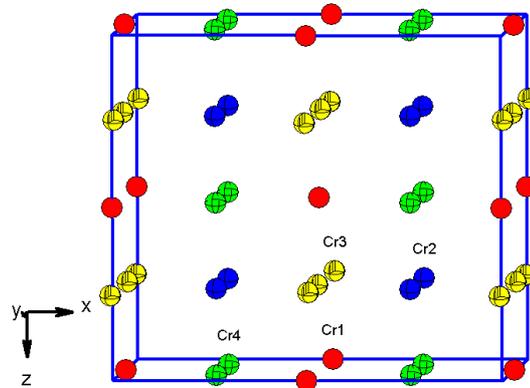


Abbildung 1.10: Struktur von monoklinem Cr_5Te_8 . Es sind nur die Cr - Atome dargestellt, um eine bessere Übersicht zu bekommen.

Ipser et al. [85] haben in ihren DTA Untersuchungen nachgewiesen, daß im Zusammensetzungsbereich 59,6 - 61,5 at% Te ($\text{CrTe}_{1,48}$ - $\text{CrTe}_{1,60}$) die monokline Cr_5Te_8 -Phase als thermodynamisch stabilste Phase auftritt. Dieser Zusammensetzungsbereich ist allerdings von der Abschrecktemperatur abhängig. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung (61,54 at% Te) ist die monokline Modifikation bei niedrigen Temperaturen die stabilste, während die trigonale Modifikation durch Abschrecken der Probe von 1075 K beobachtet wird. Innerhalb des Homogenitätsbereichs nehmen die Werte für die a- und c-Achse und für den Winkel β mit zunehmenden Te-Gehalt ab. Der Wert für die b-Achse durchläuft bei 60,5 at% Te ein Maximum und nimmt dann mit steigendem Te-Gehalt ab.

Bei einer temperaturabhängigen Einkristallmessung an monoklinen Cr_5Te_8 wurde eine Expansion der a- und b-Achse bei sinkender Temperatur gefunden. Eine genauere Untersuchung ergab, daß die Expansion der a- und b-Achse in zwei unterschiedliche lineare Abschnitte mit deutlich verschiedenen Steigungen (a-Achse: $-1,60 \cdot 10^{-4} \text{ \AA K}^{-1}$ und $-3,12 \cdot 10^{-4} \text{ \AA K}^{-1}$; b-Achse: $-9,55 \cdot 10^{-5} \text{ \AA K}^{-1}$ und $-1,79 \cdot 10^{-4} \text{ \AA K}^{-1}$) zerlegt werden kann. Unterhalb 140 K flacht der Anstieg der a-Achse deutlich ab, während für die b-Achse eine „Sättigung“ eintritt [102]. Die Verbindung zeigt, wie das Cr_2Te_3 , ferromagnetische Austauschwechselwirkungen und eine Curie-Temperatur zwischen 189 und 207 K [102].

Messungen der Wärmekapazität im Bereich von 220 bis 900 K zeigten Anomalien bei 841 K (60,44 at% Te), 842 K (61,18 at% Te) und 815 K (61,39 at% Te) [95,98], die bei den DTA - Experimenten von Ipser et al. [85] nicht auftraten. Untersuchungen von Chevreton et al. [72] ergaben, daß Cr_5Te_8 im Bereich von 20 bis 600 °C metallische Leitfähigkeit besitzt.

1.3.2.2 trigonales Cr_5Te_8

Der Homogenitätsbereich der trigonalen Cr_5Te_8 -Phase liegt im Bereich von 61,8 bis 62,5 at% Te, als Raumgruppe wurde $P\bar{3}c1$ vorgeschlagen [85]. Viswanathan et al. [97] geben mit 63,6 at% Te eine etwas höhere obere Grenze an. Tatsächlich kristallisiert trig. Cr_5Te_8 in einer Fünf-Schicht-Überstruktur, die vorher noch nie beobachtet wurde (Raumgruppe $P\bar{3}m1$) und den Gitterparametern $a = 7,8156(4) \text{ \AA}$ und $c = 11,990(1) \text{ \AA}$ [100] (s. Abb. 1.11 nach [100]).

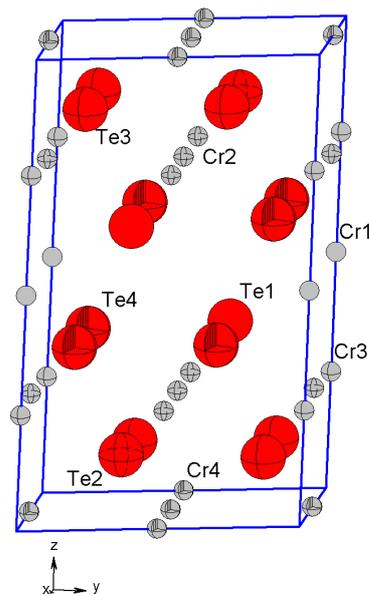


Abbildung 1.11: Struktur von trigonalem Cr_5Te_8

Trigonales Cr_5Te_8 ist ebenfalls ein Ferromagnet mit einer Curie - Temperatur von 232 K. Bei der temperaturabhängigen Einkristallmessung wird ebenfalls eine Zunahme der a-Achse beobachtet, die hier im Bereich zwischen 320 und 160 K stattfindet. Die Zunahme kann wiederum in zwei Abschnitte mit linearem Verlauf, aber unterschiedlichen Steigungen (a-Achse: $-9,46 \cdot 10^{-5} \text{ \AA K}^{-1}$ und $-1,63 \cdot 10^{-4} \text{ \AA K}^{-1}$) unterteilt werden.

1.3.3 CrTe₃

K. O. Klepp und H. Ipser [84] gelang durch eine peritektische Reaktion bei 753(3) K CrTe₃ zu synthetisieren. Es handelt sich dabei um eine komplexe polyanionische Schichtverbindung ($[\text{Cr}^{3+}]_2[\text{Te}^{2-}][\text{Te}_2]^{2-}[\text{Te}_3]^{2-}$) (Raumgruppe $P2_1/c$) (s. Abb. 1.12 nach [84]). Als Gitterparameter wurden $a = 7,887(6)$ Å, $b = 11,22(2)$ Å, $c = 11,56(1)$ Å und $\beta = 118,41(2)^\circ$ angegeben.

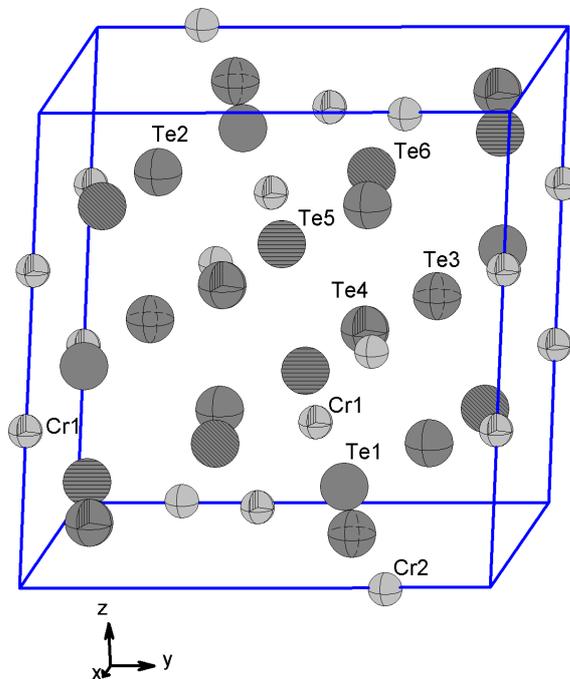


Abbildung 1.12: Struktur von CrTe₃

Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von CrTe₃ ergaben, daß es sich um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,35 eV handelt. Aus magnetischen Messungen wird ein magnetisches Moment von 3,63 B. M. erhalten, welches dem theoretischen Wert für ein Cr³⁺ - Kation (d^3) sehr nahe kommt [91].

1.4 Zielsetzung

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen von Festkörperreaktionen auf Dünnschichtbasis geleistet werden. Für die Untersuchungen wurde das System Chrom - Tellur gewählt, da in diesem System interessante Ergebnisse im Bereich der magnetischen und elektrischen Eigenschaften zu erwarten sind. Desweiteren sind die Chromtelluride als Volumenmaterial gut charakterisiert worden, um einen direkten Vergleich mit den an dünnen Filmen erhaltenen Ergebnissen zu gewährleisten.

Für die Untersuchungen sollen die Reaktionspartner in Form von dünnen Multischichten abgeschieden und deren Reaktionen temperatur- und zeitaufgelöste in-situ verfolgt werden. Hierbei können sowohl Schichtdicken als auch die Zahl der Multischichten variiert werden. Mit Hilfe der Schichtdickenverhältnisse kann die Stöchiometrie der gewünschten Zielverbindung vorgegeben werden.

Mit dieser Synthesemethode soll versucht werden, Nukleationsbarrieren zu bestimmen und intermediäre Phasen abzufangen. Ebenso sollen die Untersuchungen zeigen, ob in dem untersuchten System eine kritische Schichtdicke existiert, unterhalb der die Reaktionen über eine amorphe Zwischenphase ablaufen.

Für die experimentelle Durchführung sollten

- eine UHV - Bedampfungsanlage entwickelt und aufgebaut werden,
- die Aufdampfbedingungen für die Elemente und Multischichten herausgefunden werden,
- spezielle Präparations- und Untersuchungsmethoden entwickelt / angepasst werden,
- die Qualität der as-deposited Multischichten mit Oberflächen- und Röntgenbeugungsmethoden untersucht werden,
- ex-situ temperaturlöste Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden,
- in-situ temperatur- und zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden,
- thermoanalytische Untersuchungen an den Multischichten vorgenommen werden,
- die physikalischen Eigenschaften der as-deposited und getemperten Filme untersucht werden,

- ein Vergleich von Volumen- und Filmeigenschaften, sowie deren Reaktionsverhalten, gezogen werden.

Noch bestehende Lücken im Bezug auf die physikochemischen Eigenschaften von monoklinem und trigonalem Cr_5Te_8 sollten geschlossen werden. Dazu gehören Neutronenbeugungsexperimente, um die magnetischen Strukturen beider Cr_5Te_8 Modifikationen zu bestimmen und weiterführende magnetische Untersuchungen.

Kapitel 2

Grundlagen der Dünnschichttechnologie

Dieses Kapitel soll dem Leser oder der Leserin einen Einblick in die Dünnschichtpräparationstechnik, die Anwendungen dünner Filme und die Möglichkeiten der Oberflächenanalytik geben. Dadurch soll er oder sie in die Lage versetzt werden die Ergebnisse dieser Arbeit besser zu verstehen und den Nutzen der Forschung auf dem Gebiet der dünnen Filme zu begreifen. In Anhang A ist eine Liste mit den verwendeten Abkürzungen und ihren Erklärungen aufgeführt.

Ab wann ist ein Film ein dünner Film? Es gibt keine definierte Schichtdicke, welche dünne und dicke Schichten / Filme abgrenzt. Dünne Filme zeichnen sich durch eine Abweichung ihrer Eigenschaften im Vergleich zum kompakten Material aus. Der Grund dafür ist einerseits das bei abnehmender Schichtdicke zunehmende Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und andererseits die mikroskopische Struktur der Filme, die von den Herstellungsbedingungen abhängt.

2.1 Methoden zur Synthese dünner Filme

Die Herstellung von dünnen Filmen mit definierter Schichtabfolge erfordert einen hohen apparativen Aufwand, da die Synthese in den meisten Fällen unter Hoch- oder Ultrahochvakuum erfolgen muß. Für die industrielle Anwendung müssen diese Geräte gleichzeitig große Mengen in gleichbleibender Qualität erzeugen können und im kontinuierlichen Betrieb arbeiten.

Zwei Synthesemethoden kommen dabei hauptsächlich zum Einsatz, die physikalische und die chemische Abscheidung aus der Gasphase. Diese beiden und andere Methoden werden im folgenden beschrieben [16,61,102,107–109].

2.1.1 Physikalische Abscheidung aus der Gasphase / physical vapor deposition (PVD)

Bei dieser Methode werden die abzuscheidenden Materialien durch physikalische Prozesse zuerst in die Gasphase überführt, daher auch die Bezeichnung PVD. Die Materialien können durch die Zuführung thermischer Energie verdampft oder durch die Stoßenergie auftreffender Teilchen zerstäubt werden.

In PVD-Anlagen wird ein Vakuum oder eine Gasatmosphäre mit einem Druck kleiner 10^{-2} mbar benötigt, damit die Teilchen auf dem Weg zum Substrat (Material, das beschichtet werden soll) mit keinen oder nur wenigen Gaspartikeln kollidieren. Auf Grund des gerichteten Flusses von Teilchen werden nur Flächen bedampft, die zur Quelle orientiert sind. Je nach Erfordernis ist das ein Vor- oder Nachteil. Für eine gleichmäßige allseitige Beschichtung ist daher die systematische Bewegung des Substrates erforderlich.

Ein Vorteil der PVD besteht darin, daß der Gesamtzusammensetzung der Schichten keinerlei Grenzen gesetzt sind, unerheblich ob dabei eine Schicht oder ein Multischichtsystem erzeugt wird. Der Prozeß kann auch in Anwesenheit von reaktiven Gasen (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe) durchgeführt werden, um Oxid-, Nitrid- oder Carbidschichten zu bilden. Solche Prozesse werden als reaktives Verdampfen oder Sputtern bezeichnet. Dabei reagieren die abgeschiedenen Metallatome mit den auftreffenden Reaktivgasmolekülen. Für die Zusammensetzung solcher Schichten ist sowohl die Aufdampfrate als auch der Reaktivgaspartialdruck von Bedeutung. Für die Qualität der Schichten ist neben der Reinheit der Ausgangsstoffe auch die Güte des Vakuums und die Reinheit des Arbeitsgases wichtig.

Die Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung kommen hauptsächlich bei der Herstellung von dünnen Schichten für optische, optoelektronische, magnetische und mikroelektronische Bauteile zum Einsatz. Korrosionsschutz, Tribologie (Reibungs- und Verschleißminderung), Wärmeisolation und dekorative Schichten sind weitere technische Anwendungen.

Die PVD - Verfahren können je nach verwendetem Mechanismus zur Überführung des schichtbildenden Materials in die Gasphase, nach der Prozeßführung und nach den Quellen unterschieden werden.

2.1.1.1 Verdampfen

Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmaterial durch die Zufuhr thermischer Energie in die Gasphase überführt. Nach dem Verdampfen bewegt sich das Material in Form von Atomen oder Clustern in Richtung Substrat und kondensiert auf der Oberfläche. Bei den Aufdampfverfahren werden

überwiegend neutrale Teilchen gebildet und die Abscheideraten weisen bei allen Verfahren einen linearen Zusammenhang mit dem Dampfdruck der zu verdampfenden Materialien auf. Beim Arc-Verfahren werden neben den Neutralteilchen auch ionisierte Teilchen gebildet.

Einige Verdampfer-Typen werden im folgenden beschrieben:

Verdampfer mit Widerstandsheizung: Die einfachsten und deshalb kostengünstigsten Verdampfer arbeiten mit einer Widerstandsheizung. Das Beschichtungsmaterial wird aus Tiegeln, Schiffchen oder von direkt geheizten Blechen verdampft. Diese Behälter sind aus hochschmelzenden Materialien wie Wolfram, Molybdän, pyrolytisches Bornitrid (PBN) oder Al_2O_3 hergestellt. Das Behältermaterial begrenzt den Einsatz. Bei Knudsen Zellen wird das Beschichtungsmaterial aus konischen Tiegeln verdampft.

Elektronenstrahl - Verdampfer: In diesen Geräten wird die Energie zum Verdampfen durch einen auf das Material gerichteten Elektronenstrahl aufgebracht. Der mittels Glühkathode erzeugte Elektronenstrahl wird durch elektrische und/oder magnetische Felder auf das Material gelenkt/beschleunigt. Diese Methode ist sehr gut geeignet für die Verdampfung von reaktiven Materialien (Titan, Niob, Zirconium) und von Materialien mit hohem Siedepunkt (Platin, Rhodium, Molybdän, Wolfram). Aber auch niedrigsiedende und nichtleitende Materialien können verdampft werden. Das Material kann in Draht- oder Stabform und pulverförmig eingesetzt werden. Als Tiegelmateriale werden Graphit, Wolfram und verschiedene Keramiken verwendet. In einigen Geräten kommen außerdem wassergekühlte Kupfertiegel zum Einsatz.

Lichtbogen - oder Arc - Verdampfer: Die zur Verdampfung benötigte Energie wird durch eine Entladung von der Rezipientenwand auf das Target (Verdampfungsgut in Form einer Metallscheibe) übertragen. Das Target kann dabei als Kathode oder als Anode geschaltet werden, wobei sich aber die kathodische Arc - Verdampfung durchgesetzt hat. Der Lichtbogen greift nur an einem mikroskopisch kleinen Punkt an, dem sogenannten Brennfleck. Jeder Brennfleck existiert nur für 5 - 40 ns, dann bildet sich am Rand des alten ein neuer Brennfleck. In der technischen Anwendung wird mit Entladungsströmen im Bereich von 100 A gearbeitet, so daß auf den Brennfleck eine Leistung von $10^7 - 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ übertragen werden. Diese hohe Energie führt zu einer schlagartigen Verdampfung des Targetmaterials, welches dabei zu einem großen Teil ionisiert wird. Zusätzlich wird aufgeschmolzenes Targetmaterial vom Rand des Brennflecks auf das Substrat befördert, wo es

sich in Form unerwünschter Makropartikel (Droplet) niederschlägt. Es gibt zwei Variationen des Arc - Verdampfens: bei der gesteuerten Methode (Steered Arc), wird die Bewegungsrichtung des Brennflecks durch ein Magnetfeld gesteuert, bei der ungesteuerten (Random Arc), bewegt sich der Brennfleck beliebig weiter. Im Gegensatz zu den anderen Verdampfungsverfahren können Arc-Verdampfer in beliebigen Positionen eingesetzt werden, da kein Pool aufgeschmolzenen Materials entsteht. Die erzeugten Schichten weisen gute Verbundfestigkeiten und dichte Schichtstrukturen auf, da die kondensierten Partikel eine hohe Energie mitbringen.

Hohlkathoden - Bogen - Verdampfer /

hollow cathode discharge (HCD): Der Hohlkathoden - Bogen - Verdampfer verwendet wie der Elektronenstrahl - Verdampfer die kinetische Energie eines Elektronenstrahls, um das Beschichtungsmaterial zu verdampfen. Im Unterschied zum Elektronenstrahl - Verdampfer werden die Elektronen durch ein Plasma erzeugt. Das Plasma wird in einer von einem inerten Gas (z. B. Argon) durchströmten Hohlkathode (z. B. Tantal) gezündet, die sich in einem longitudinalen Magnetfeld befindet. Das Verfahren kann im Gegensatz zum Elektronenstrahl - Verdampfen auch bei höheren Drücken eingesetzt werden und ist auch für reaktive Beschichtungsverfahren geeignet. Üblicherweise werden wassergekühlte Kupfertiegel verwendet, um eine Reaktion des Tiegelmaterials mit dem Verdampfungsgut zu vermeiden.

Gepulste Laser - Verdampfer / pulsed laser deposition (PLD): Dieses auch als Laser induzierte Verdampfung bezeichnete Methode gehört zu den „flash“ - Verdampfungsverfahren. Ein auf das Beschichtungsmaterial fokussierter Laser liefert die nötige Energie um das Material zu verdampfen. Dabei kommt es, wie bei Arc-Verdampfern, zu einem „Splashing“-Effekt, d. h. es werden Makropartikel erzeugt, die in die Schicht eingebaut werden. Am besten geeignet für gepulste Laser-Verdampfung sind thermisch isolierende Materialien mit hoher Lichtabsorption. Als Laser kommen KrF Excimer Laser (248 nm) mit einer Pulsdauer von 25 ns bei 50 Impulsen pro Sekunde zum Einsatz. Der Laser bestrahlt eine Fläche von $0,1 \text{ cm}^2$, dabei wird eine Leistung von $2,4 \cdot 10^8 \text{ W cm}^{-2}$ auf das Target übertragen. Erfolgreiche Anwendungen sind z. B. die Präparation von dünnen YBCO Hochtemperatur-Supraleiter-Filmen und biokompatible Hydroxylapatit Beschichtungen.

Induktionsverdampfer: Die Verdampfung erfolgt durch nieder- oder hochfrequente Induktion. Dadurch sind die Beschichtungsmaterialien auf elektrisch leitende Substanzen eingeschränkt. Üblicherweise werden Wech-

selfelder mit Frequenzen von etwa 100 kHz angewendet. Die Vorteile dieses Verfahrens sind die hohe Energieausnutzung und hohe Abscheideraten. Beim Verdampfen von Aluminium und anderen Metallen haben sich Tiegel aus BN und TiB_2 bewährt.

Ein Nachteil der Verdampfer besteht darin, daß die zu verdampfenden Materialien erst schmelzen und deshalb nur von unten nach oben verdampft werden kann.

2.1.1.2 Zerstäuben / Sputtern

Beim Kathodenzerstäuben oder Sputtern werden Inertgasionen mit hoher Energie auf ein Target (Platte aus Bedampfungsmaterial) beschleunigt. Durch die Impulsübertragung beim Auftreffen dieser Ionen werden Targetatome und Sekundärelektronen aus der Oberfläche herausgelöst. Eine Zerstäubung der Targetoberfläche tritt nur auf, wenn die Inertgasionen eine durch die Sublimationswärme des Targetmaterials bestimmte Schwellenenergie überschreiten. Da bei den Sputter-Verfahren keine Schmelze auftritt, können die Quellen in beliebiger Orientierung angebracht werden.

In der Regel wird bei einem Inertgasdruck, in den meisten Fällen wird Argon verwendet, von $10^{-3} - 10^{-2}$ mbar eine Hochspannung (500 - 5000 V) zwischen Target und Rezipientenwand angelegt und dadurch eine selbstständige Gasentladung gezündet. Aus dem brennenden Plasma werden mit Hilfe einer Potentialdifferenz positiv geladene Inertgasionen auf das Target (Kathode) beschleunigt und zerstäuben dabei die Oberfläche.

DC - oder Dioden - Sputtern: Das DC (direct current)- oder Dioden - Sputtern ist das einfachste Sputterverfahren. Es arbeitet mit einer Gleichspannung (1 - 3 kV) zwischen Target und Substrat. Als Inertgas wird in den meisten Fällen Argon mit einem Druck von etwa 10^{-1} mbar verwendet. Es werden nur geringe Abscheideraten erreicht und deshalb ist diese Methode für die Erzeugung größerer Schichtdicken ungeeignet. Die meisten Geräte werden für das Besputtern von isolierenden Proben mit Silber oder Gold verwendet, um diese in Raster-Elektronen-Mikroskopen untersuchen zu können.

RF - oder HF - Sputtern: Beim RF (radio frequency) - oder HF (Hochfrequenz) - Sputtern wird mit einer hochfrequenten Wechselspannung von ca. 13,56 MHz gearbeitet. Aus diesem Grund kann die Entladung bei erheblich geringerem Druck ($10^{-3} - 10^{-2}$ mbar) als beim DC - Sputtern aufrecht erhalten werden, da die Elektronen vor dem Target hin- und herpendeln und dabei mehr Inertgaspartikel ionisieren können. Durch diesen Effekt erhöht

sich auch die Aufdampftrate. Außerdem können neben elektrisch leitenden, auch halbleitende und nicht leitende Materialien als Targets verwendet werden. Deshalb wird diese Methode in der Elektronik-Industrie eingesetzt um Substanzen wie Germanium, Silizium, Teflon oder SiO_2 zu zerstäuben.

Magnetron - Sputtern: Eine weitere Möglichkeit höhere Abscheideraten zu erreichen ermöglicht das Magnetron - Sputtern. Hinter der Kathode (Target) sind Permanentmagnete installiert, so daß vor dem Target ein bogenförmiges Magnetfeld erzeugt wird. Damit werden die entstehenden Sekundärelektronen auf eine spiralförmige Bahn gezwungen und haben dadurch eine höhere Wahrscheinlichkeit Inertgasatome zu ionisieren als beim DC - Sputtern. Außerdem kann durch die höhere Ladungsträgerdichte die Entladungsspannung gesenkt werden und gleichzeitig steigt die Abscheiderate um den Faktor 5 - 10. Ein charakteristisches Merkmal sind Erosionsgräben auf der Targetoberfläche, weshalb das Target nur zu 25 - 30 % ausgenutzt werden kann. Für spezielle Probleme wurden andere Sputter-Varianten, wie das Unbalanced Magnetron oder das Closed-Field-Magnetron, entwickelt.

2.1.1.3 Reaktive PVD Verfahren

Die meisten Verdampfungsverfahren können auch unter reaktiven Bedingungen durchgeführt werden. Ein reaktives Gas wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenwasserstoffe wird mit einem Druck von $10^{-4} - 10^{-3}$ mbar in dem Rezipienten vorgelegt. Das verdampfte Material kann zu Oxiden, Nitriden oder Carbiden reagieren. Das chemisorbierte Gas reagiert mit dem aufgedampften Material, es können nur geringe Aufdampftraten realisiert werden. Weiterhin existieren noch etliche Methoden um das Reaktionsgas durch Gasentladung zu „aktivieren“ und damit die Reaktionsausbeute zu erhöhen.

2.1.2 Chemische Abscheidung aus der Gasphase / chemical vapor deposition (CVD)

Bei der CVD wird das Beschichtungsmaterial erst durch eine chemische Reaktion auf oder in der Nähe der Substratoberfläche erzeugt. Im Gegensatz zu den PVD-Prozessen werden gasförmige Substanzen in den Rezipienten eingeleitet. Die meisten Reaktionen laufen bei Temperaturen zwischen 600 und 1200 °C ab, so daß die zu beschichtenden Werkstoffe temperaturbeständig sein müssen. Es werden vier Reaktionstypen bei der CVD unterschieden:

Chemosynthese:

Reaktion von Halogeniden mit oxidierenden oder reduzierenden Gasen.

Z. B. die Bildung von TiC aus gasförmigen TiCl_4 , CH_4 und H_2 bei 800 - 1000 °C und einem Gesamtdruck von 10 - 150 mbar. Die Zugabe von H_2 verhindert die Bildung von freiem Kohlenstoff.

Hydrolyse:

Reaktion von Halogeniden mit Wasserdampf. Ein Beispiel ist die Reaktion von gasförmigen AlCl_3 zu Al_2O_3 bei 850 °C.

Disproportionierung:

Zerfall eines bei hoher Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Gases durch Absenkung der Temperatur am Substrat in verschiedene Phasen. Die Bildung von festem Ge und gasförmigen GeI_4 aus GeI_2 - Gas.

Photopolymerisation:

Das Substrat wird in einer Monomer - Atmosphäre mit UV - Licht bestrahlt.

Durch die Vielzahl der anwendbaren Reaktionen können mit CVD Metalle, Halbleiter, intermetallische Verbindungen, Carbide, Nitride, Boride, Oxide, Chalkogenide und Silizide deponiert werden. Weitere Vorteile sind die gleichmäßige Beschichtung von komplexen Werkstücken und gute Haftfestigkeit der Schichten.

Die einzelnen CVD - Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art der Aktivierung der Reaktion:

- Thermisch-aktivierte CVD
- Plasma-aktivierte CVD (PECVD)
- Photonen-aktivierte CVD
- Laser-induzierte CVD

2.1.3 Ionenplattieren (IP)

Unter diesem Begriff werden mehrere Sputter - und CVD - Methoden zusammengefaßt. Bei allen Methoden besitzen die deponierten Teilchen eine hohe Energie. Dadurch kommt es zu einer Veränderung des Interfaces zwischen Substrat und Schicht, die bei Deponierung energieärmerer Teilchen nicht auftritt.

2.1.4 Plasmapolymerisation

Organische Monomerdämpfe werden mit Hilfe von Photonen, Ionen oder Elektronen als Polymere auf dem Substrat abgeschieden. Dabei handelt es sich nicht um eine Polymerisation im herkömmlichen Sinne, denn die Ausgangssubstanzen werden fragmentiert und aus den Fragmenten werden größere Moleküle aufgebaut.

Alle organischen Gase und Flüssigkeiten mit einem Dampfdruck größer 1 mbar bei 20 °C sind als Monomere geeignet. Die Bruttoformel der Monomere sollte etwa der gewünschten Stöchiometrie der Schicht entsprechen.

Das Monomergas strömt mit einem Trägergas laminar durch einen Hochfrequenz - Plasma - Reaktor, der bei einem Druck von 0,1 - 10 mbar arbeitet. Im Plasma werden angeregte und ionisierte Moleküle sowie Molekülfragmente gebildet, aus denen Ketten, Cluster oder freie Radikale entstehen. Diese Spezies und Monomermoleküle werden auf der Oberfläche adsorbiert und polymerisieren. Durch die Adsorption erfolgt eine gleichmäßige, lochfreie Schichtbildung. Die Beschichtung ist auf Grund der vernetzten Struktur abriebfest und in den meisten Agenzien unlöslich.

Das Verfahren wird in der Elektronik, Kunststofftechnik, Membrantechnik, Biomedizin und Pharmatechnik eingesetzt.

2.1.5 Elektrochemische Abscheidung / electrochemical deposition (ECD)

Die elektrochemische Abscheidung oder Oberflächenveredelung ist eine altbewährte Methode, um Schichten aus atomaren Teilchen aufzubauen. Das Beschichtungsmaterial muß in Form von Ionen im Elektrolyt vorliegen. Als Elektrolyt wird in den meisten Fällen Wasser verwendet. Daher muß das Substrat wasserbeständig und benetzbar sein. Für eine galvanische Abscheidung muß das Substrat elektrisch leitend sein, isolierende Materialien müssen entweder mit einer leitfähigen Beschichtung versehen werden oder durch außenstromlose Prozesse beschichtet werden.

Das häufigste Verfahren ist die *kathodische Beschichtung*. An das Substrat wird eine negative Spannung angelegt, so daß die positiven Ionen dorthin wandern und entladen werden. Bei den *außenstromlosen Beschichtungen* wird mit Hilfe von reduzierenden Chemikalien eine Abscheidung an der Oberfläche erreicht. Die Verfahrenstemperaturen liegen üblicherweise zwischen 25 und 90 °C.

Elektrochemisch erzeugte Schichten werden im Bereich des Korrosionsschutz (Ni, Cr, Zn), der Leiterplattenindustrie (Cu), für dekorative Schichten (Edelmetalle) und für Steckkontakte (Au) verwendet.

2.1.6 Weitere Beschichtungsverfahren

- Thermische Spritzverfahren: Flamme, Lichtbogen, Explosion und Plasma
- Auftragschweißen: Flamme, Lichtbogen, Stromwärme, Plasma und Laser
- Plattieren: Gieß - Plattieren, Walz - Plattieren, Explosions - Plattieren, Punkt - Plattieren, Reib - Plattieren und aluminothermisches Plattieren
- Abscheidung aus metallischer Schmelze: Schmelztauchen und Rascherstarrung
- Abscheidung von organischen Polymeren, Emulsionen und Pasten

Die aufgeführten Verfahren werden meist großtechnisch angewendet. Beim thermischen Spritzverfahren und beim Auftragschweißen werden flüssige und feste Partikel mit makroskopischen Abmessungen (Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$) aufgebracht. Das Plattieren und die Abscheidung aus der Schmelze führen das Schichtmaterial als kompaktes Material in festem oder flüssigem Zustand zu und das letzte Verfahren verwendet Lösungen oder disperse Systeme.

2.2 Warum Ultra-Hoch-Vakuum?

Das Wort Vakuum bezeichnet nach dem Duden [110] einen „luftleeren Raum“ und nach DIN 28400, Teil 1 vom Mai 1990, wird definiert, daß der Druck „kleiner als der niedrigste auf der Erdoberfläche vorkommende Atmosphärendruck“ (300 mbar) sein muß, um von einem Vakuum zu sprechen.

In der Literatur werden verschiedene Druckbereiche aufgeführt (s. Tab. 2.1), wobei die Angaben der Bezeichnungen und Bereichsgrenzen variieren.

Es gibt mehrere Gründe, Bedampfungen im Vakuum durchzuführen. Zum einen lassen sich Materialien im Vakuum durch die Erniedrigung des Siedepunktes leichter verdampfen, zum anderen würde eine Kollision der verdampften Partikel mit Fremdatomen zu unreproduzierbaren Schichten führen. Auch bei CVD- und Sputterverfahren ist es wichtig, vor Beginn der Bedampfung den Rezipienten zu evakuieren, um die Konzentration an Fremdatomen so gering wie möglich zu halten. Für die Erzeugung von Schichten im Bereich von einer oder wenigen Monolagen ist das Arbeiten im UHV-Bereich unerlässlich. Eine kollisionsfreie Bedampfung beginnt bei einem Druck kleiner 10^{-4} mbar, da bei einer mittleren freien Weglänge von ca.

Tabelle 2.1: Oberflächenbelegung vs. Druck

Bezeichnung	Druck /mbar	Gasdichte /Moleküle m ⁻³	mittlere freie Weglänge /m	Zeit pro Monolage /s
Atmosphäre	1013	$2 \cdot 10^{25}$	10^{-7}	10^{-9}
Großvakuum	1	$3 \cdot 10^{22}$	10^{-4}	10^{-6}
Feinvakuum	10^{-3}	$3 \cdot 10^{19}$	10^{-1}	10^{-3}
Hochvakuum	10^{-6}	$3 \cdot 10^{16}$	10^2	1
Ultrahochvakuum	10^{-10}	$3 \cdot 10^{12}$	10^6	10^4

1 m (s. Tab. 2.1) eine Kollision mit Fremdatomen auf dem Weg zwischen der Verdampferzelle und dem Substrat von üblicherweise 10 - 20 cm auszuschließen ist. Bedampfungen finden bei einem wesentlich geringeren Druck statt, denn bei 10^{-4} mbar belegt sich die Substratoberfläche innerhalb von 10 ms mit einer Monolage Fremdatome. Von sauberen Oberflächen spricht man erst, wenn der Druck kleiner 10^{-9} mbar beträgt. Bei diesem Druck dauert es 1000 s bis die Oberfläche mit einer Monolage Fremdatome belegt ist.

2.2.1 Vakuumerzeugung

Die Vakuumerzeugung [111–116] kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen geschehen. Eine Methode ist der Transport der Gaspartikel aus dem Rezipienten in einen Bereich höheren Drucks. Angewendet wird dieses Prinzip bei den Membran-, Drehschieber-, Wasserstrahl-, Treibmitteldampf- und Turbomolekularpumpen. Die andere Möglichkeit beruht auf der Bindung der Gaspartikel an die Pumpe. Die Pumpenart wird deshalb Speicherpumpe genannt. Zu dieser Gruppe von Pumpen gehören die Sorptions-, Getter-, Iongetter- und Kryopumpen. Abbildung 2.1 (nach [111]) zeigt eine Übersicht der üblichen Druckbereiche einer Auswahl kommerziell erhältlicher Vakuumpumpen.

In den meisten Fällen ist eine Kombination von mehreren Pumpentypen erforderlich, um von Atmosphärendruck in den gewünschten Druckbereich zu gelangen. Dabei werden die Leistungen der Pumpen über folgende Parameter definiert:

Saugvermögen: durch den Ansaugstutzen gefördertes Gasvolumen pro Zeiteinheit

Einlaßdruck: Druck am Ansaugstutzen der Pumpe

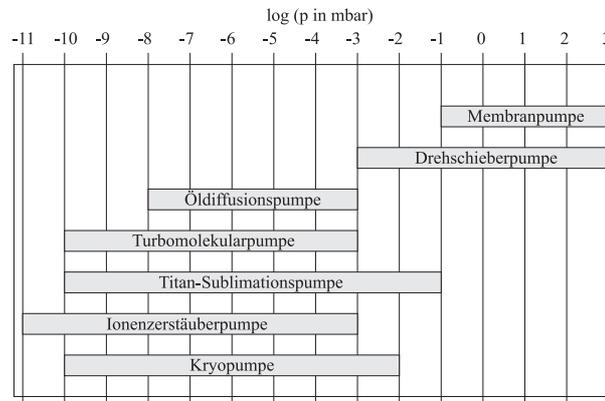


Abbildung 2.1: Druckbereiche von Vakuumpumpen

Enddruck: Wert, dem sich der Druck asymptotisch annähert, gemessen in einem genormten Rezipienten

Auslaßdruck: Druck an der Auslaßöffnung der Pumpe, wird als *Vorvakuumdruck* bezeichnet, wenn nicht gegen Atmosphärendruck gearbeitet wird

Vorvakuumbeständigkeit: maximaler Vorvakuumdruck, bei der die Pumpe noch zuverlässig arbeitet

Kompressionsverhältnis: Verhältnis von Auslaß- zu Einlaßdruck, gasabhängig

Rückdiffusion: Diffusion von abzupumpendem Gas, die dem gewollten Gasstrom entgegengerichtet ist

Treibmittelrückströmung: Diffusion von Treibmittel in den Rezipienten

Speicherkapazität: Maximale Gasmenge, die gebunden werden kann (nur bei Speicherpumpen)

2.2.1.1 Vorpumpen

Viele UHV erzeugende Pumpen sind nicht in der Lage, gegen Atmosphärendruck zu arbeiten. Deswegen werden Vorpumpen benötigt, die den Druck im Rezipienten reduzieren. Als Vorpumpen dienen in den meisten Fällen Membran- oder Drehschieberpumpen.

Membranpumpen: Ein Kolben senkt und hebt eine PTFE - Membran, dabei wird das Pumpenvolumen periodisch vergrößert und verkleinert. Beim Vergrößern des Pumpenvolumens öffnet sich das Einlaßventil durch den sinkenden Druck und beim Verkleinern des Volumens wird es durch den steigenden Druck wieder verschlossen. Das Auslaßventil arbeitet genau entgegengesetzt dazu. Einstufige Pumpen können einen Druck von 100 mbar erreichen. Bei vierstufigen Pumpen kann der Druck unter 1 mbar abgesenkt werden. Die Vorteile der Membranpumpen liegen in der Vermeidung von Kohlenwasserstoffdämpfen im Rezipienten und in der Resistenz der Pumpe beim Abpumpen reaktiver Gase.

Drehschieberpumpen: In Abbildung 2.2 (nach [112]) ist die Funktionsweise einer Drehschieberpumpe dargestellt. Die Vergrößerung und Verkleinerung des Pumpenvolumens wird durch einen geschlitzten Zylinder erreicht, der im Pumpengehäuse rotiert.

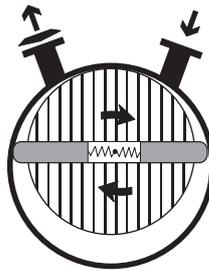


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Drehschieberpumpe

Der Zylinder ist azentrisch angebracht. In den Schlitzen sind Schieber, die durch Federn nach außen gedrückt werden und die Dichtung des Zylinders gegen das Gehäuse bewirken. Bei der Rotation des Zylinders wird das angesaugte Gas von der Einlaßöffnung abgetrennt, komprimiert und bei Erreichen des Atmosphärendrucks durch das Auslaßventil herausgedrückt. Beim Öffnen des Auslaßventils dringt immer etwas Öl in den Pumpenraum ein, wo es zur Schmierung und Dichtung der Schieber benötigt wird. Daher kann immer etwas Öl in den Rezipienten diffundieren. Bei zweistufigen Drehschieberpumpen können Enddrücke von 10^{-3} mbar erreicht werden.

Sorptionspumpen: Die Gaspartikel werden durch Physisorption bei abgesenkter Temperatur an Sorptionsmittel wie Molekularsieve oder Aktivkohle gebunden. Eine einfache Sorptionspumpe besteht aus einem einseitig geschlossenen Metallrohr, das mit dem Sorptionsmittel gefüllt ist und mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Das Endvakuum ist sowohl von der Art

des Gases als auch vom verwendeten Sorptionsmittel abhängig. Bei mehreren nacheinander in Betrieb genommenen Sorptionspumpen können Drücke bis 10^{-4} mbar bei einem kohlenwasserstofffreien Vakuum erreicht werden.

2.2.1.2 Treibmitteldampf- oder Diffusionspumpen

In diesem Pumpentyp wird ein Treibmittel (Öl oder Quecksilber) verdampft und über ein Düsenystem auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt (s. Abb. 2.3 nach [111]).

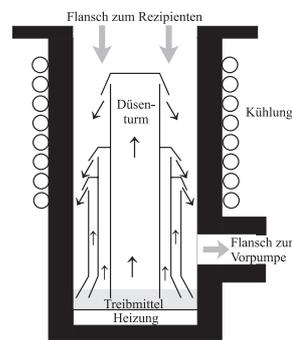


Abbildung 2.3: Wirkungsweise einer Öl-Diffusionspumpe

Der Dampf breitet sich nach dem Verlassen der Düsen gradlinig aus und kondensiert schließlich an der gekühlten Pumpenwand. Die Gaspartikel werden durch die Wechselwirkung mit dem Dampfstrahl in Strömungsrichtung beschleunigt, wodurch es zu einem Anstieg der Gasdichte an der Vorpumpe-Seite kommt. Dort kann das Gas nach der Kondensation des Treibmittels abgepumpt werden. Das kondensierte Treibmittel läuft zurück in den beheizten Fußteil der Pumpe und tritt somit wieder in den Kreislauf ein. Das Treibmittel Quecksilber wurde aufgrund seiner hohen Toxizität durch Öle mit geringem Sättigungsdampfdruck ersetzt. Der Nachteil der Diffusionspumpen ist zum einen ihr hoher Energie- und Kühlwasserverbrauch, zum anderen gelangen durch Rückströmung oder Rückkriechen Treibmittelpartikel in den Rezipienten, was allerdings durch den Einsatz von Kühl- oder Sorptionsfallen vermieden werden kann. Der Enddruck ist vom Treibmittel und dem Einsatz von Kühlfallen abhängig. Ohne Kühlfallen können Enddrücke von 10^{-8} mbar erreicht werden.

2.2.1.3 Turbomolekularpumpen

Die Turbomolekularpumpe arbeitet nach dem Turbinenprinzip und ist eine Weiterentwicklung der stör anfälligen Molekularpumpe. Die Konstruktion

besteht aus einer großen Anzahl von Rotor- und Statorscheiben mit schräg-stehenden Segmenten, die den auftreffenden Gaspartikeln eine Vorzugsrichtung geben (s. Abb. 2.4 nach [111]).

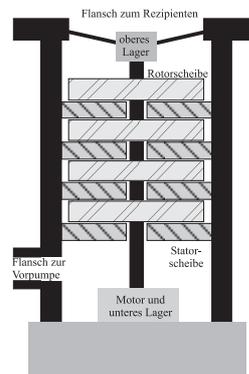


Abbildung 2.4: Funktionsweise eine Turbomolekularpumpe

Die Geschwindigkeit der Segmente muß in der Größenordnung der thermischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle liegen. Dies wird durch die hohe Umdrehungszahl der Rotoren erreicht. Bei modernen Pumpen liegt die Umdrehungszahl im Bereich von $60\,000\text{ min}^{-1}$. Durch die große Anzahl von Rotorscheiben muß pro Scheibe nur eine geringe Druckerhöhung erreicht werden. Deshalb konnten die Abstände zwischen den Stator- und Rotorscheiben auf Werte von ca. $100\ \mu\text{m}$ (vorher $10\ \mu\text{m}$) vergrößert werden. Mit dieser Änderung konnte die hohe Störanfälligkeit der Molekularpumpen überwunden werden. Moderne Turbomolekularpumpen können für Stickstoff Kompressionsverhältnisse von $10^7 - 10^{12}$, Saugleistungen von mehreren 1000 l/s und Enddrücke $< 10^{-10}\text{ mbar}$ erreichen. Ein Vorteil der Turbomolekularpumpe ist der geringe Energieverbrauch, da nach der Anlaufphase nur die Lagerreibung überwunden und das Gas gefördert werden muß. Durch magnetische Lager kann ein kohlenwasserstoffreies Vakuum erzeugt werden.

2.2.1.4 Getter- und Sublimationspumpen

Bei den Getter- und Sublimationspumpen werden die Gaspartikel durch Chemisorption gebunden. Das Saugvermögen der Pumpen ist proportional zur Oberfläche des Getters. Diese Oberfläche muß, da sie von dem gebundenen Gas bedeckt wird, in regelmäßigen Abständen erneuert werden, um einen großen Haftkoeffizienten und geringe Desorption zu gewährleisten. Titan ist das am häufigsten verwendete Material für diesen Zweck. Es wird durch thermische oder Elektronenstrahlverdampfung auf gekühlte Oberflächen sublimiert, daher der Name Titan-Sublimationspumpe. Ein Nachteil

ist, daß nur reaktive Gase gebunden werden. Die Enddrücke, die mit Titan-Sublimationspumpen erreicht werden können, liegen bei 10^{-10} mbar.

2.2.1.5 Ionengetter- und Ionenzerstäuberpumpen

Bei den Ionengetter- und Ionenzerstäuberpumpen wird das Gas ionisiert, da geladene Teilchen leichter mit der Getteroberfläche reagieren als neutrale Partikel. Dazu wird zwischen zwei kalten Kathoden aus Titan und einer aus mehreren Stahlzylindern bestehenden Anode eine Gasentladung erzeugt. Ein Magnetfeld zwingt die emittierten Elektronen auf eine Spiralbahn, damit sie nur langsam zur Anode gelangen. Aus diesem Grund treffen die Gaspartikel in dem Anodenzyylinder auf eine hohe Elektronenkonzentration und werden ionisiert. Die Ionen werden auf die Kathode beschleunigt und zerstäuben beim Auftreffen das Kathodenmaterial (Ti), welches sich um den Aufprallkrater als reaktiver Film absetzt. Dieser kann reaktive Gase und sogar Edelgase binden. Enddrücke von 10^{-11} mbar können erreicht werden.

2.2.1.6 Kryopumpen

Bei diesem auch als Kryoadsorptions- oder Kondensationspumpe bezeichneten Pumpentyp werden die Gase auf kalten Flächen kondensiert oder an kalte Sorptionsmittel gebunden. Die Kryopumpen arbeiten meist zweistufig. Die erste Stufe besteht aus einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Abschirmung, an der Wasserdampf und ähnliche Gase abgefangen werden und welche die zweite Stufe vor Strahlungswärme schützt. Die zweite Stufe besteht aus einer mit flüssigem Helium gekühlten Oberfläche, die mit einem Sorptionsmittel belegt ist. An dieser Stufe kondensieren alle anderen Gase außer Neon, Wasserstoff und Helium, die zum Teil durch das Sorptionsmittel adsorbiert werden. Mit Hilfe der Kryopumpen können Enddrücke im Bereich von 10^{-10} mbar erreicht werden.

2.2.2 Druckmeßmethoden

Der Druckbereich zwischen Atmosphärendruck und UHV umfasst etliche Zehnerpotenzen ($10^3 - 10^{-12}$ mbar). Einen solchen Meßbereich kann kein einzelnes Manometer abdecken. In Abbildung 2.5 (nach [111]) ist eine Auswahl von verschiedenen Manometern mit ihren jeweiligen Meßbereichen dargestellt.

Zur Messung des Totaldrucks gibt es unterschiedliche Meßmethoden [111–116]. Die Methoden verwenden die Kraftwirkung pro Fläche, die vom Druck ausgeübt wird, oder nutzen die druckabhängigen Eigenschaften der Gase aus.

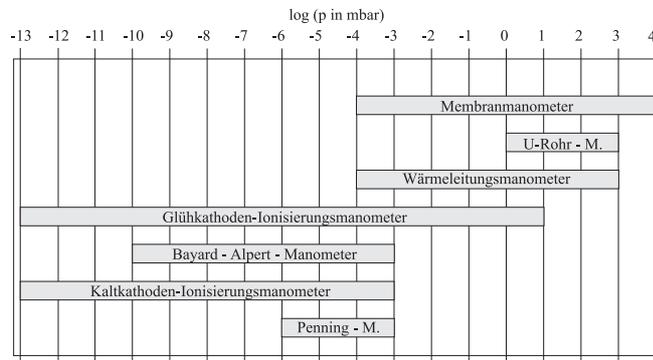


Abbildung 2.5: Arbeitsbereiche von Druckmeßgeräten

2.2.2.1 Mechanische Manometer

Zur Klasse der mechanischen Manometer, die mit der Kraftwirkung des Drucks pro Fläche arbeiten, gehören die Kolbenmanometer, das Bourdon-Rohr, die Membranmanometer, das Modulationsmanometer und das Flüssigkeitsmanometer. Im technischen Einsatz hat sich vor allem das Membranmanometer durchgesetzt.

Membranmanometer arbeiten mit elastischen Trennwänden, die sich in Abhängigkeit vom Druck verformen. Diese Verformung wird mit unterschiedlichen Methoden ausgewertet:

- mechanisch: Die Kraft, die auf die Membran wirkt, wird mit einem Hebelarm auf einen Zeiger übertragen; Meßbereich $10^3 - 1$ mbar; Fehler bis 30 % im unteren Bereich; unabhängig von der Gasart.
- elektrisch: Bestimmung der Membrandeformation durch Kapazitätsmessung; Meßbereich 3 - 4 Druckdekaden zwischen $10^3 - 10^{-4}$ mbar; Fehler ca. 1 %; unabhängig von der Gasart; Vorteil: elektronische Auswertung möglich.

2.2.2.2 Wärmeleitungsmanometer

In einem bestimmten Druckbereich kann die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit eines Gases zur Druckbestimmung herangezogen werden. Dazu wird im Vakuum ein Draht mit einer konstanten elektrischen Leistung geheizt. Die vom Druck abhängige Drahttemperatur wird in Wärmeleitungsmanometern nach *Pirani* über den elektrischen Widerstand des Drahtes bestimmt (Wheatstonesche Brückenschaltung). Der Meßbereich liegt zwischen $5 - 10^{-2}$ mbar mit einem Fehler von 10 - 15 %.

In modernen Geräten werden Halbleiterbauelemente anstelle des Drahtes eingesetzt. Diese Geräte haben einen Meßbereich von ca. $10^3 - 10^{-4}$ mbar, bei einem Fehler kleiner 10 % und die Methode ist gasspezifisch. Eine elektronische Auswertung ist möglich und das Manometer ist unempfindlich gegenüber Gaseinbrüchen.

2.2.2.3 Ionisierungsmanometer

Manometer, die nach diesem Prinzip arbeiten, nutzen die Druckabhängigkeit der Gasionisation aus. Dabei wird, je nach Erzeugung der Elektronen, die zur Ionisation eingesetzt werden, zwischen Glüh- und Kaltkathoden-Ionisierungsmanometern unterschieden.

Glühkathoden-Ionisierungsmanometer: Die von einer Glühkathode erzeugten Elektronen ionisieren auf dem Weg zur Anode Gaspartikel. Die Anzahl der dabei entstehenden Elektronen wird bestimmt und über die spezifische Ionisierung auf den Druck umgerechnet. Die spezifische Ionisierung ist von der Gasart und der Elektronenenergie abhängig und bezeichnet die Zahl der Kation - Elektron - Paare, die ein Elektron bei einem Normdruck von 1 Pa auf einer Strecke von 1 cm in einem Gas erzeugt. Aus diesem Grund kann der angezeigte Druck in Abhängigkeit von der Gasart variieren. Die Glühkathoden-Ionisierungsmanometer arbeiten zwischen 10^1 und 10^{-13} mbar. Durch den Einsatz der Glühkathode können verschiedene störende Effekte auftreten, wie z. B. die Verdampfung von Kathodenmaterial, Gasaufzehrung oder Gasabgabe.

Kaltkathoden-Ionisierungsmanometer: Für bestimmte Anwendungen sind die Nachteile der Glühkathode nicht akzeptabel. Die Alternative sind die Kaltkathoden-Ionisierungsmanometer, die auf Arbeiten von *Penning* beruhen. In diesen Geräten werden die Elektronen durch ein zusätzliches Magnetfeld auf eine lange Schraubenbahn gezwungen und ionisieren dabei mehr Gaspartikel als auf dem direkten Weg zur Anode. Dabei entstehen weitere Elektronen, die ebenfalls Gaspartikel ionisieren können. Die entstandenen Ionen gelangen fast unbeeinflusst vom Magnetfeld auf die Kathode und lösen dort neue Elektronen heraus. Aus dem Entladungsstrom der Ionen an der Kathode wird der Druck bestimmt. Der Meßbereich liegt zwischen $10^{-3} - 10^{-6}$ mbar, bei einem Druck kleiner 10^{-6} mbar bricht die Entladung ab. Um bis in den UHV-Bereich zu kommen wurden zwei UHV-Penningmanometer entwickelt: das *Magnetron-Manometer* und das *inverse Magnetron-Manometer*. Beide arbeiten bis zu einem Druck von 10^{-13} mbar,

allerdings kann es beim Einschalten bei niedrigen Drücken zu Zündverzögerungen von 30 Minuten kommen. Die Kaltkathoden-Ionisierungsmanometer sind wie die Glühkathoden-Ionisierungsmanometer von der Gasart im Meßraum abhängig, so daß es zu fehlerhaften Angaben kommen kann.

2.2.3 Vakuumverbindungen und Materialien

Um in den Bereich des UHV zu gelangen, muß beim Bau und Betrieb einer Vakuumanlage auf die Verwendung geeigneter Materialien geachtet werden [111, 114, 116, 117]. Es gibt mehrere Variablen die den Enddruck im Rezipienten beeinflussen. Die verwendete Pumpe hat einen bestimmten *Basisdruck*, der durch die Konstruktion, das Vorvakuum und eventuell verwendete Kühlfallen bestimmt wird. Die *Sättigungsdampfdrücke* aller Materialien, aus denen der Rezipient besteht, bzw. die sich im Rezipienten befinden ergeben den Basisdruck. *Desorption* von oberflächengebundenen Substanzen, *Gasabgabe* aus Materialien, *Permeations-* und *Leckstrom* beeinflussen ebenfalls den Enddruck. Zusätzlich müssen die Materialien für den Bau der Anlage gut mechanisch bearbeitet werden können und bei höheren Temperaturen mechanisch stabil sein.

2.2.3.1 Materialien für UHV-Anlagen

Bei der Konstruktion einer Vakuumanlage sollen nur Materialien mit einem geringen Sättigungsdampfdruck verwendet werden. Besonders bei Legierungen muß kontrolliert werden, daß keine leicht flüchtigen Bestandteile wie Blei oder Zink enthalten sind.

Außerdem sollten die verwendeten Materialien geringe Gasabgaberaten besitzen oder durch eine Vorbehandlung entgast werden. Dazu sollten Metalle mit einer geringen Gaslöslichkeit (nickelfrei) und Gasgehalt (vakuumgeschmolzen) verwendet werden, die durch chemische (Beseitigung von Kohlenwasserstoffen), mechanische (Oberflächenpolieren) und thermische (Glühen im Vakuum) Behandlung optimiert werden. Ebenso geeignet sind porenfreie oder -arme Keramiken und Hartgläser, die thermisch Beständig sind, sowie chemisch und thermisch gereinigt wurden.

Zur Verwendung in UHV-Anlagen ungeeignet sind alle stark ausgasenden Materialien, wie organische Kunststoffe, Kunstharze, Viton, Kitte, Kleber und Wachse.

Bei Verwendung von Gasen wie Wasserstoff oder Helium müssen Materialien mit einer hohen Durchlässigkeit für diese Gase (Nickel, Eisen, Palladium bei Wasserstoff und Quarz, Hartgläser oder Gummi bei Helium oder Wasserstoff) vermieden werden.

Als besonders geeignet haben sich Edelstahl (DIN 1.4301 X5 CrNi 18 9 / US AISI 304 [116, 117]), Aluminium, sauerstoffreies Kupfer, Keramiken und Glas erwiesen.

2.2.3.2 Verbindung von Vakuumbauteilen

Um den Leckstrom so gering wie möglich zu halten, sollten alle *lösbaeren Verbindungen* aus CF-Flanschen (CF von engl. conflate: vereinigen, verschmelzen [118]) mit Metaldichtungen aus Kupfer bestehen [111, 117, 119]. Die Schneidkanten der Flansche graben sich in den weichen Kupferring und dichten dadurch die Verbindung ab. Die Kupferdichtungen sind bis 450 °C ausheizbar. Es gibt aber auch die Möglichkeit Planflansche mit Aluminium-, Indium- und Golddichtungen zu verwenden [117]. Die Aluminiumdichtungen sind billig und bis 200 °C ausheizbar. Indiumdichtungen sind sehr weich, dadurch passen sie sich gut dem Flanschmaterial an und dichten sehr gut. Sie können aber auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes nicht ausgeheizt werden. Besser geeignet sind dafür Golddichtungen, diese können bis 450 °C ausgeheizt werden und sind leichter zu recyceln, aber teurer in der Anschaffung. Vermieden werden sollten Dichtungen aus Viton, da sie im UHV-Bereich bei höheren Temperaturen ausgasen.

2.2.3.3 Reinigung von UHV-Komponenten

Bei der Reinigung von UHV-Bauteilen [116] dürfen die Schneidkanten an den CF - Flanschen nicht beschädigt werden. Um kein Fett oder Schmutz an den Bauteilen zu hinterlassen, sollte nur mit ungepuderten sauberen Handschuhen gearbeitet werden. Kleinere Teile sollten mit Pinzetten oder Zangen gehandhabt werden und größere nur an den Außenflächen gehalten werden.

Zur Reinigung kann Laborreiniger in destilliertem Wasser verwendet werden. Kleinere Teile können in der Reinigungslösung ca. 15 Minuten im Ultraschallbad und größere Teile durch Einweichen und Auswischen mit der Reinigungslösung gereinigt werden. Anschließend werden die Teile mit destilliertem Wasser ab gespült und die Prozeduren wiederholt bis das Wasser die Oberfläche benetzt. Zum Schluß werden die Teile mit Druckluft oder Heißluft getrocknet. Ist die angeführte Reinigungsprozedur erfolglos, so muß eine Reinigung im Ultraschallbad mit Chloroform, Aceton und Methanol von je 10 Minuten durchgeführt werden. Zum Trocknen sollte nur Druckluft bzw. ein Kaltluftgebläse verwendet werden.

2.3 Wachstum dünner Schichten

Das Interface zwischen Film und Substrat besitzt großen Einfluß auf die Eigenschaften des entstehenden Kompositmaterials. Daher ist es von großem Interesse das Aufwachsen von Filmen und die Vorgänge, die dabei auf der Substratoberfläche stattfinden, zu erforschen.

2.3.1 Oberflächenprozesse

Beim Aufdampfen von Atomen auf ein Substrat können mehrere Prozesse ablaufen (s. Abb. 2.6 nach [115, 116]). Der Hauptprozeß ist die Kondensation von Atomen auf der Oberfläche (a), die in Konkurrenz zur Desorption (b) steht. Den Atomen auf der Oberfläche stehen je nach vorhandener Energie mehrere Möglichkeiten zur Verfügung: Diffusion auf der Oberfläche (c), Adsorption an spezielle Plätze auf dem Substrat (d), wie Kanten und Fehlstellen, Nukleation mit anderen aufgedampften Atomen (e), weiteres Filmwachstum (f) und die Diffusion in das Substratmaterial (g).

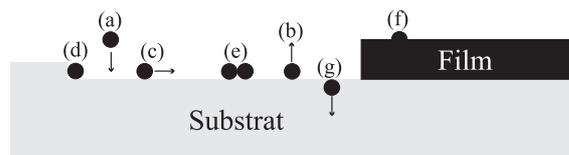


Abbildung 2.6: Prozesse auf der Substratoberfläche

2.3.2 Wachstumsmodelle

Das Wachstum von aufgedampften Schichten folgt je nach verwendetem Substrat und Schichtmaterial einem von drei Wachstumsmodellen (s. Abb. 2.7 nach [115, 116]), die auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Substrat und deponierten Materialien beruhen.

Beim *Frank-van der Merve* (layer-by-layer) - Modell bestimmen die starken attraktiven Substrat - Schichtmaterial - Wechselwirkungen die Anordnung der aufgedampften Atome auf dem Substrat. Die Atome bilden erst eine geschlossene Monolage bevor eine neue Schicht begonnen wird.

Beim *Volmer-Weber* (island) - Modell sind die Wechselwirkungen zwischen Substrat und aufgebrachtten Atomen gering, während die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Atomen stark sind. Da sich die aufgedampften Atome relativ frei auf der Substratoberfläche bewegen können, bilden

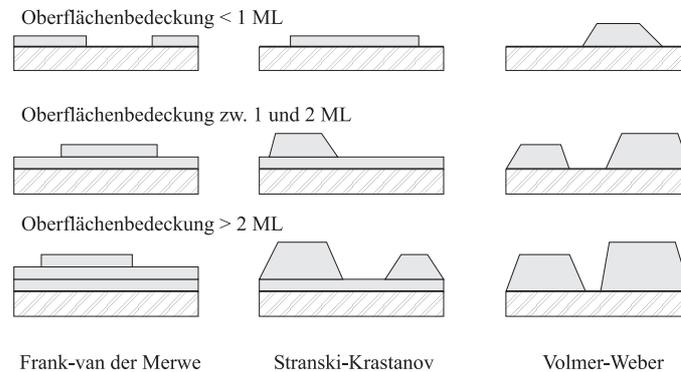


Abbildung 2.7: Schichtwachstumsmodelle

sie Konglomerate. Diese Konglomerat-Inseln wachsen mit andauernder Bedampfung und erst spät kommt es zu einer vollständigen Bedeckung des Substratmaterials.

Das letzte Modell ist zwischen den beiden erstgenannten angesiedelt. Beim *Stranski-Krastanov* (layer-plus-island) - Modell werden zuerst eine oder mehrere vollständige Monolagen gebildet, da zu Anfang die attraktiven Substrat - Schichtmaterial - Wechselwirkungen überwiegen. Nach Bildung der ersten Schichten nimmt die Wechselwirkung zwischen abgeschiedenem Material und dem Substrat ab und es kommt durch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen zum Inselwachstum.

2.3.3 Strukturzonenmodelle

Die Struktur der Schichten und ihre physikalischen Eigenschaften werden nicht nur durch die Substrat - Schichtmaterial - Wechselwirkungen bestimmt, sondern auch durch die Substrattemperatur, die Kondensationsrate, die Energie der auftreffenden Teilchen, den Totaldruck und die Partialdrücke der einzelnen Gaskomponenten. Der entscheidende Faktor ist die Beweglichkeit der aufgedampften Partikel auf der Substratoberfläche. Sie beeinflusst sowohl die Keimbildung und das Keimwachstum als auch die Schichtbildung und das Schichtwachstum. Die Teilchenbeweglichkeit ist von der Substrattemperatur und der Teilchenenergie abhängig. Diese Parameter werden in den Strukturzonenmodellen der Schichtstruktur gegenüber gestellt. Diese Modelle beruhen auf experimentellen Untersuchungen, lassen sich aber auch qualitativ durch Transport- und Abscheideprozesse erklären.

2.3.3.1 Modell von Movchan und Demchishin

B. A. Movchan und A. V. Demchishin [120, 121] haben die Kondensation, Struktur und Eigenschaften von bis zu 2 mm dicken polykristallinen Titan-, Nickel-, Wolfram-, Zirkondioxid- und Aluminiumoxidschichten untersucht. Die Verdampfung der Materialien erfolgte mit 50 und 150 kW Elektronenstrahlverdampfern aus wassergekühlten Kupfertiegeln mit einem Innendurchmesser von 70 und 100 mm, um die hohen Aufdampfraten von 0,02 bis 0,3 μm pro Sekunde zu erreichen. Als Substratmaterialien wurden Kupfer und Niob verwendet, die einen Temperaturgradienten von 150 bis 1800 $^{\circ}\text{C}$ aufwiesen.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß es drei charakteristische Strukturzonen (s. Abb. 2.8 aus [61]) mit den Temperaturgrenzen T_1 bei ca. einem Drittel (Metalle) bzw. Viertel (Oxide) der Schmelztemperatur des aufgedampften Materials und T_2 bei etwa der Hälfte der Schmelztemperatur (Metalle und Oxide). Jede Zone hat ihre eigene Struktur und Eigenschaften.

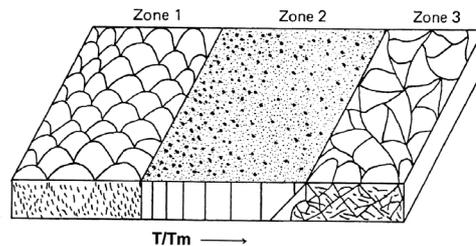


Abbildung 2.8: Strukturzonenmodell nach Movchan und Demchishin

Die erste Zone (Substrattemperatur (T_S) $< \frac{1}{3}$ Schmelztemperatur (T_M)) besteht aus vielen aufrechtstehenden stäbchenförmigen Kristalliten mit kupelförmigen Oberflächen, wobei der Durchmesser der einzelnen Kuppeln mit steigender Temperatur zu nimmt. Diese Schichtmorphologie führt zu einer porösen Struktur mit hoher Oberflächenrauigkeit. Mit steigender Temperatur bildet sich allmählich die zweite Zone ($\frac{1}{3}T_M < T_S < \frac{1}{2}T_M$), die aus dichtgepackten stäbchenförmigen Kristalliten besteht und nur eine geringe Oberflächenrauigkeit besitzt. In dieser Zone können, die auf Grund höherer Temperatur beweglicheren Atome, eine gleichmäßigere Struktur ausbilden. Durch eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur ($\frac{1}{2}T_M < T_S$) wird die Beweglichkeit der Atome weiter gesteigert, so daß sich in der dritten Zone eine kristalline Struktur mit einer glatten, glänzenden Oberfläche bilden kann.

2.3.3.2 Modell von Thornton

Bei dem Strukturzonenmodell von John A. Thornton [122, 123] fließt als zusätzlicher Parameter der Argondruck in das Modell ein, da Thornton seine Materialien (Molybdän, Chrom, Titan, Eisen, Kupfer und Aluminium) mit Stab- und Hohlkathoden - Magnetron - Sputtern verdampft hat. Als Substratmaterialien verwendete er Glas, Edelstahl und Tantal, wobei sowohl bei konstanter Temperatur als auch mit Temperaturgradienten zwischen -196 und 1200 °C gearbeitet wurde. Die Schichten sind mit ca. 25 μm Schichtdicke wesentlich dünner als die Schichten von Movchan und Demchishin (250 - 2000 μm).

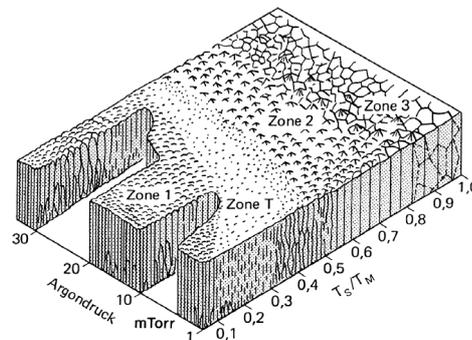


Abbildung 2.9: Strukturzonenmodell nach Thornton

Die von Movchan und Demchishin gefundenen drei Strukturzonen wurden von Thornton um eine vierte Zone ergänzt. Diese als Zone T bezeichnete Übergangszone wurde zwischen Zone 1 und 2 eingefügt (s. Abb. 2.9 aus [61]). Die Zonengrenze zwischen Zone 1 und Zone T ist mit steigendem Argondruck in Richtung höherer Substrattemperaturen verschoben. Dies ist eine Folge des Energieverlustes der aufgedampften Teilchen durch Kollision mit Argonatomen. Die geringere Energie der adsorbierten Atome führt zu einer Verringerung der Atombeweglichkeit auf der Substratoberfläche. Da die Atome auf Grund der Sputterverdampfung eine höhere Energie besitzen als thermisch verdampfte Atome, bildet sich die Übergangszone T mit einer dichten Anordnung faserförmiger Kristallite schon bei einem geringen $\frac{T_S}{T_M}$ -Verhältnis aus. Die Grenze liegt bei ca. $0,1$ bis $0,3$ $\frac{T_S}{T_M}$, der Übergang zu Zone 2 wird bei $0,3$ bis $0,5$ $\frac{T_S}{T_M}$ erreicht und Zone 3 entwickelt sich bei $0,5$ bis $0,75$ $\frac{T_S}{T_M}$.

2.3.3.3 Modell von Messier

R. Messier, A. P. Giri und R. A. Roy [124] haben den Einfluß der negativen Substratvorspannungen in ein Strukturzonenmodell einbezogen (s. Abb. 2.10 aus [61]). In dem vier Zonen - Modell führt die am Substrat angelegte Spannung zu einer Erhöhung der Teilchenbeweglichkeit. Damit sinkt die Übergangstemperatur zwischen Zone 1 und Zone T mit steigender Substratspannung ab.

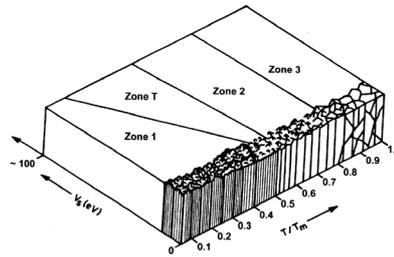


Abbildung 2.10: Strukturzonenmodell nach Messier

2.4 Technische Anwendungen der Dünnschichttechnologie

Die Dünnschichttechnologie wird in der industriellen Praxis in verschiedenen Bereichen eingesetzt [61, 125]. Mittels PVD- und CVD-Beschichtung können die meisten Werkstoffe durch unterschiedliche Schichten veredelt werden. Da durch die geringen Schichtdicken im Bereich von μm - nm nur geringe Materialmengen benötigt werden, ist diese Technik von großem wirtschaftlichen Interesse (s. Abb. 2.11).



Abbildung 2.11: Anwendungen der Dünnschichttechnologie

2.4.1 Dekorative Schichten

Im Bereich der dekorativen Schichten werden auf Metall- und Kunststoffteile entsprechende Schichten aufgebracht, um den gewünschten Farbton, Glanz und Haltbarkeit zu erzeugen. So werden Kunststoffdosen, die als Verpackung von kosmetischen Produkten verwendet werden, mit einer Al-Cu-Schicht bedampft, um den in dieser Branche beliebten Goldton zu erzeugen.

Ein weiteres Beispiel ist das Gewebematerial, mit dem die Verpackungskünstler Christo und Jeanne-Claude das Reichstagsgebäude verhüllten. Auf das Gewebe wurde eine hauchdünne Aluminiumschicht gedampft, die bei einem Gesamtgewicht des Gewebes (100 000 m²) von 77 t nur 14 kg wog.

2.4.2 Tribologische Schichten

Um eine Verminderung von Verschleiß und Reibung zu erreichen, werden herkömmliche Werkstoffe mit tribologischen Schichten überzogen.

Ein Beispiel für verschleißmindernde Beschichtungen sind die „Pseudo-Hybrid“-Kugellager. Konventionelle Kugellager bestehen aus Stahlkugeln, die sich in Stahllagerringen bewegen. Durch die Stahl-Stahl-Reibung (Oberflächenhärte: 7 GPa; Reibungskoeffizient: 0,7) kommt es zu einem Verschleiß der Kugellager. Um diese Reibung zu reduzieren wurden „Hybrid“-Kugellager entwickelt, bei denen Keramikugeln aus Si₃N₄ oder TiC in Stahllagern eingesetzt wurden. Diese Technik führt auf Grund der großen thermischen Ausdehnungsunterschiede der beiden Materialien (α : Stahl: $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; Si₃N₄: $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; TiC: $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) zu Problemen. In den „Pseudo-Hybrid“-Kugellagern werden die Vorteile von Stahl- und Keramikugeln kombiniert. Die Stahlkugeln werden typischerweise mit einer 3 μm TiC - Schicht versehen. Die Kugeln haben dann die Dichte und Wärmeausdehnung von Stahl, aber die Oberflächenhärte (30 GPa) und den Reibungskoeffizient (0,25) von TiC. Durch die Beschichtung ist es möglich geworden eine Kugel mit den Volumen-Eigenschaften von Stahl und den Oberflächen-Eigenschaften von TiC zu erzeugen.

2.4.3 Optische Schichten

Bei der Produktion optischer Bauelemente, Brillengläser, Spiegel, Reflektoren, Displays und Architekturglas wird die Dünnschichttechnik in immer größer werdendem Maßstab eingesetzt.

Eine seit Jahren etablierte Technik ist das Aufbringen von Antireflex-Schichtsystemen auf Brillengläser. Diese Entspiegelungsschichten sind not-

wendig, da einfallendes Licht zu ca. 8 % von einer Glasscheibe (Brechungsindex $n = 1,52$) reflektiert wird (s. Abb. 2.12 oben, nach [61]).

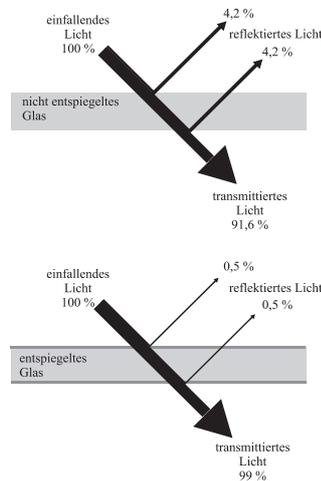


Abbildung 2.12: Entspiegelung von Glasoberflächen

Eine Folge davon ist die unangenehme Blendwirkung und bei komplexen optischen Systemen treten unakzeptable Transmissionsverluste auf. Durch eine Breitbandentspiegelung kann die Reflexion auf Glas oder Kunststoffen auf Werte von 0,1 % reduziert werden. Um eine optimale Entspiegelung zu gewährleisten, müssen beide Oberflächen beschichtet werden (s. Abb. 2.12 unten, nach [61]). Als Materialien für die Entspiegelung werden MgF_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 und TiO_2 verwendet. Eine 100 nm dicke MgF_2 -Schicht reduziert die Reflexion an einer Glasoberfläche um den Faktor 4 auf ca. 1 % (bei 550 nm Wellenlänge). Ein typisches vierfach Schichtsystem, wie

Glas - TiO_2 (15 nm) - SiO_2 (35 nm) - TiO_2 (110 nm) - SiO_2 (85 nm)

reduziert die Reflexion auf Werte unter 0,2 %.

Der Effekt der Entspiegelung basiert auf der Interferenz des Lichts beim Durchdringen dünner dielektrischer Schichten mit vom Grundmaterial abweichenden Brechungsindizes. Die exakte Einhaltung der Schichtdicken und Brechungsindizes ist die Hauptvoraussetzung, um das gewünschte Reflexionsverhalten zu erreichen und störende Farbverläufe zu vermeiden.

Ein weiterer Verwendungszweck optischer Schichten sind photochrome Schichten, die auf Sonnenbrillengläsern aufgebracht werden, um deren Tönung den jeweiligen Lichtverhältnissen anzupassen.

2.4.4 Informationsspeicher

Als Medium zur Speicherung von Informationen im Computer- und Musikbereich ist seit einigen Jahren die Compact Disc (CD) nicht mehr wegzudenken. Ihr Vorteil besteht in der berührungslosen und verschleißfreien Abtastung der Daten durch einen Laserstrahl.

Die digitalen Informationen liegen auf einer CD in Form von Vertiefungen (engl. Pits) auf einer Spiralstruktur vor. Bei der Herstellung werden die Pits in eine 1,2 mm dicke Polycarbonatscheibe gepresst. Beim Auftreffen des Laserstrahls auf die Kante zwischen Pit und Oberfläche (engl. Land) kommt es zu einer Änderung der Intensität des reflektierten Strahls, wodurch die logischen Zustände "Null" und "Eins" unterschieden werden können (s. Abb. 2.13).

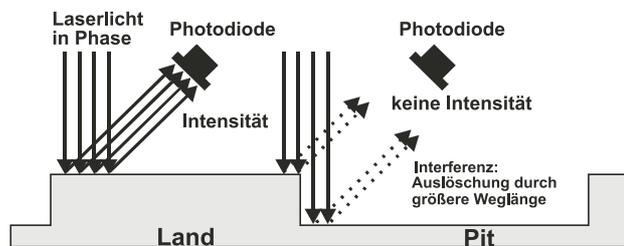


Abbildung 2.13: Funktionsweise einer Compact Disc (CD)

Als Reflexionsschicht wird im Vakuum durch Magnetronzerstäubung eine 55 nm dicke Aluminiumschicht aufgebracht, die der CD das silberne Aussehen verleiht. Abgeschlossen wird der Herstellungsprozess durch das Aufbringen einer transparenten Schutzlackierung im "Spin-Coating"-Verfahren.

Die Abbildung 2.14 zeigt eine Rasterkraftmikroskop-Aufnahme der vom Polycarbonat abgetrennten Aluminiumschicht. Daher sind die Pits in dieser Abbildung als Erhöhungen zu erkennen. Die Messung wurde im contact-Modus durchgeführt.

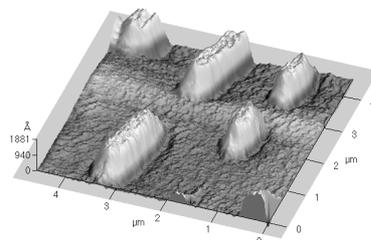


Abbildung 2.14: Al-Reflexionsschicht einer CD im AFM

Die Aufbringung einer solchen Aluminiumschicht dauert in der industriellen Fertigung etwa eine Sekunde und in modernen Anlagen können mehr als 2000 CD's pro Stunde beschichtet werden.

2.4.5 Nebeneffekt Umweltschutz

Die Einsparung von Energie durch die Verwendung moderner Werkstoffe ist ein großer Beitrag für den Umweltschutz. Die Dünnschichttechnologie leistet einen erheblichen Beitrag im Bereich der Sonnenschutz- und Wärmedämmbeschichtungen von Fensterglas.

Glas ist ein Werkstoff mit Vor- und Nachteilen. So läßt das Glas nicht nur das Licht im sichtbaren Bereich, sondern auch im kurzwelligen Infrarotbereich fast ungehindert durch. Aus diesem Grund werden Innenräume im Sommer beträchtlich aufgeheizt und ein höherer Energieverbrauch für die Betreibung der Klimaanlage ist die Folge. Ein weiterer Nachteil von Glas ist die Durchlässigkeit für langwellige Raumtemperaturstrahlung, so daß das Fenster im Winter als Kälte Loch wirkt. Diese Nachteile können jedoch durch geeignete Sonnenschutz- und Wärmedämm-Beschichtungen beseitigt werden. In Tabelle 2.2 sind der Heizölverbrauch und die daraus resultierenden Schadstoffemissionen in Abhängigkeit der Verglasung für ein typisches deutsches Einfamilienhaus mit 25 m² Fensterfläche aufgeführt.

Tabelle 2.2: Heizölverbrauch und Schadstoffemissionen in Abhängigkeit von der Verglasung

Glastyp	Einfachglas	Isolierglas	Isolierglas beschichtet
Jährlicher Heizölverbrauch /L	1740	870	330
CO ₂ -Emission /kg	5050	2600	950
SO ₂ -Emission /kg	8,2	4,1	1,5

Um dem Glas eine höhere Reflektivität im Bereich langwelliger Infrarotstrahlung zu verschaffen, muß es mit einem Material, das ein geringeres Emissionsvermögen ($\epsilon_{Glas} = 0,85$, $\epsilon_{Al} \approx 0,05$) besitzt, beschichtet werden. Eine ca. 10 nm dicke Silberschicht hat sich im praktischen Einsatz bewährt, denn das "Low Emissivity"-Glas ist seit etwa 20 Jahren auf dem Markt. Zusätzlich müssen Entspiegelungs- und Schutzschichten aufgebracht werden, um die Transparenz des Glases für sichtbares Licht zu erhalten und eine Korrosion der Silberschicht zu verhindern. Ein typisches System besteht aus den Schichten

Glas - SnO₂ (40 nm) - Ag (10 nm) - NiCrO_x (1,5 nm) - SnO₂ (40 nm).

Eine weitere Umweltschutzwirkung hat die Reduzierung von Verpackungsmaterialien durch das Aufbringen sogenannter Barrierschichten auf Materialien, die sonst nicht für die Aufbewahrung von Lebensmitteln geeignet wären [126]. Eine Aluminium-Barrierschicht (50 nm) vermindert die Sauerstoff-Permeabilität von PET-Folie (12 μm) um den Faktor 100, spart jedoch gegenüber reiner Aluminiumfolie ca. 97 % der zur Produktion notwendigen Energie ein.

2.4.6 Sonstige Anwendungen

Bei der Entwicklung eines Bedampfungsverfahrens für die Spiegelherstellung wurden bei der Bedampfung einer ungenügend gereinigten Glasplatte Fingerabdrücke sichtbar [127]. Diese Methode wurde von der Kriminaltechnik übernommen und verfeinert, um Fingerabdrücke von Materialien zu nehmen, die für herkömmliche Untersuchungsmethoden nicht geeignet sind. Dabei wird das Beweisstück in eine Vakuumkammer überführt und mit Gold bedampft. Das Gold scheidet sich dabei auf dem Material um die Fingerabdrücke herum ab. Um einen ausreichenden Kontrast für eine Aufnahme des Fingerabdrucks zu erhalten, wird eine Schicht Cadmium aufgedampft. Mit Hilfe dieser Methode können Fingerabdrücke von Baumwollstoffen genommen werden.

Weitere Anwendungsfelder der Dünnschichttechnologie sind die Sensorik, die Katalysatortechnik, die Mikroelektronik, die Elektronik und die Medizintechnik.

2.5 Klassische Festkörpersynthese versus Dünnschichttechnik

2.5.1 Vor- und Nachteile der klassischen Festkörpersynthese

Vorteile:

- kostengünstige und einfache Präparation
- relativ große Substanzmenge
- Standarduntersuchungsmethoden

Nachteile:

- große Diffusionsstrecken

- lange Reaktionszeiten
- hohen Reaktionstemperaturen
- Bildung des thermodynamisch stabilsten Produkts
- Syntheseprodukte oft nicht vorhersagbar

2.5.2 Vor- und Nachteile der Dünnschichttechnik

Vorteile:

- Räumliche Trennung von Reaktanden (z. B.: A - C - B)
- Methoden der Oberflächenanalytik durch Schichtstruktur verwendbar
- Definition der Zusammensetzung über die Schichtdicke
- geringe Schichtdicken
- kleine Diffusionsstrecken
- niedrigen Reaktionstemperaturen

Nachteile:

- Arbeiten im Ultra-Hoch-Vakuumbereich ($< 10^{-9}$ mbar)
- hoher apparativer Aufwand
- geringe Substanzmengen (< 1 mg)

2.5.3 Vergleich von klassischer Festkörpersynthese und Dünnschichttechnik am Beispiel der Präparation von Cr_2Te_3

2.5.3.1 Vorschrift für die klassische Festkörpersynthese von Cr_2Te_3

- Einwaage der Elemente in Pulverform (ca. 2 g)
- Umgebung: Quarzampulle, evakuiert
- Temperatur: 1000 °C
- Dauer: 12 Tage

2.5.3.2 Synthese von Cr_2Te_3 aus einem Chrom - Tellur - Multischichtsystem

- Abscheiden der Elemente in Schichtform (ca. 0.2 mg)
- Umgebung: UHV-Bedampfungsanlage
- Temperung: Glasrohr unter Schutzgas (Argon)
- Temperatur: ca. 200 - 300 °C je nach Schichtdicke
- Dauer: ca. 12 Stunden

2.6 Methoden der Dünnschicht- und Oberflächenanalytik

In der Oberflächenanalytik steht ein großes Spektrum an Untersuchungsmethoden zur Verfügung [102,111–116,128–138]. Mit den verschiedenen Techniken sollen spezifische Informationen von den obersten Atomlagen einer Probe erhalten werden.

Die Eindringtiefe der Analysestrahlen oder -teilchen sollte deshalb im Bereich weniger Monolagen liegen. Die Probe, insbesondere deren Oberfläche, sollte nicht durch die Analysemethode beeinflusst werden. Ausnahmen sind Methoden bei denen die Probe Schicht für Schicht abgetragen und analysiert wird (z. B. SIMS). Die Oberflächen müssen im Analysegerät sauber gehalten werden. Die weiteren Forderungen sind identisch mit denen an alle Meßverfahren, eine hohe Auflösung und große Empfindlichkeit.

Die Oberflächenanalyseverfahren können nach Art der Anregungsquelle unterschieden werden:

Photonenanregung:

ESCA (UPS, XPS), ELL, *XRR*, GID, ATR, PSD

Elektronenanregung:

RHEED, LEED, AES, ELS, EID, *SEM*, *TEM*, *ESMA* (*EDS*, WDS)

Ionenanregung:

SIMS, INS, RBS, SNMS

Anregung durch hohe Temperaturen:

TDS

Anregung durch hohe elektrische Felder:*STM*, FEM, FIM**Sonstige:***AFM*, LFM, MFM

Von der Vielzahl der aufgeführten Oberflächenanalyseverfahren sollen nur die in dieser Arbeit verwendeten Methoden (kursiv gedruckt) näher erläutert werden, wobei insbesondere spezielle Probenpräparationen aufgezeigt werden. In Tabelle 2.3 ist eine Übersicht der verwendeten Analytikmethoden aufgeführt [128].

Tabelle 2.3: Übersicht der verwendeten Analysemethoden

	Informationen	Probentypen	Eindringtiefe	Vakuum
TEM	Phasen, Defekte, Strukturen, Abbildung	alle dünner 200 nm	200 nm	Ja
SEM	Defekte, Abbildung	Leiter, beschichtete Isolatoren	sub μm	Ja
AFM	Defekte, Strukturen, Abbildung	alle	sub \AA	Nein
EDX	Zusammensetzung	Elemente mit Ordnungszahl > 5	sub μm	Ja
XRD	Phasen, Defekte, Strukturen	kristallin	10 μm	Nein
XRR	Schichtdicken, Rauigkeiten, Dichten	siehe Tabelle 2.4	sub μm	Nein

2.6.1 Röntgenreflektometrie / X-ray reflectivity (XRR)

Die Röntgenreflektometrie wird zur Bestimmung von Schichtdicken, Dichten sowie Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten eingesetzt [102, 131–133,

139–144]. Es können einkristalline, polykristalline, amorphe, leitende und nicht leitende Materialien zerstörungsfrei untersucht werden. Das Verfahren basiert auf dem physikalischen Phänomen, daß eine von Vakuum/Luft auf Materie treffende Röntgenwelle für Einfallswinkel (gemessen gegen die Oberfläche) unterhalb eines kritischen Winkels total reflektiert wird, da der Brechungsindex für elektromagnetische Wellen im Bereich der Röntgenstrahlung kleiner als eins, d. h. Materie optisch dünner als Vakuum ist. Oberhalb des kritischen Winkels dringen Anteile der Röntgenstrahlen in die Materie ein und werden von den Interfaces im Material reflektiert. Dabei kommt es zu Interferenzen. Diese werden in den Reflektometrie - Kurven als Oszillationen sichtbar.

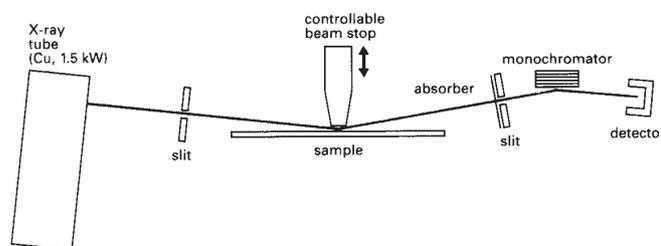


Abbildung 2.15: Strahlengang eines $\theta - \theta$ -Diffraktometers für Reflektometriemessungen

In Abbildung 2.15 (aus [145]) ist ein typischer Aufbau für eine Reflektometriemessung an einem $\theta - \theta$ -Diffraktometer dargestellt. Der Aufbau eines Diffraktometers für Reflektometriemessungen unterscheidet sich nur wenig von einem Pulverdiffraktometer. Ein Unterschied ist der höhenverstellbare Probenstisch, der benötigt wird, um die Oberfläche der Probe im Goniometermittelpunkt zu justieren. Die zweite Änderung ist eine Schneidblende, die einige Mikrometer über der Probe justiert die störende Streustrahlung absorbieren soll.

Um eine gute Messung zu erhalten, muß die Probe exakt positioniert sein, d. h. die Probe muß im Goniometermittelpunkt liegen und die Meßebene muß völlig plan zur Probenoberfläche sein. Mit einem „rocking-scan“ um 0° 2θ wird die exakte Probenhöhe bestimmt. Dabei wird die Höhe so lange verändert, bis das Maximum der gemessenen Intensität bei 0° 2θ liegt und $\frac{I_0}{2}$ beträgt (Abschattungs-dreieck). Der zweite Justageschritt verläuft über einen „rocking-scan“ bei einem Winkel von $0,4^\circ$ 2θ . Das Maximum sollte bei $0,2^\circ$ 2θ liegen. Ist dies nicht der Fall, muß bei der $\theta - \theta$ - Geometrie die

¹ I_0 = Einfallintensität

Winkelnulldstellung korrigiert werden. Für die Probenjustage an einem Theta-Theta-Diffraktometer vom Typ D8 der Fa. Bruker-AXS ist eine genauere Beschreibung in der Doktorarbeit von K. A. Lukoschus [146] aufgeführt.

Die Reflektometrie - Messung erfolgt üblicherweise in einem Bereich zwischen 0 und $4^\circ 2\theta$. Bei Geräten mit hoher Einfallintensität (I_0) und großer Auflösung kann bis $10^\circ 2\theta$ gemessen werden. Aus dem kritischen Winkel (Θ_C) wird die Dichte der gemessenen Schicht bestimmt (s. Abb. 2.16). Der Abstand zwischen den Reflexmaxima gibt Auskunft über die Schichtdicke und die Rauigkeit der Grenzflächen wird aus dem Intensitätsabfall der Reflexmaxima bestimmt.

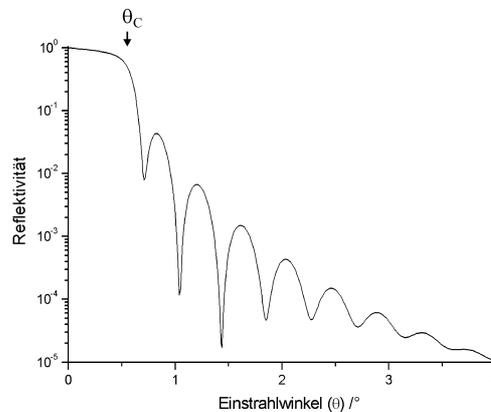


Abbildung 2.16: Beispiel einer Reflektometrie - Kurve

Tabelle 2.4: Meßbereiche und Auflösung der Röntgenreflektometrie

Parameter	Meßbereich	Auflösung
Schichtdicke (d)	$2 < d < 200$ nm	$\pm 0,1 - 5$ %
Rauhigkeit (σ)	$0,1 < \sigma < 3$ nm	$\pm 0,2$ nm
Dichte (ρ)	-	$\pm 1 - 10$ %

Die Meßbereiche und Auflösungen sind in Tabelle 2.4 aufgeführt [131]. Bei sehr großen Schichtdicken (> 200 nm) können die Oszillationen nicht mehr aufgelöst werden und bei sehr geringen Schichtdicken (< 2 nm) sind die Oszillationen nicht mehr intensiv genug. Hohe Rauigkeiten der Grenzflächen führen zu einer Auslöschung der Oszillationen und sehr geringe Rauigkeiten können nicht mehr aufgelöst werden.

Die Röntgenreflektometrie wurde zur Bestimmung von integralen Schichtdicken, -dichten und -rauigkeiten genutzt.

2.6.2 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

2.6.2.1 Funktionsweise eines TEM

Das erste leistungsfähige TEM wurde von Ernst Ruska (Physiknobelpreis 1986) in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt [102, 113, 128, 129, 137, 147]. Die Funktionsweise des TEM ist analog der eines Lichtmikroskops, nur werden statt Lichtstrahlen Elektronen verwendet (s. Abb 2.17).

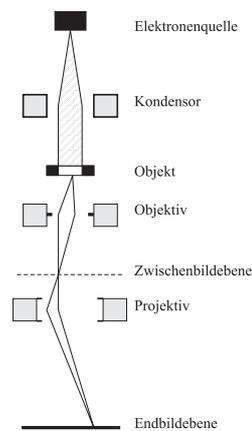


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau eines TEM

In den meisten Geräten werden Elektronen mit Energien von 50 - 400 keV verwendet. Diese Elektronen besitzen eine entsprechend kurze Wellenlänge, die zu der gewünschten Auflösung führt. Durch elektrische und magnetische Felder wird der Elektronenstrahl fokussiert, so daß eine Auflösung von ca. 0,2 nm erreicht werden kann.

Den im Lichtmikroskop verwendeten Glaslinsen entsprechen im TEM elektrische und magnetische Elektronenlinsen. In der Mikroskopsäule wird mit einem Druck kleiner 10^{-5} mbar gearbeitet, um eine Streuung der Elektronen mit Luftmolekülen zu vermeiden.

Für die Bilderzeugung werden verschiedenste Elektronen - Materie - Wechselwirkungen, wie Absorption, Beugung, elastische und unelastische Streuung ausgenutzt. Eine verstärkte Absorption von Elektronen findet in dichteren Teilen der Probe, in Bereichen mit Atomen hoher Ordnungszahlen oder an Oberflächenverunreinigungen auf der Probe statt. Im Gegensatz zum Lichtmikroskop trägt die Absorption beim TEM nur gering zum Bildkontrast bei.

Bei der Untersuchung kristalliner Proben kommt es zur Beugung der Strahlelektronen an den Netzebenen gemäß der Braggschen Gleichung. Der

dadurch entstehende Beugungscontrast kann zur Aufnahme von Dunkelfeldbildern und zur Bestimmung der Gitterparameter genutzt werden.

Durch Wechselwirkung der Strahlelektronen mit Atomkernen werden die Elektronen elastisch gestreut, d. h. stark abgelenkt. Die Elektronen verlieren dabei aber nur wenig oder keine Energie. Diese Elektronen tragen zum Beugungs- und Amplitudencontrast des Bildes bei.

Strahlelektronen werden an der Elektronenhülle der Atome unelastisch gestreut und dabei nur gering aus ihrer Bahn gelenkt. Sie verlieren dabei allerdings einen erheblichen Anteil ihrer Energie, dadurch können sie zur chromatischen Aberration und zum Phasencontrast beitragen und sind aus diesem Grund besonders wichtig bei der Abbildung von Proben mit niedriger Ordnungszahl.

Es wird bei TEM Untersuchungen zwischen Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen unterschieden. Für die *Hellfeldabbildung* werden Elektronen verwendet, die beim Durchdringen der Probe nicht oder nur unter kleinem Winkel (elastisch) gestreut wurden. Die anderen Elektronen werden mit Hilfe der Objektivaperturblende zurück gehalten. Im Gegensatz dazu werden in einem *Dunkelfeldbild* nur die weit (elastisch) gestreuten Elektronen benutzt, während die nicht oder wenig gestreuten Elektronen durch Verschieben der Objektivaperturblende abgefangen werden. Das Bild ist kontrastreicher, aber auch dunkler als das Hellfeldbild.

Eine Einschränkung dieser Meßmethode ist eine maximale Probendicke, die in Abhängigkeit vom Material nur bis zu einigen 100 nm betragen darf. Das Probenmaterial muß im UHV beständig sein und darf sich durch den Elektronenstrahl nicht verändern.

2.6.2.2 „Cross-section“ - TEM

Die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie wurde in dieser Arbeit zur orts aufgelösten Bestimmung von Schichtdicken eingesetzt. Dazu wurde eine „cross-section“-Aufnahme des jeweiligen Films erstellt.

Als Problem erwies sich die Probenvorbereitung. Bei der standardisierten Vorgehensweise fand eine Interdiffusion der Teilchen statt und bei einer Probe wurde sogar nur eine Produktschicht beobachtet. Daher wurde von Frau Dipl.-Chem. Sabine Herzog die Probenvorbereitung abgewandelt [148]. Aus den 1x1 cm großen Proben wurden ca. 3 mm breite Streifen gesägt. Zwei dieser Streifen wurden mit den bedampften Seiten zueinander zusammen geklebt. Dazu wurde ein Zwei-Komponenten-Kleber verwendet, der bei ca 80 °C mehrere Stunden aushärten mußte. Auf die beiden Streifen wurden auf beide Seiten weitere Streifen von unbedampften Siliziumwafern geklebt, um einen ca. 3 mm hohen „Klotz“ zu bekommen. Aus diesem „Klotz“ wurde

senkrecht zu den geklebten Schichten ein ca. 1 mm breiter Streifen heraus gesägt und daraus mit einem Ultraschall-Bohrer eine Scheibe mit einem 3 mm Durchmesser gebohrt. Zur weiteren Bearbeitung muß die Scheibe mit Wachs auf verschiedene Träger geklebt werden. Auch bei diesem Arbeitsschritt wurde die Bearbeitungstemperatur auf 80 °C gesenkt. Die Scheibe wurde auf einer Seite poliert und von der anderen Seite auf eine Dicke von etwa 100 μm abgeschliffen. Durch „Dimpeln“ wurde eine runde Vertiefung erzeugt und die Scheibendicke in der Mitte auf unter 30 μm verringert, bis die verdünnte Stelle eine rot-orange Farbe aufweist. Die Dicke wird so stark verringert, um die Zeit für das „Ionenätzen“ und damit die zugeführte Energiemenge auf ein Minimum zu reduzieren. Nach dem Polieren der gedimpelten Seite wurde durch „Ionenätzen“ die Dicke der Scheibe soweit reduziert, daß in der Mitte ein Loch entstand. Die Dicke an dem Rand des Lochs lag zwischen 10 und 100 nm. An diesen Stellen wurde nun die TEM - Untersuchung vorgenommen.

2.6.3 Raster - Elektronen - Mikroskopie / scanning electron microscopy (SEM)

2.6.3.1 Funktionsweise eines SEM

Ebenfalls in den dreißiger Jahren wurde von M. Knoll und M. v. Ardenne das SEM entwickelt [102, 113, 128, 129, 137]. Während es sich beim TEM um ein „Durchlicht“-Mikroskop handelt, ist das SEM eher ein „Auflicht“-Mikroskop. Das heißt die Probe muß nicht durchstrahlt werden, um ein Bild zu erzeugen. Deshalb wird SEM hauptsächlich für die Oberflächenanalyse eingesetzt. Der prinzipielle Aufbau eines SEM ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Die Elektronen werden mit einer Elektronenkanone erzeugt, die in den gängigen Geräten aus einer direkt geheizten Wolfram-Haarnadelektrode besteht. Diese werden durch die Anode beschleunigt, durch den Kondensator gebündelt und zum Schluß durch das Objektiv als sehr kleiner Punkt auf die Probe fokussiert. Die Rasterung über die Probenoberfläche wird durch ein Magnetfeld erreicht, das durch Ablenkspulen erzeugt wird. Diese Rastereinstellungen sind an die Auswertungseinrichtungen gekoppelt. Dadurch werden die detektierten Intensitäten dem jeweiligen Punkt zugeordnet und digital ausgewertet. Die digitale Auswertung bietet den Vorteil, daß ein Bild gemittelt werden kann und dadurch das Signal / Rausch Verhältnis verbessert wird.

Die Proben müssen für die Untersuchungen elektrisch leitend sein, da sich sonst die Probe aufladen kann, was zu einer Beeinträchtigung der Abbildung führen kann. Nichtleitende Proben können allerdings durch Gold-, Silber- oder Kohlenstoffbeschichtungen leitfähig gemacht werden. Die Kohlenstoffschicht ist besonders geeignet bei Proben, an denen eine Elektronenstrahl-

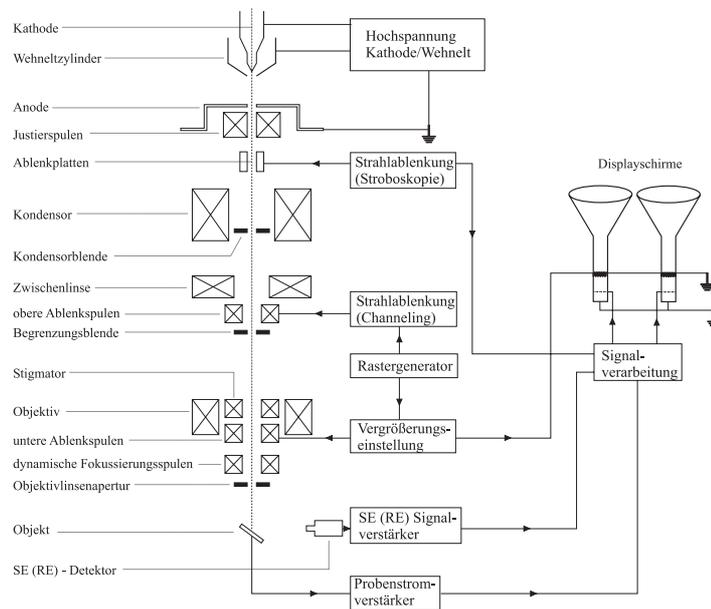


Abbildung 2.18: Schematischer Aufbau eines SEM

Mikroanalyse durch geführt werden soll, da Gold- oder Silberschichten die Röntgenstrahlung aus der Probe absorbieren würden.

Die verschiedenen Signale der Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie (z. B. Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen usw.) werden geeigneten Detektoren zugeführt und daraus eine Abbildung erzeugt. Es wird also kein reales Bild der Oberfläche erhalten. Das Meßprinzip eröffnet einige besondere Möglichkeiten:

- direkte Abbildung der Oberfläche, ohne die aufwendige Probenpräparation für TEM - Untersuchungen
- Erzeugung des unmittelbaren Stereobildeindrucks von der Oberfläche
- differentielle, vielfältige elektronische Signalverarbeitung zwischen Signalauslösung im Objekt und Bilderzeugung, insbesondere Rauschbefreiung, Diskrimination, analoge und digitale Speicherung
- großer linearer Änderungsbereich des Abbildungsmaßstabes (5–200000 fach)
- extreme Schärfentiefe durch Objektivbrennweiten bis zu 170 mm
- simultan erhaltene Informationen aus einem Oberflächenbereich durch Ausnutzen unterschiedlicher Signale

- gleichzeitige Informationsgewinnung bei verschiedenen Vergrößerungen bzw. integral und spektroskopisch aus den Wechselwirkungssignalen
- morphologische und analytische Untersuchungen auch relativ großer Objekte
- Objektmanipulation in maximal fünf Freiheitsgraden (Variation der Probenposition, Rotation, Neigung der Probe)
- Untersuchungen unter vielfältigen in-situ - Bedingungen wie Temperatur, mechanische Belastung, Anlegen elektrischer und magnetischer Felder und zeitaufgelöste Experimente

Wie das TEM arbeitet auch das SEM üblicherweise unter Hochvakuumbedingungen. In den letzten Jahren sind spezielle SEM für Umgebungsbedingungen (Environmental SEM) entwickelt worden, welche Untersuchungen an Proben in einem Umgebungsdruck von mehr als 1 mbar erlauben.

Für die Abbildung und Analyse können folgende Ereignisse, welche durch die Wechselwirkungen der Primärelektronen und der Probe hervorgerufen werden, angewendet werden:

- Sekundärelektronen
 - Typ I: direkte Wechselwirkung zwischen Probenmaterial und Elektronenstrahl
 - Typ II: Erzeugt durch rückgestreute Elektronen beim Verlassen des Materials
 - Typ III: Wechselwirkung zwischen rückgestreuten Elektronen und der Probenkammer
 - Typ IV: Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und letzter Aperturblende
- Rückstreuung von Elektronen
- Auslösung charakteristischer Röntgenstrahlung (Elektronenstrahl-Mikroanalyse)
- Emission von Lichtquanten (Katodolumineszenz)
- Elektronenstrahlinduzierte Leitfähigkeit
- Auslösung von Auger - Elektronen

- Transmission von Primärelektronen (Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopie)

Am häufigsten werden die Sekundär-, rückgestreute und Auger - Elektronen für morphologische Untersuchungen und die Elektronenstrahl-Mikroanalyse für analytische Aussagen genutzt. In dieser Arbeit wurde das SEM zur Charakterisierung von Probenoberflächen sowie zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse (s. Kap. 2.6.3.2) eingesetzt.

2.6.3.2 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX / EDS)

In den meisten SEM - Geräten wird ein energiedispersiver Röntgenfluoreszenzdetektor verwendet [138]. Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine der beiden Methoden der Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Die zweite Methode ist die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, ein vergleichsweise wenig genutztes Verfahren. Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse kann die orts aufgelöste qualitative und quantitative Zusammensetzung von Proben bestimmt werden. Die bei der Röntgenfluoreszenzanalyse detektierten Röntgenstrahlen entstehen bei der inelastischen Streuung von Elektronen.

Die energiedispersive Analyse ist der wellenlängendispersiven Analyse in Bezug auf den Zeitaufwand überlegen, da der energiedispersive Detektor alle Elemente gleichzeitig bestimmen kann, während bei der wellenlängendispersiven Analyse maximal vier Elemente gleichzeitig detektiert werden können. Zusätzlich ist die apparative Ausstattung für WDS wesentlich teurer. Die Meßzeit beim wellenlängendispersiven Modus ist bei der Bestimmung vieler Elemente deutlich länger. Allerdings ist die spektrale Auflösung erheblich besser als beim EDS.

Ein energiedispersiver Röntgenfluoreszenzdetektor besteht aus einem Kollimator, Fenster, Detektorkristall, Feldeffekt-Transistor (FET) und Dewar mit flüssigem Stickstoff.

Der *Kollimator* absorbiert nicht gradlinig einfallende Röntgenstrahlen (Streustrahlung) und rückgestreute Elektronen an seinen kohlenstoffbeschichteten Wänden.

Das *Fenster* trennt den Detektor physikalisch vom Mikroskopraum und schützt ihn so vor Dämpfen, die auf seiner kalten Oberfläche kondensieren könnten. Die meisten Fenster bestehen aus einer ca. 7 μm dicken Berylliumfolie und haben den Nachteil nur Elemente mit einer Ordnungszahl ≥ 11 (Natrium) nachweisen zu können. Fenster aus Kunststoff- oder Diamantfilmen

können Elemente ab Ordnungszahl 5 (Bor) nachweisen, sind aber wesentlich empfindlicher.

Als *Detektorkristall* wird eine 3 mm dicke, mit Lithium dotierte Siliziumscheibe verwendet. Die Scheibe hat einen 10 mm² oder 30 mm² großen aktiven Bereich, in dem die Empfindlichkeit des Kristalls direkt proportional zur einfallenden Röntgenstrahlung ist. Trifft ein Röntgenquant in diesen Bereich, so erzeugt er durch Bildung von Elektron-Loch-Paaren einen Spannungsimpuls. Dieser Impuls wird zur angelegten Vorspannung (ca. 1 kV) hinzuaddiert und ist proportional zur Energie des Röntgenquants.

Als erste Verstärkerstufe ist ein Feldeffekt-Transistor hinter den Detektor geschaltet. Er trennt den Spannungsimpuls von der Vorspannung und erzeugt eine rampenförmige Ausgangsspannung, die periodisch auf Null zurückgesetzt wird. Ein Impulsprozessor wandelt diese Ausgangsspannung in getrennte Spannungsimpulse um, deren Höhe proportional zur Energie der detektierten Röntgenquanten ist. Treffen zu viele Röntgenquanten auf den Detektor führt das zu einer hohen Impulsdichte. Ist die Impulsdichte zu hoch, sperrt der Impulsprozessor für eine kurze Zeitspanne, dies ist der Grund für die sogenannte Totzeit.

Die Kühlung des Detektorkristalls und FET mit *flüssigem Stickstoff* ist notwendig, um eine Neuverteilung des Lithiums zu verhindern, das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern und um einen Kurzschluß der Vorspannung zu verhindern, da der elektrische Widerstand des Kristalls mit steigender Temperatur abnimmt.

In dieser Arbeit wurde die EDX zur Bestimmung der Zusammensetzung der Schichten eingesetzt. Da der Elektronenstrahl die aufgedampften Schichten durchstrahlte, wurde ein sehr starkes Signal vom Silizium - Substrat detektiert. Eine Auswertung wurde dadurch erschwert bzw. unmöglich gemacht. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zu dem Substrat ein TEM - Kupfernetz bedampft. Dieses Netz wurde mit Leitsilber an dem Rand eines SEM - Probenträgers befestigt (s. Abb. 2.19), damit beim Durchstrahlen des Films kein Signal vom Aluminium - Probenträger detektiert wird.

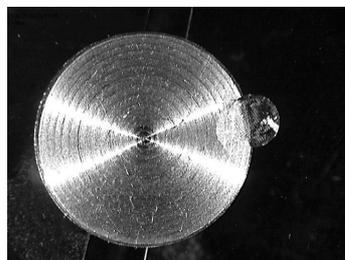


Abbildung 2.19: SEM - Probenträger mit TEM - Kupfernetz

2.6.4 Raster-Sonden-Mikroskopie

Die Raster-Sonden-Mikroskopie geht auf die Entwicklung des ersten Raster-Tunnel-Mikroskops von G. Binnig und H. Rohrer (Physiknobelpreis 1986) in den 80er Jahren zurück [102, 112, 114, 128, 134–136, 149]. Nach dieser Zeit wurden weitere Raster-Sonden-Methoden entwickelt:

- Atomic Force Microscopy / Scanning Force Microscopy (AFM)
- Phase Detection Microscopy (PDM)
- Magnetic Force Microscopy (MFM)
- Force Modulation Microscopy (FMM)
- Electrostatic Force Microscopy (EFM)
- Scanning Capacitance Microscopy (SCM)
- Lateral Force Microscopy (LFM)
- Scanning Near Field Optical Microscopy (SNOM)
- Photon Scanning Tunneling Microscopy (PSTM)
- Near Field Thermal Microscopy (NFTM)
- Scanning Ion Conductance Microscopy (SICM)
- Tunneling Acoustic Microscopy (TAM)
- Point Contact Microscopy (PCM)

Bei allen Raster-Sonden-Mikroskopen werden die jeweiligen Sonden rasterförmig über die Probenoberfläche bewegt und die dazugehörige Meßgröße detektiert.

2.6.4.1 Raster-Tunnel-Mikroskopie / scanning tunnelling microscopy (STM)

Beim STM wird eine feine Metallspitze an die Probenoberfläche angenähert bis der Tunnelstrom einsetzt. Der Abstand zwischen Probe und Spitze liegt meistens im Bereich kleiner 1 nm. Die Spitze wird rasterförmig über die Probenoberfläche bewegt und dabei wird der Tunnelstrom detektiert (s. Abb. 2.20 nach [112]).

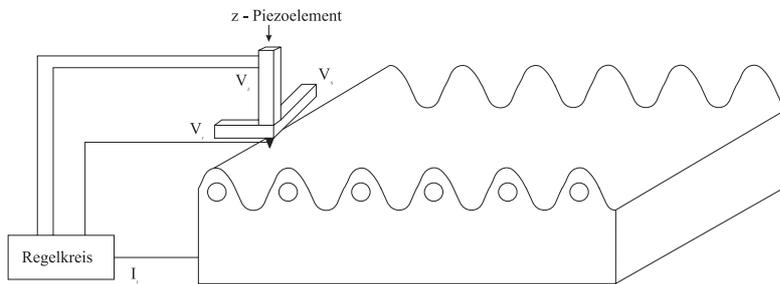
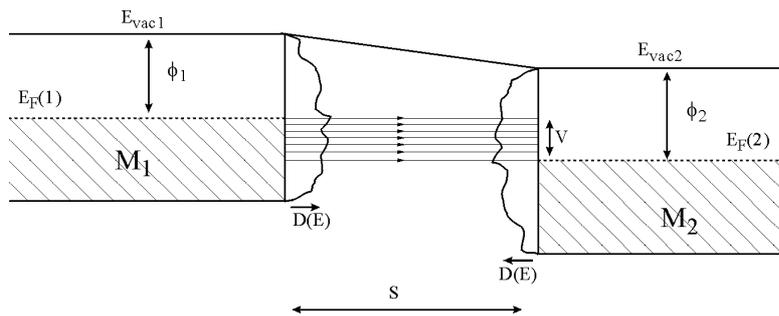


Abbildung 2.20: Schematischer Aufbau eines STM

Die STM - Bilder enthalten neben der Oberflächentopographie auch Informationen über die Elektronendichteverteilung und die Austrittspotentiale des Materials. Die Funktionsweise eines STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt (s. Abb 2.21 nach [112]). Dieser Effekt findet zwischen der Spitze und der Probe statt, die durch eine Potentialbarriere (Vakuum) voneinander getrennt sind.

Abbildung 2.21: Energiediagramm für eine Tunnelstrecke mit dem Abstand s zwischen zwei Metallen

Bei $eV \ll \Phi$ ergibt sich als Näherung für die Stromdichte j :

$$j \propto \frac{\sqrt{\Phi}}{s} V \exp(-k\sqrt{\Phi}s) \quad (2.1)$$

Darin ist $\Phi = \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$ die effektive Austrittsarbeit, V die angelegte Spannung, s der Tunnelabstand und k eine Konstante. Die Stromdichte j hängt in starken Maße von dem Abstand s und der Austrittsarbeit Φ ab. Bei einer Verringerung des Abstands um 0,1 nm steigt der Tunnelstrom auf etwa das zehnfache seines Wertes an. Typische Arbeitsparameter für Metalle sind: $V = 100$ mV und $I = 1$ nA bei $\Phi = 4$ eV. Daraus resultiert ein Abstand von ca. 1 nm zwischen Spitze und Probenoberfläche.

Die meisten STM - Geräte können mehrere Meßmodi anwenden:

- *Konstanter Tunnelstrom* (s. Abb. 2.22a nach [112])
Ein Regelkreis korrigiert bei einer Änderung des Tunnelstroms, die z-Position der Spitze bis er wieder seinen Ausgangswert erreicht hat. Bei anderen Geräten wird die Höhe der Probe geändert. Diese Höhenänderungen werden in Abhängigkeit der Rasterposition graphisch ausgewertet. Auf Grund der Nachführung der Höhe dauert die Rasterung eines Bildes einige Minuten. Bei der Interpretation der Bilder muß berücksichtigt werden, daß mit dieser Methode die elektronischen Zustandsdichten nahe dem Fermi-niveau räumlich abgetastet werden. Daher können sich je nach angelegter Spannung sehr unterschiedliche Bilder ergeben.
- *Konstante Abtasthöhe* (s. Abb. 2.22b nach [112])
Bei diesem Meßmodus kann ein Bild in einer Sekunde oder schneller erzeugt werden, da der Zeitaufwand für die Abstandskorrektur entfällt und nur der Tunnelstrom detektiert wird. Diese Methode ist aber auf sehr ebene Proben beschränkt.

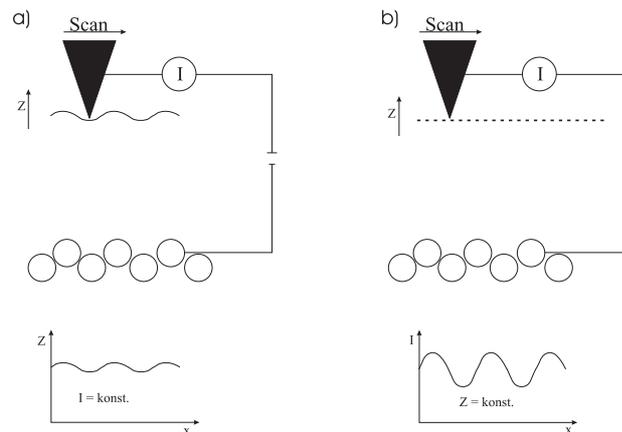


Abbildung 2.22: STM-Scans a) bei konst. Strom b) bei konst. z-Position

- *Modulierter Tunnelstrom*
Um „echte“ Oberflächenstrukturen der Elektronendichten von Artefakten zu unterscheiden, die durch lokale Änderungen der Austrittsarbeit hervorgerufen werden, muß der Verlauf der Austrittsarbeit entlang der Oberfläche gemessen werden. Dies geschieht durch schnelles periodisches Verändern des mittleren Spitzenabstandes \bar{s} um ds bei gleichzeitiger Messung des Tunnelstromverlaufs $d(\ln I)$. Die Austrittsarbeit ergibt sich anschließend aus folgendem Zusammenhang:

$$\frac{d \ln I}{ds} \propto \sqrt{\Phi} \quad (2.2)$$

Weitere Meß - Modi sind:

- *Tunnelspektroskopie*
- *Raster-Tunnel-Potentiometrie*
- *Fowler-Nordheim-Modus*

Ein Nachteil der Raster-Tunnel-Mikroskopie besteht darin, daß nur leitfähige Proben (elektr. Leiter, Halbleiter) untersucht werden können.

2.6.4.2 Raster-Kraft-Mikroskopie / atomic force microscopy (AFM)

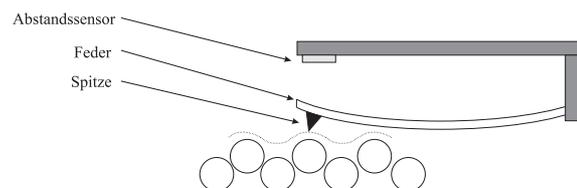


Abbildung 2.23: Schematischer Aufbau eines AFM

Im AFM wird die Oberfläche der Probe mit einer feinen Spitze (engl. tip) abgetastet (s. Abb. 2.23 nach [112]). Die Spitze ist an einem biegsamen Träger (engl. cantilever) befestigt, der eine extrem kleine Federkonstante besitzt. Eine Verbiegung dieses Trägers wird über einen Abstandssensor, in modernen Geräten über die Reflexion eines Laserstrahls, detektiert und wie beim STM durch eine Höhenkorrektur der Spitze oder der Probe korrigiert. Mit dieser Methode können auch nichtleitende Proben untersucht werden.

Auch das AFM kann in mehreren Modi betrieben werden. Diese unterscheiden sich durch unterschiedliche Spitze - Probe- Abstände (s. Abb. 2.24 aus [135]):

- *Contact Modus (C-AFM)*
Die Spitze wird mit einer vorgegebenen Kraft direkt über die Probenoberfläche bewegt. Ändert sich diese Kraft, wird der Abstand zwischen Probe und Spitze nachgeregelt. Bei Proben mit schwachen Haftungskräften zwischen deponiertem Material und Substrat kann es zu einer Veränderung der Oberfläche kommen.

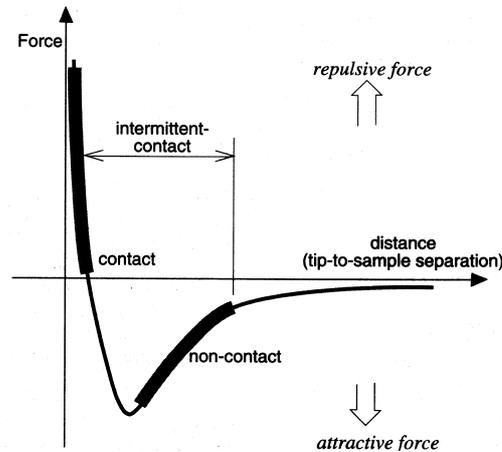


Abbildung 2.24: Abstände der Spitze von der Probe bei den verschiedenen AFM-Modi

- *Non contact Modus (NC-AFM)*
Bei diesem Modus wird die Feder mit einem Piezowandler zu Schwingungen nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Eine Veränderung der Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe führt zu einer Amplitudenänderung, die mit dem Abstandssensor registriert wird und zu einer Korrektur des Abstands führt. Der Vorteil dieses Modus besteht darin, daß die Probe keinen direkten Kontakt mit der Spitze hat. Andererseits kann es deshalb auch zu Artefakten kommen, wie sie z. B. durch einen Wasserfilm auf der Probenoberfläche hervorgerufen werden können.
- *Intermittent contact Modus (IC-AFM)*
Bei diesem Modus wird wie im NC-Modus mit einer schwingenden Feder die Probe abgerastert. Allerdings befindet sich im IC-Modus die Spitze dichter an der Probenoberfläche, so daß diese am untersten Punkt der Schwingung die Probe kurz berührt. Bei dieser Vorgehensweise werden die beim C-Modus auftretenden lateralen Kräfte zwischen Probe und Spitze verhindert.

Das AFM wurde in dieser Arbeit zur orts aufgelösten Analyse der Filme eingesetzt.

2.6.5 Weitere nicht oberflächenspezifische Methoden

Zur Untersuchung der Dünnschicht - Proben wurden auch einige nicht oberflächenspezifische Analysemethoden eingesetzt. Diese analytischen Verfahren sind in den folgenden Unterkapiteln aufgeführt.

2.6.5.1 Dynamische Differenz-Kalorimetrie / differential scanning calorimetry (DSC)

Die DSC ist in der Festkörperchemie von großer Bedeutung. Mit DSC können Umwandlungs- und Reaktionstemperaturen bestimmt werden. Bei dieser Methode werden die Unterschiede im Wärmestrom zur Probe und zur Referenzsubstanz als Funktion der Proben temperatur gemessen. Die genaue Funktionsweise ist in der Literatur [150] hinreichend beschrieben, so daß hier nur auf die besondere Probenpräparation bei der Untersuchung dünner Filme eingegangen wird.

Bei den Proben, die für eine DSC-Untersuchung vorgesehen waren, wurden die Siliziumwafer vor der Bedampfung mit einer PMMA-Schicht versehen. Diese Schicht ist notwendig, um die Filme ohne Veränderung vom Substrat ablösen zu können [102]. Um den Film von dem Substrat zu lösen, wird das bedampfte Silizium-Plättchen in ein Becherglas mit Aceton gelegt und ca. drei Minuten in das Ultraschallbad gestellt. Bei dieser Prozedur löst sich PMMA im Aceton und der Film schwimmt in Form von kleinen Flittern im Aceton. Diese Suspension wird in ein Zentrifugenglas pipettiert und zentrifugiert. Das überstehende Aceton wird abpipettiert und der Rest mit frischem Aceton versetzt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Film - Partikel immer mit Aceton benetzt sind, da sie sonst nicht mehr von der Glaswand abgelöst werden können. Die Prozedur wird einige Male wiederholt, um PMMA vollständig zu entfernen. Die gereinigte Suspension wird tropfenweise in ein DSC Aluminiumpfännchen überführt, das leichtflüchtige Aceton verdampft und die Filmflitter bleiben an der Innenseite des Aluminiumpfännchens haften.

Die DSC dient in dieser Arbeit zur Bestimmung von Reaktionstemperaturen und Nukleationsbarrieren.

2.6.5.2 Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld - Methode

Die Röntgenpulverdiffraktometrie und die Rietveld - Methode sind in der Literatur [102, 151–158] ausführlich behandelt, so daß darauf nicht näher eingegangen werden muß.

Mit Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Volumen - Proben identifiziert. Mit der Rietveld - Methode wurden die Strukturen der Substanzen

verfeinert. Probleme traten bei der Untersuchung der Dünnschicht - Proben auf, da auf Grund der geringen Probenmasse geringe Reflexintensitäten und hohe Untergründe detektiert wurden. Dieses Problem konnte nur durch sehr lange Meßzeiten und den Einsatz eines Diffraktometers mit Göbelspiegel verringert werden. Zusätzlich erschwerte eine ausgeprägte Texturierung der Filme die Identifikation der entstandenen kristallinen Phasen.

Kapitel 3

Die UHV-Bedampfungsanlage

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zusammen mit Dr. Kim A. Lukoschus die UHV-Bedampfungsanlage entwickelt und aufgebaut [146, 159]. Im folgenden Abschnitt sollen die wichtigsten Teile der Anlage kurz vorgestellt werden.

3.1 Spezifikationen der UHV-Bedampfungsanlage

- Schleusenkammer
 - kleines Schleusenkammervolumen (ca. 650 cm^3), um die Pump- und Ausheizzeiten zu minimieren
 - Schleusenkammer mit einem Probenkarussell für vier Substrathalter, damit nur nach jeder vierten Bedampfung belüftet werden muß
 - 52 l/s Turbomolekularpumpe zum schnellen Evakuieren und für ein gutes Vakuum in der Schleusenkammer ($1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$)
 - Substrathalter, die wahlweise ein $2 \times 2 \text{ cm}$ Substrat oder vier $1 \times 1 \text{ cm}$ Substrate aufnehmen können
 - Heizung in der Schleusenkammer für die Temperung eines Films (Substrathalter)
 - DN 40 CF Erweiterungsflansch für zukünftige Projekte

- Bedampfungskammer
 - kleines Volumen (ca. 2000 cm³) und 220 l/s Turbopumpe, um ein optimales Vakuum während der Bedampfung zu halten (ca. 10⁻⁹ mbar)
 - Variation der Substrattemperatur zwischen -196 und 500 °C
 - Kühlflansch für Substrattemperaturen zwischen -196 °C und Raumtemperatur
 - Heizflansch für Substrattemperaturen zwischen Raumtemperatur und 500 °C
 - Drehung des Substrats durch einen Motor während der Bedampfung (nur Heizflansch)
 - Probenmanipulator für den Transport der Substrathalter zwischen Schleusen- und Bedampfungskammer
 - ein Dreifach-Elektronenstrahlverdampfer für die simultane Verdampfung von drei verschiedenen Materialien (wahlweise Draht- oder Tiegelverdampfung) mit Flußregelung
 - zwei Knudsenzellen (20 - 1200 °C mit Pt/Pt-13Rh Thermoelement) für die Verdampfung von Chalkogenen oder andere in diesem Temperaturbereich verdampfbaren Beschichtungsmaterialien
 - ein Quarzmonitor zur in-situ Bestimmung der aufgedampften Schichtdicke
 - Schrittmotoren zum Öffnen und Schließen der Shutter von Elektronenstrahlverdampfer und Knudsenzellen
- Computer gesteuerte und überwachte Bedampfungen
- Rückkühlkreislauf für das Kühlwasser der Geräte
- Automatische Belüftung der Kammern bei einem Stromausfall, um das Eindringen von Pumpenöl aus den Vorpumpen zu vermeiden
- Wiedereinschaltssicherung, um ein Wiedereinschalten der Verdampfer nach einem Stromausfall zu verhindern
- Alarmfunktion bei Austritt von Kühlwasser

3.2 Aufbau der Anlage

Die komplette Anlage ist mit den Kontrollern, Meßgeräten, Netzteilen und dem Steuerrechner auf ein Gestell aus Profillochschienen aufgebaut worden (s. Abb. 3.1). Dabei ist die Anlage so konstruiert, daß man frei um sie herum gehen und arbeiten kann. Alle Wasser- und Stromleitungen laufen von der Decke senkrecht herunter zur Anlage. Die Bedampfungsanlage wurde aus Gründen der Kostenminimierung zum größten Teil in der Institutswerkstatt angefertigt.

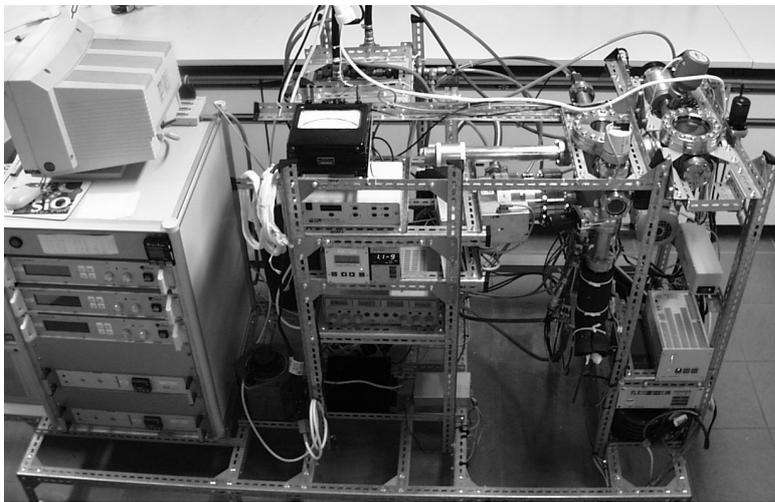


Abbildung 3.1: Die UHV-Bedampfungsanlage

3.2.1 Die Schleusenkammer

Um die Häufigkeit der Belüftungen der Bedampfkammer zu minimieren wurde die Schleusenkammer entwickelt (s. Abb. 3.2). Sie kann bis zu vier Substrathalter aufnehmen und bietet die Möglichkeit eine Probe zu tempern. Ihre Abmessungen sind so gering wie möglich gehalten worden, um die Pump- und Ausheizzeiten nach einer Befüllung zu minimieren.

3.2.1.1 Beschreibung

Die Schleusenkammer besteht aus einem ca. 8 cm langen Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 10 cm. Am oberen und unteren Ende ist je ein DN 100 CF Flansch angebracht. Der obere ist mit einem Sichtfenster verschlossen und der untere mit einem Blindflansch, an dem eine Heizung

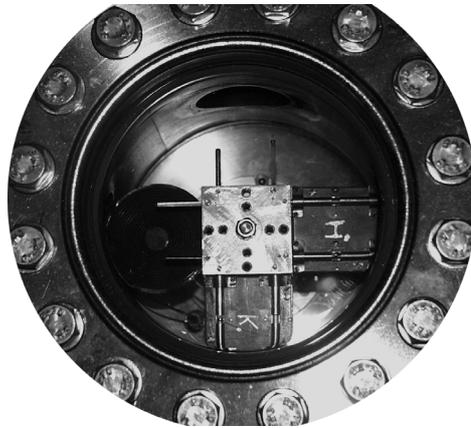


Abbildung 3.2: Blick in die Schleusenkamer mit Heizung und 2 Substrathaltern

mit Thermoelement und das Probenkarussell inkl. Magnetkopplung befestigt sind. An dem großen Rohr sind seitlich vier Edelstahlrohre mit 35 mm Innendurchmesser angeschweißt, von denen drei mit DN 40 CF und eines mit einem DN 40 KF Flansch versehen wurden (s. Abb. 3.3). Die Turbopumpe ist mit ihren Drucksensoren und dem Stromausfallfluter an dem KF Flansch angeschlossen. Als Dichtungen wurden außenzentrierte Aluminiumdichtungen verwendet. Der gegenüberliegende CF Flansch ist mit einem Blindflansch verschlossen und für Erweiterungen der Anlage vorgesehen. Die beiden rechts und links im Winkel von 90° dazu angebrachten CF Flansche sind mit UHV-Schiebern versehen, von denen der eine zur Bedampfkammer führt und der andere zur Bestückung der Schleusenkamer dient. An diesem Flansch kann eine „glove-box“ befestigt werden, um damit das Einbringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu minimieren.

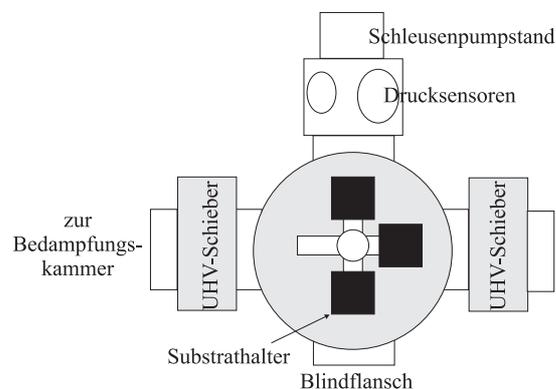


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung der Schleusenkamer

3.2.1.2 Technische Ausstattung

- Turbomolekularpumpe EXT70/NW40 DN 40 KF und E2M0.7 Drehschieberpumpe mit EXC120 TMP Kontroller der Firma Edwards
- Active Inverted Magnetron Gauge AIM-S-NW25 DN 25 KF und APG-M-NW16 Active Pirani Gauge DN 16 KF mit AGC - Single Disp, RS232, 3 Head Active Gauge Controller der Firma Edwards
- Stromausfallfluter TSF 010 DN 16 KF der Firma Pfeiffer Vacuum
- Probenkarrussel, Eigenkonstruktion, Magnetkopplung mit Co-Sm-Magneten der Fa. IBS Magnet, Bau durch die Institutswerkstatt
- Heizung und Thermoelement TKA 10/10/NN Typ K der Firma Thermocoax
- UHV Sichtfenster DN 100 CF der Firma Vacuum Generators
- Zwei Mini UHV - Schieber DN 40 CF mit Hand-Antrieb der Firma VAT

3.2.2 Die Bedampfungskammer

In dieser Kammer sollen Substrate bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 500 °C gleichmäßig bedampft werden (s. Abb. 3.4). Dazu hängt das Substrat an einem drehbaren Haken über den Verdampferzellen und wird über eine Magnetkopplung von einem außen angebrachten Motor gedreht. Nach Bedarf kann ein Kühlflansch angebaut werden, um das Substrat auf Temperaturen bis -196 °C abzukühlen. Die Kammer ist mit zwei Knudsenzellen und einem dreifach Elektronenstrahlverdampfer bestückt, so daß fünf Materialien gleichzeitig oder nacheinander verdampft werden können. Dies ist notwendig, um Co-Depositionen durchführen zu können oder komplizierte Multischichtsysteme zu präparieren. Ein eingebauter Schwingquarz dient zur in-situ Messung der Schichtdicken während der Bedampfung. Die 220 l/s Turbopumpe sorgt für ein gutes Vakuum während der Bedampfung und eine Kühlflüssigkeitsdurchführung arbeitet als Sorptionspumpe.

3.2.2.1 Beschreibung

Die Bedampfungskammer besteht aus einem Edelstahlrohr mit 10 cm Innendurchmesser. Dieses Rohr ist 25 cm lang und ebenfalls oben und unten mit DN 100 CF Flanschen versehen. Der obere Flansch kann entweder mit einem Heizflansch oder einem Kühlflansch versehen werden. Der Heizflansch

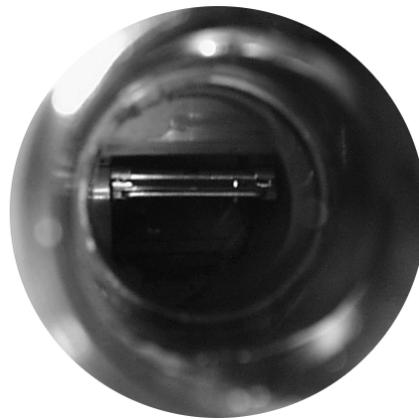


Abbildung 3.4: Blick in die Bedampfungskammer auf einen Substrathalter

ist mit einem drehbaren Haken für die Substrathalter, einer Heizung und einem Thermoelement ausgestattet. Die Heizung wird von einem Labornetzgerät mit Strom versorgt. In dem Kühlflansch befindet sich ein Zylinder, der mit einer Kühlflüssigkeit (z. B. LN_2) gefüllt wird und dadurch den Substrathalter und das Substrat kühlt. Am unteren Flansch ist ein Adapterflansch befestigt, der mit drei DN 40 CF Flanschen versehen ist, die auf das Substrat ausgerichtet sind. An diesen Flanschen sind die zwei Knudsenzellen und der Elektronenstrahlverdampfer befestigt. Im oberen Bereich sind seitlich am Rohr vier Edelstahlrohre mit 35 mm Innendurchmesser mit DN 40 CF Flanschen angebracht worden. Über einen Flansch ist die Bedampfungskammer, durch einen UHV-Schieber getrennt, an die Schleuse angeschlossen. Diesem Flansch gegenüber ist der Flansch mit dem Manipulator montiert. Mit dem Manipulator werden die Substrathalter zwischen Schleusen- und Bedampfungskammer hin und her transportiert. Dabei ist die Kraftübertragung durch eine Magnetkopplung realisiert worden. An den beiden Flanschen quer dazu ist auf der einen Seite ein DN 40 CF Kreuzstück montiert, an dem gegenüber liegenden Flansch das Schwingquarz - Schichtdickenmeßgerät. Am Kreuzstück ist gegenüber der Kammer ein Sichtfenster angebracht, oben der Kaltkathoden-Drucksensor und unten ein UHV-Schieber, der zu einer „Sorptionspumpe“ führt. Diese „Pumpe“ besteht aus einem Edelstahlrohr, in dem eine Kühlflüssigkeitsdurchführung angebracht wurde (s. Abb. 3.6). Desweiteren wurden im unteren Bereich des Bedampfungskammerrohrs zwei weitere Edelstahlrohre angebracht. Eines mit einem Innendurchmesser von 35 mm und DN 40 CF Flansch, an dem über einen Adapter die Turbopumpe angeschlossen ist und eines mit 16 mm Innendurchmesser, an dem der Kompakt-Pirani-Sensor sitzt (s. Abb. 3.5).

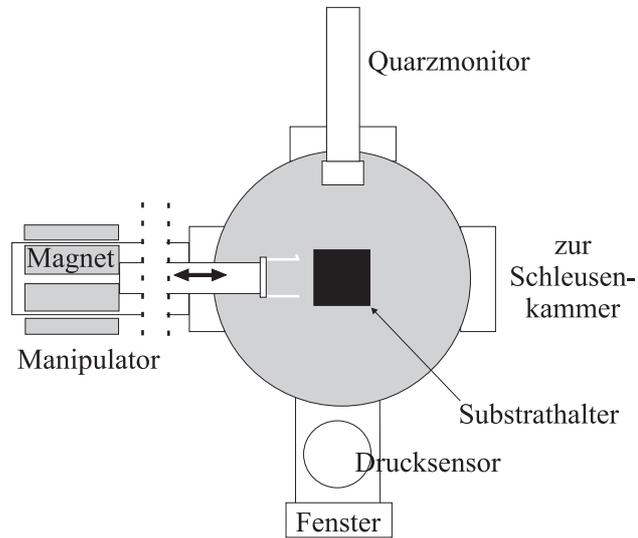


Abbildung 3.5: Schematische Zeichnung der Bedampfungskammer

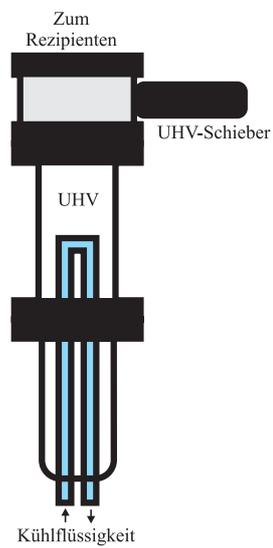


Abbildung 3.6: „Sorptionspumpe“ (Kühlflüssigkeitdurchführung)

3.2.2.2 Technische Ausstattung

- Zwei Knudsenzellen mit je einem CAL 9900 Controller der Firma Oxford Instruments mit Graphit Tiegeln und modifizierten Shuttern
- Ein dreifach Elektronenstrahlverdampfer vom Typ EFM3T mit drei EVC300 Controllern der Firma Focus zur simultanen Verdampfung von drei Materialien mit Wolfram Tiegeln
- Turbomolekularpumpe TMU 261 DN 100 CF und DUO 2.5 A Drehschieberpumpe mit einer DCU 200 Kontrolleinheit und einem TVF 005 Flutventil der Firma Pfeiffer Vacuum
- Compact Pirani Gauge TPR 260 DN 16 CF, IKR 270 Ganzmetall Compact Cold Cathode Gauge DN 40 CF mit einem TPG 252 A DualGauge Controller der Firma Pfeiffer Vacuum
- Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät MTM-10 DN 35 CF der Firma tectra GmbH
- Manipulator DN 40 CF nach einer Konstruktion der Arbeitsgruppe Skibowski/Kipp Inst. f. Exp. Physik CAU Kiel, Bau durch die Institutswerkstatt, Magnetkopplung mit Co-Sm-Magneten der Firma IBS Magnet
- UHV Sichtfenster DN 40 CF der Firma Vacuum Generators
- Kühlflüssigkeitsdurchführung LFT27 DN 40 CF der Firma Leybold Vakuum GmbH
- Kühlflansch (Eigenkonstruktion), Bau durch die Institutswerkstatt des Fritz-Haber-Instituts Berlin der MPG
- Heizflansch (Eigenkonstruktion) mit Heizung und Thermoelement TKA 10/10/NN Typ K der Firma Thermocoax, sowie einem Motor für die Drehung des Substrats über eine Magnetkopplung ,mit Co-Sm-Magneten der Firma IBS Magnet, Bau durch die Institutswerkstatt
- Adapterflansch DN 100 CF auf drei DN 40 CF Flansche der Firma tectra GmbH
- Port Aligner PA3 DN 40 CF der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH
- Mini UHV - Schieber DN 40 CF mit Hand-Antrieb der Firma VAT
- Labornetzgerät PS-2403-D der Firma Conrad Elektronik

- Zwei Schrittmotoren der Fa. Howard Ind. Type 1-19-3403
- Ein Schrittmotor der Fa. Vexta Model PXC44-02A

3.3 Vorbereitung einer Bedampfung

3.3.1 Schneiden der Substrate

Die Abmessungen der Substrate müssen sich in einem bestimmten Rahmen bewegen, damit sie in die Substrathalter passen. Daher werden die Silizium - Wafer (Durchmesser: 150 bis 200 mm) erst mit einem Diamantschneidestift eingeritzt und anschließend gebrochen. Für das exakte Schneiden der Substrate wurde ein Schneidetisch gebaut (s. Abb. 3.7).

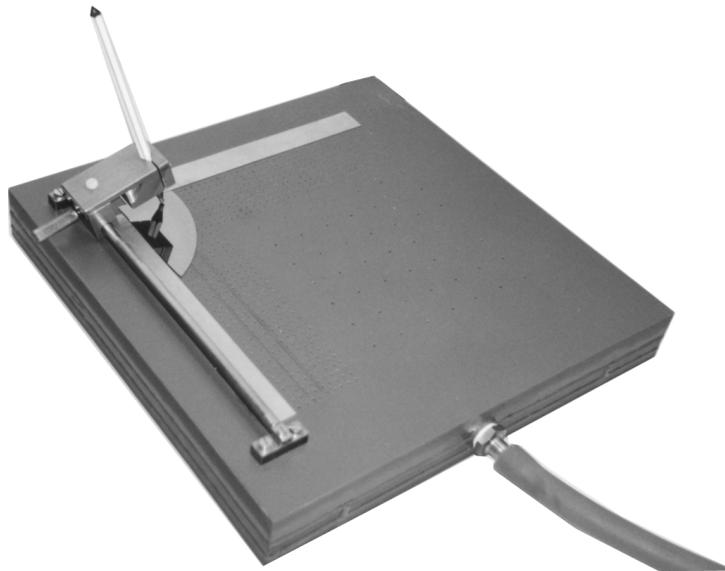


Abbildung 3.7: Substratschneidetisch

Der Tisch besteht aus zwei verklebten Kunststoffplatten zwischen denen sich ein Hohlraum befindet. Über ein Anschlußstück kann dieser Hohlraum evakuiert werden. Die obere Platte ist mit kleinen Löchern versehen. Liegt ein Wafer über den Löchern, so wird er durch den entstehenden Unterdruck auf der Platte fixiert. Der Diamantschneidestift ist in einem Halter fixiert, der entlang einer Schiene bewegt werden kann. Damit kann der Wafer an den gewünschten Stellen eingeritzt und anschließend gebrochen werden.

3.3.2 Beschichten der Substrate mit PMMA

Die Beschichtung der Substrate mit PMMA durch Eintauchen in eine entsprechende Lösung hat sich als ungeeignet erwiesen, da die gebildeten PMMA-Filme äußerst inhomogen abgeschieden wurden. Um dieses Problem zu beseitigen, wurde von der Institutswerkstatt eine alte Zentrifuge zu einem Spincoater umgerüstet (s. Abb. 3.8). In diesem Gerät rotieren die Siliziumsubstrate mit hohen Umdrehungszahlen, während auf ihre Oberfläche eine geringe Menge (< 1 ml) der PMMA - Lösung (3 % PMMA in Chlorbenzol) aufgetropft wird. Durch die Rotation wird überflüssige Lösung über den Rand hinaus befördert und es entsteht ein blau schimmernder gleichmäßiger PMMA - Film.

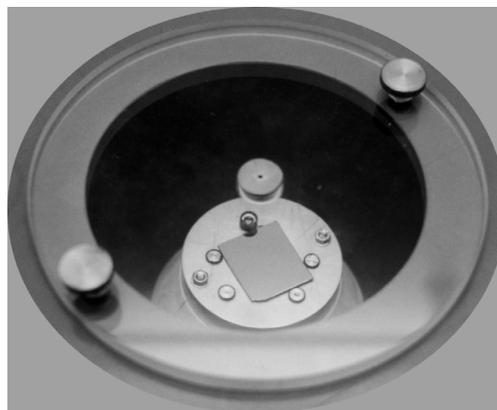


Abbildung 3.8: Blick auf ein Substratplättchen im Spincoater

3.3.3 Ausheizen der Bedampfungsanlage

Da ein Ausheizen der Anlage zum Erreichen des UHV-Bereichs notwendig ist, können an der Bedampfungskammer zwei PILZ(R) - Heizbänder der Firma Isopad (Vulcanic Typ S-45 525 W) angebracht werden. Diese Heizbänder werden von je einem Labortransformator der Fa. Polzin (Type 2422 530) mit 150 V versorgt und heizen die Kammer auf eine Innentemperatur von ca. 140 °C. Die Schleusenkammer ist mit einem 10 m langen HST - Heizkabel 250 W der Firma Horst Laborgeräte GmbH umgeben und dieses wird ebenfalls von einem Labortransformator der Fa. Polzin mit Strom versorgt.

Eine detailliertere Beschreibung der Anlage, insbesondere der Automatisierung und der Durchführung einer Bedampfung ist in der Doktorarbeit von Kim A. Lukoschus [146] zu finden.

Kapitel 4

Neues vom „Bulk“

4.1 Synthese der Chromtelluride

Die Elemente Chrom und Tellur wurden in den entsprechenden Verhältnissen in Quarzampullen eingewogen (insgesamt ca. 1 bis 3 g) und diese unter Vakuum (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar) zugeschmolzen. Die Quarzampullen wurden vorher 24 Stunden bei 900 °C im Vakuum ausgeglüht. Angaben über die eingesetzten Substanzen bezüglich ihrer Reinheit und Hersteller sind in Anhang B.2 zu finden.

Die Mischungen wurden mit einer Rate von 100 °C/h auf 400 °C erhitzt und dort vier Tage getempert. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb von fünf Tagen auf 1000 °C erhöht und weitere drei Tage gehalten. Danach wurde mit 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine Übersicht der Proben ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt, die Einwaagen sind in Anhang C.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen der untersuchten Chromtelluridproben

Chargenbezeichnung	Zusammensetzung / at% Te	Zielmodifikation
KL07	62,16	trigonal
KL69	62,41	trigonal
KL80	61,45	monoklin
KL92	62,13	trigonal
KL97	61,46	monoklin

Alle Reaktionsprodukte kristallisierten als schwarze im Licht stark glänzende Plättchen, die eine hexagonale oder dreieckige Form hatten. Die meisten Plättchen waren miteinander verwachsen. Der größte Teil der Proben

bestand aus Kristallen mit einem Durchmesser kleiner 100 μm . Es wurden nur bei einigen Proben Einkristalle gefunden, die eine geeignete Größe für Einkristallstrukturanalysen hatten.

4.2 Röntgenpulvermessungen und Rietveldverfeinerungen

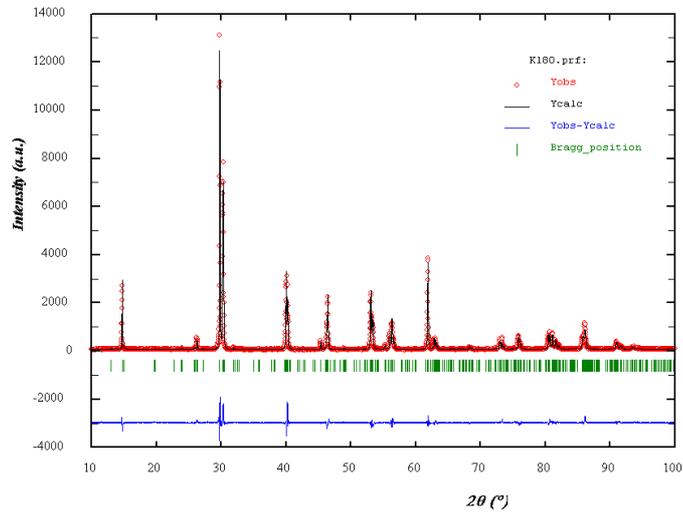
Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurden von den Produkten Pulverdiffraktogramme am Siemens D5000 unter Verwendung von monochromatisierter CuK_α - Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Diffraktogramme wurden mit berechneten Diffraktogrammen (Erstellt mit dem Programm „WinXPow“) verglichen und bei Übereinstimmung wurde die Struktur mit der Rietveld - Methode (Programm „FullProf“) verfeinert. Die Meßparameter der D5000 Messungen, sowie die Parameterfiles der Rietveldrechnungen sind in Anhang C.2 und C.4 aufgeführt.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Für die Anpassung wurde die Profilform nach pseudo-Voigt (Profil Nr. 5) und Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (Profil Nr. 7) verwendet. Die Textur wurde durch die March - Dollase - Funktion modelliert. Die Werte für die lineare Extrapolation des Untergrunds wurden mit dem Programm „WinPLOTR“ ermittelt. Für die Ausgangswerte der Atompositionen, Besetzungszahlen und Gitterparameter wurden Angaben aus der Literatur [100] verwendet.

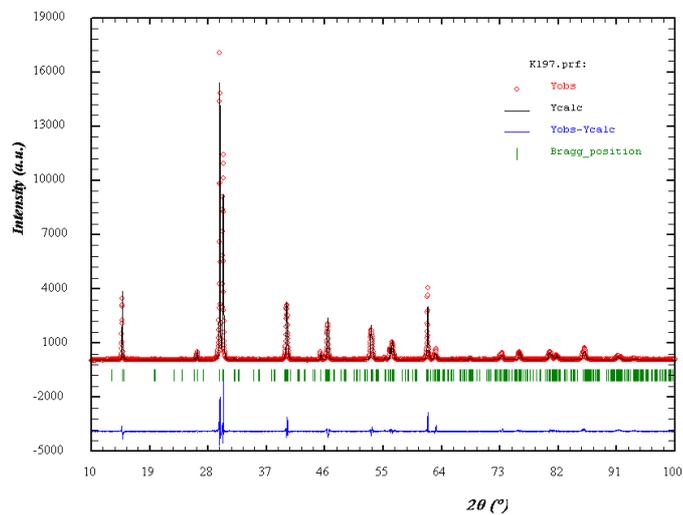
Die Ergebnisse der Rietveld - Verfeinerungen der monoklinen Proben sind von guter Qualität, wie die R-Werte in Tabelle 4.2 und die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Diffraktogramme in den Abbildungen 4.1 und 4.2 beweisen. Die schlechteren R-Werte bei den trigonalen Proben lassen sich durch die geringeren Intensitäten erklären.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Definitionen der verschiedenen Gütefaktoren sind in [160] angegeben.

Proben Nr.	KL07	KL80	KL92	KL97
at% Te	62,16	61,45	62,13	61,46
Raumgruppe	P3m1	F2/m	P3m1	F2/m
Profilform	5	7	5	7
Gitterparameter				
a /Å	7,8056(3)	13,5251(3)	7,8023(3)	13,5171(2)
b /Å	7,8056(3)	7,8343(2)	7,8023(3)	7,8234(1)
c /Å	11,9808(4)	11,9852(2)	11,9819(6)	11,9889(1)
α /°	90,0	90,0	90,0	90,0
β /°	90,0	90,455(1)	90,0	90,331(1)
γ /°	120,0	90,0	120,0	90,0
Textur	001	001	011	001
R /%	13,8	9,38	10,0	10,9
R_{wp} /%	18,7	12,0	13,0	13,6
R_{exp} /%	7,34	7,59	11,7	7,26
χ^2	6,52	2,51	1,35	3,52
DW-Stat.	0,3536	0,9266	1,1860	0,7393
R_B /%	11,8	6,40	12,9	7,15
R_F /%	13,4	11,1	16,3	13,4

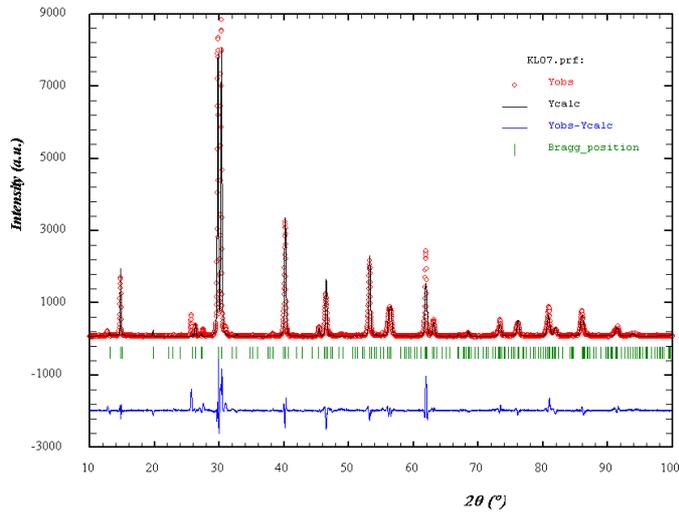


(a) KL80

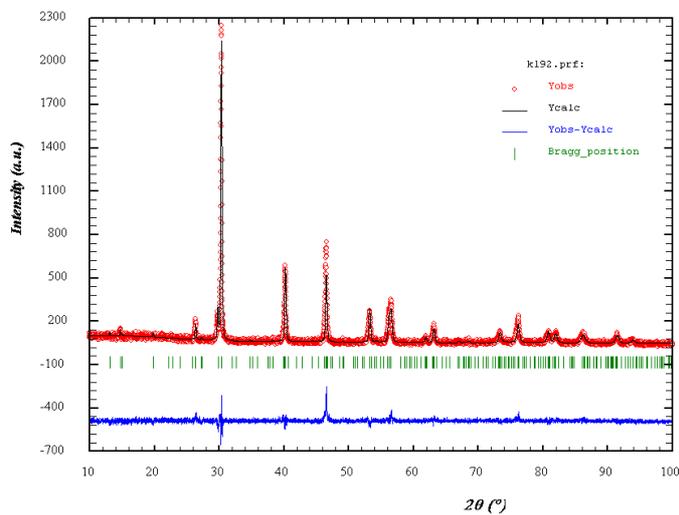


(b) KL97

Abbildung 4.1: Diffraktogramme mit gemessenen und berechneten Intensitäten der mon. Cr_5Te_8 - Proben KL80 (a) und KL97 (b). Vertikale Striche: Lage der Bragg - Reflexe, untere Kurve: Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten.



(a) KL07



(b) KL92

Abbildung 4.2: Diffraktogramme mit gemessenen und berechneten Intensitäten der trig. Cr_5Te_8 - Proben KL07 (a) und KL92 (b). Vertikale Striche: Lage der Bragg - Reflexe, untere Kurve: Differenz zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten.

4.3 Neutronenpulverbeugung an trigonalem und monoklinem Cr_5Te_8

4.3.1 Experimentelles

An trigonalem und monoklinem Cr_5Te_8 wurden Neutronenpulverbeugungsexperimente durchgeführt, um die magnetischen Strukturen bei tiefen Temperaturen aufzuklären. Die Experimente wurden im Institut Laue Langevin (ILL) am Meßplatz D20 durchgeführt. Eine Skizze des Meßplatzes ist in Abbildung 4.3¹ dargestellt.

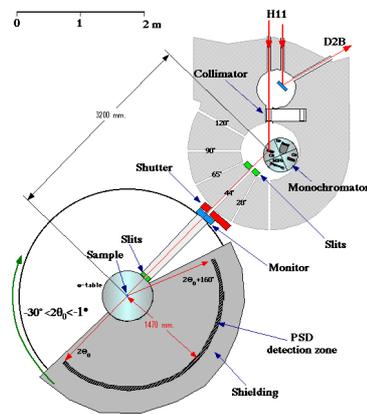


Abbildung 4.3: Skizze des Meßplatz D20, ILL Grenoble

Die Experimente wurden mit einem Graphit - HOPG (002) Monochromator und einem „take-off“ - Winkel von 42° durchgeführt. Daraus resultierte eine Wellenlänge von $2,40 \text{ \AA}$ für die Neutronen. Ein ortsempfindlicher ^3He microstrip Gas - Detektor deckt einen Meßbereich von $0 - 153,4^\circ 2\theta$ ab. Die Proben wurden in einen Behälter aus Vanadium gefüllt und im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K gemessen. Dazu wurden die Proben auf 2 K abgekühlt und langsam erwärmt. Die Einwaagen und Meßbedingungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Die Intensitäten werden jeweils fünf bzw. zehn Minuten aufsummiert und in einen Meßfile gespeichert. Eine Aufstellung der Meßfiles ist in Anhang C.3 zu finden.

¹<http://whisky.ill.fr/YellowBook/D20/>

Tabelle 4.3: Einwaagen und Meßbedingungen der Neutronenbeugungsexperimente

Cr_5Te_8	monoklin	trigonal
Proben-Nr.	KL80	KL92
Einwaage /g	2,2	1,9
Zeit pro Messung /min	10	5
Heizrata / $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	0,375	0,170
Meßzeit bei		
2 K /h	5	2,3
45 K /h	5	-
180 K /h	5	-
300 K /h	5	1,7

4.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Strukturen wurden mit der Rietveld - Methode verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 und 4.5 und die Parameterfiles in Anhang C.4 aufgeführt. Die Profile wurden mit einer pseudo-Voigt - Funktion modelliert. Für die Startwerte der Atompositionen, Besetzungszahlen und Gitterparameter wurden die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 verwendet. Die Werte für die lineare Extrapolation des Untergrunds wurden mit dem Programm „WinPLOTR“ bestimmt.

Eine Übersicht der temperaturlösten Neutronenpulverdiffraktogramme ist in Abbildung 4.5a (KL80) und 4.4 (KL92) gezeigt. Für das monokline Cr_5Te_8 (KL80) ist zusätzlich eine Ausschnittsvergrößerung im Bereich von $20^\circ - 50^\circ 2\theta$ abgebildet (s. Abb. 4.5b). In der Vergrößerung ist zu erkennen, daß beim Übergang von 180 zu 45 K neue Reflexe auftreten, für andere Reflexe wird eine Intensitätsänderung beobachtet. Die Intensitätszunahme des (220) - Reflexes bei $41,8^\circ 2\theta$ deutet auf eine ferromagnetische Spinstruktur mit Orientierung der magnetischen Momente in der a-b - Ebene hin.

Der Detektor am Meßplatz D20 verursacht eine ungünstige Profilform. Trotzdem sind die Verfeinerungen bei 300 und 180 K von guter Qualität (s. Tab. 4.4). Die Anpassungen der Datensätze bei 45 K und 2 K sind relativ schlecht, was vermutlich auf die eingeschränkte Auflösung des Detektors zurückzuführen ist. Die Unterschiede in den Anpassungen sind in den Abbildungen 4.6 und 4.7 gut zu erkennen. Die in den Beugungsdiagrammen bei $T < 180$ K zusätzlich auftretenden Reflexe deuten auf die Bildung einer antiferromagnetischen Spinstruktur hin. Erste Versuche, diese Reflexe zu indizieren, führten zu einer Verdopplung der a - und c - Achse. Allerdings

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen für das monokline Cr_5Te_8 (KL80). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Definitionen der Gütefaktoren finden sich in [160].

Temperatur /K	300	180	45	2
Gitterparameter				
a /Å	13,415(3)	13,442(4)	13,456(7)	13,465(9)
b /Å	7,761(2)	7,781(2)	7,795(5)	7,785(6)
c /Å	11,876(2)	11,780(2)	11,728(4)	11,711(4)
β /°	90,50(2)	90,51(2)	90,36(5)	90,0
Gütefaktoren				
R /%	2,41	2,51	4,47	5,17
R_{wp} /%	3,59	3,98	7,11	7,40
R_{exp} /%	1,00	0,08	0,08	0,08
χ^2	12,8	265	876	917
DW-Stat.	0,1216	0,1413	0,1618	0,1149
R_B /%	15,1	14,1	16,8	24,0
R_F /%	17,5	19,9	14,3	25,0

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen für trigonales Cr_5Te_8 (KL92). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Definitionen der Gütefaktoren finden sich in [160].

Temperatur /K	300	2
Gitterparameter		
a /Å	7,735(3)	7,764(2)
c /Å	11,869(7)	11,695(5)
Gütefaktoren		
R /%	2,45	3,32
R_{wp} /%	6,24	6,31
R_{exp} /%	0,15	0,13
χ^2	1710	2360
DW-Stat.	0,0479	0,0736
R_B /%	28,9	27,9
R_F /%	28,4	32,8

ist die Auflösung am Meßplatz D20 schlecht und die Indizierung gelingt nur angenähert.

Auch für das trig. Cr_5Te_8 werden signifikante Änderungen in den Diffraktogrammen beobachtet. Besonders auffällig ist die extreme Intensitätszunahme des (202) - Reflexes und eine weniger stark ausgeprägte Intensitätsänderung der (101) - und (404) - Reflexe. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit dem ferromagnetischen Charakter der Verbindung. Allerdings ist die magnetische Spinstruktur etwas komplizierter, da im Vergleich zum 300 K - Datensatz einige zusätzliche Reflexe im 2 K - Datensatz zu erkennen sind. Bei der mon. Cr_5Te_8 Probe wird die a - Achse mit abnehmender Temperatur größer, die b - Achse scheint bei 45 K ein Maximum zu durchlaufen und die c - Achse wird kontinuierlich kürzer (s. Tab. 4.4). Der monokline Winkel β nähert sich mit fallender Temperatur dem Wert 90° an. Auffällig bei der Verfeinerung der Kristallstrukturen war, daß bei dem 2 K - Datensatz β auf 90° fixiert werden mußte. Hier machte sich die schlechte Auflösung des D20 - Detektors deutlich bemerkbar. Die Gütefaktoren der Verfeinerungen wurden für die Kernstrukturen erhalten und wie zu erwarten, sind diese für die Datensätze 45 K und 2 K deutlich schlechter (s. Tab. 4.4). Dies läßt sich einfach damit erklären, daß der Beitrag der magnetischen Struktur bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt wurde, da die Spinstruktur nicht aufgeklärt werden konnte.

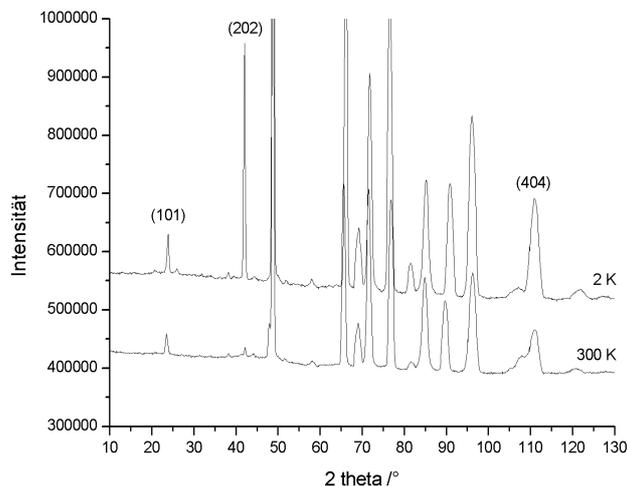
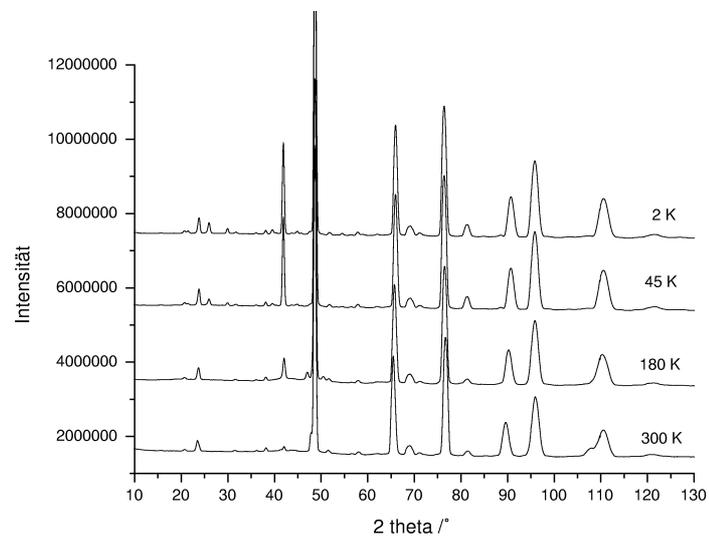
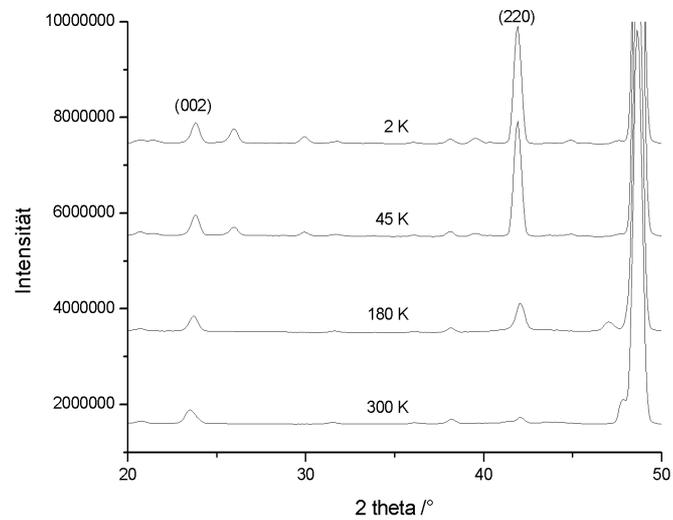


Abbildung 4.4: Neutronenpulverdiffraktogramme von trig. Cr_5Te_8 (KL92) bei 2 und 300 K. Die 2 K - Kurve wurde mit einem Offset versehen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen

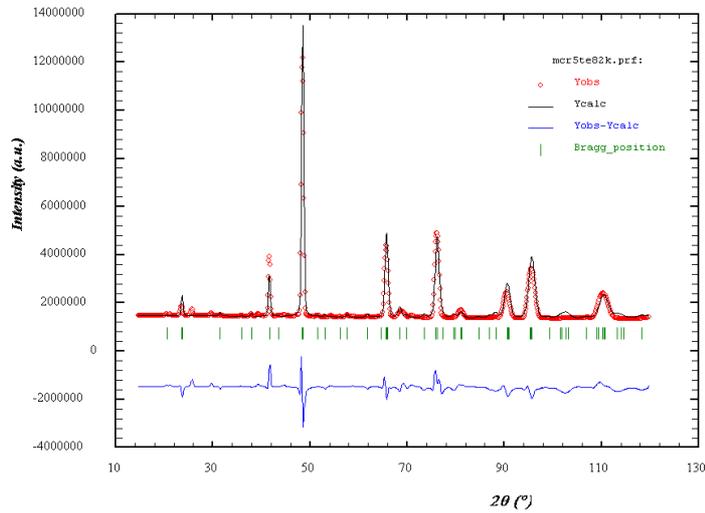


(a) Gesamtübersicht

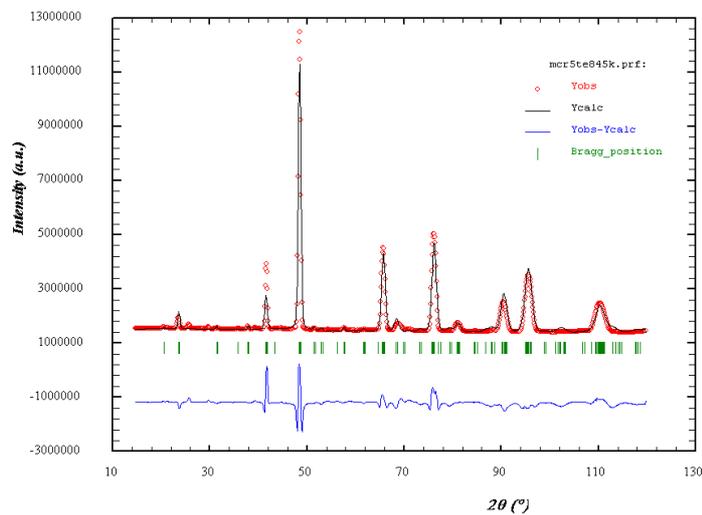


(b) Diffraktogramme zw. 20 und 50° 2θ

Abbildung 4.5: Neutronenpulverdiffraktogramme von mon. Cr₅Te₈ (KL80) bei verschiedenen Temperaturen; die Diffraktogramme sind mit einem Offset versehen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen

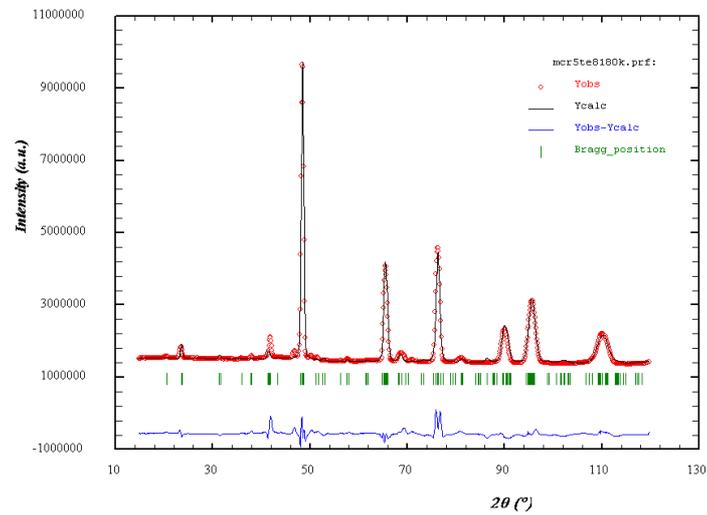


(a) 2 K

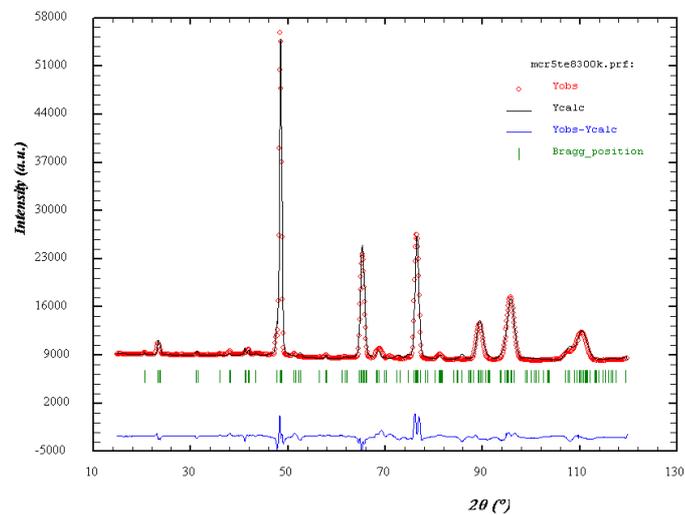


(b) 45 K

Abbildung 4.6: Neutronenpulverdiffraktogramme mit gemessenen und berechneten Intensitäten von mon. Cr_5Te_8 (KL80) bei 2 K (a) und 45 K (b). Vertikale Striche: Lage der Bragg - Reflexe, untere Kurve: Differenz zw. beob. und berechneter Intensität.



(a) 180 K



(b) 300 K

Abbildung 4.7: Neutronenpulverdiffraktogramme mit gemessenen und berechneten Intensitäten von mon. Cr₅Te₈ (KL80) bei 180 K (a) und 300 K (b). Vertikale Striche: Lage der Bragg - Reflexe, untere Kurve: Differenz zw. beob. und berechneter Intensität.

4.4 Magnetmessungen an trigonalem und monoklinem Cr_5Te_8

4.4.1 Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem SQUID Magnetometer (MPMS-9 Quantum Design) am MPI Stuttgart von Dr. R. K. Kremer durchgeführt. Die Messungen wurden sowohl an Pulver- als auch an Pelletproben durchgeführt. Die Probensubstanzen wurden in Gelatinekapseln eingewogen (s. Tab. 4.6). Die Sättigungsmagnetisierung der trigonalen Probe wurde bei 5, 30, 50 und 150 K, die der monoklinen bei 5, 50, 200 und 300 K gemessen. Für die temperaturabhängigen Messungen der beiden Proben wurde ein Feld von 10 kOe verwendet.

Tabelle 4.6: Einwaagen der Proben für die Magnet - Messungen

Cr_5Te_8	monoklin	trigonal
Proben Nr.	KL97	KL92
Gelkapsel /mg	41,80	33,89
Einwaage /mg	13,40	52,20
Pellet /mg	-	15,00

4.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Änderungen der Suszeptibilität mit der Temperatur beider Proben sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Aus den $\frac{1}{\chi}$ vs. T - Auftragungen wurden die Curie - Temperaturen (T_C) durch Extrapolation ermittelt, die Werte betragen 225 K (KL97, 61,46 at% Te) und 256 K (KL92, 62,13 at% Te). Die Ergebnisse sind im Vergleich mit den Werten aus früheren Arbeiten (212 K 61,46 at% Te; 232 K 62,41 at% Te [102]) etwas größer, was auf die Verwendung verschiedener Messeinrichtungen (SQUID und Faradaywaage) zurückgeführt werden kann.

4.4.2.1 Sättigungsmagnetisierungsmessungen von mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97)

In den Abbildungen 4.9a - d sind die Hysteresekurven von mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Nur bei den Messungen bei 5 und 50 K wird eine Sättigung beobachtet. Wie deutlich zu erkennen ist reichen bereits geringe magnetische Felder von ca. 1500 - 2000 Oe aus, um die magnetischen Domänen auszurichten. Die Sättigungsmagnetisierung

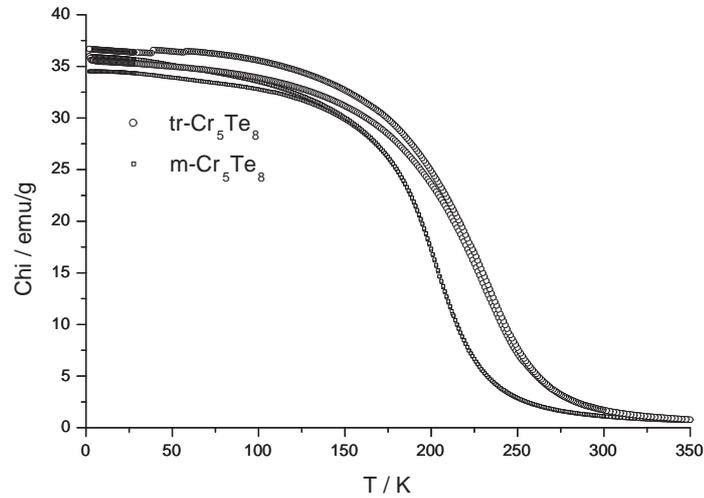


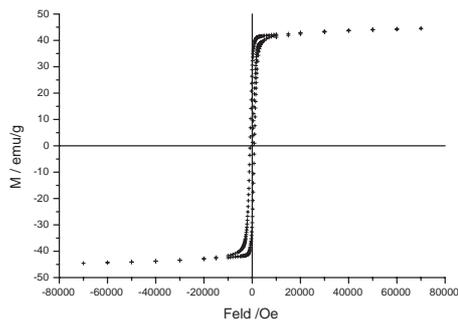
Abbildung 4.8: Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen von monoklinem und trigonalem Cr_5Te_8

(M_S) erreicht bei 5 K einen Wert von $44,80 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Dies entspricht einem magnetischen Moment von $0,795 \mu_B$.

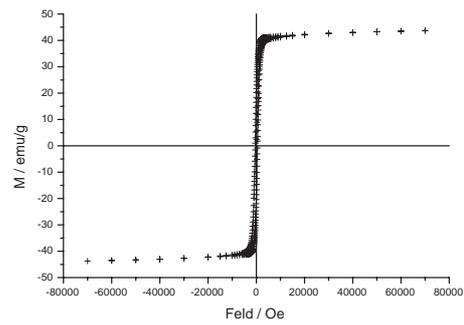
Die Hysterese wird mit abnehmender Temperatur stärker ausgeprägt (s. Abb. 4.10a - d). In der Messung bei 300 K wird im Rahmen der Genauigkeit keine Hysterese beobachtet. Die Koerzitivfeldstärken (H_C) und Remanenzen (M_R) bei den verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. H_C sinkt mit steigender Temperatur kontinuierlich, während bei M_R ein Maximum bei 50 K auftritt. Die Werte für H_C und M_R sind typisch für sehr weiche Ferromagnete.

Tabelle 4.7: Remanenz (M_R) und Koerzitivfeldstärke (H_C) für mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen

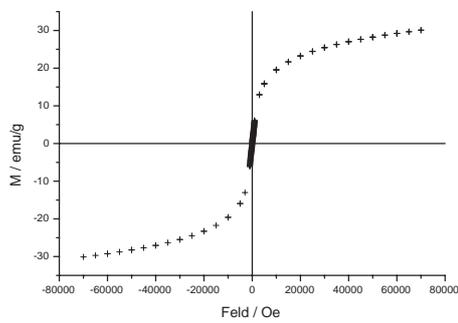
Temperatur /K	M_R / $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	H_C /Oe		
5	20,2	-20,4	-880	876
50	28,8	-29,2	-470	473
200	0,2	-0,3	-33	34
300	0	0	-19	17



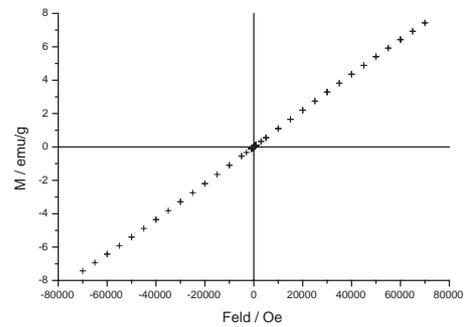
(a) 5 K



(b) 50 K

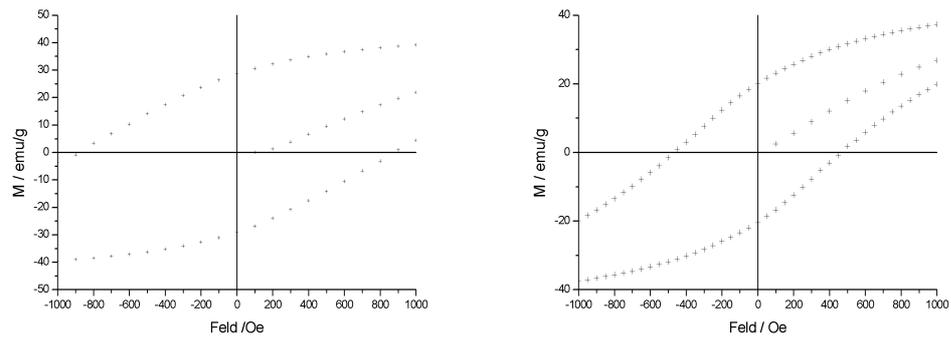


(c) 200 K



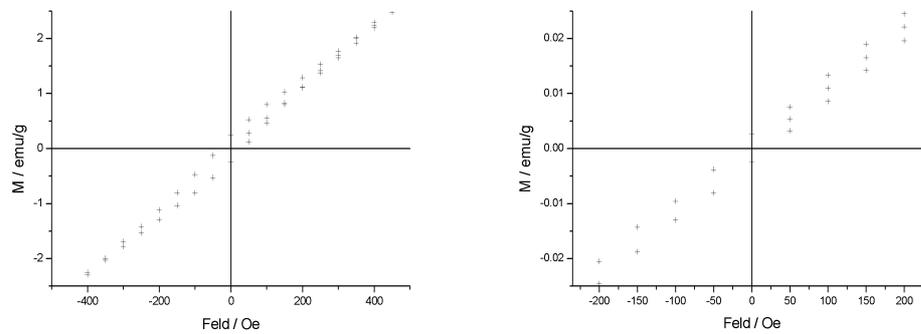
(d) 300 K

Abbildung 4.9: Hysteresekurven von mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen



(a) 5 K

(b) 50 K



(c) 200 K

(d) 300 K

Abbildung 4.10: Hysteresekurven von mon. $\text{Cr}_{5,016}\text{Te}_8$ (KL97, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen. Ausschnitte aus Abb. 4.9 vergrößert.

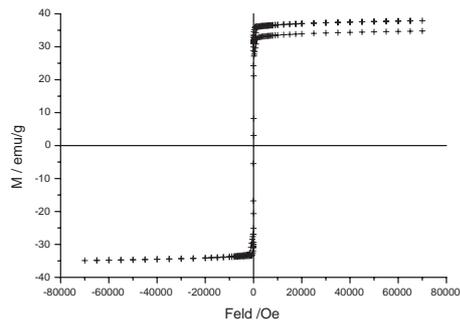
4.4.2.2 Sättigungsmagnetisierungsmessungen an trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92)

Für trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92) wird magnetische Sättigung bei 5 K, 30 K, 50 K und 150 K beobachtet (s. Abb. 4.11). Bei 5 K wird der Maximalwert bereits bei < 1000 Oe erreicht. In den Hystereseschleifen machen sich Teilcheneffekte bemerkbar. So wird in der Neukurve ein etwas kleinerer Wert für M_S gefunden als in der Folgekurve. Das deutet darauf hin, daß nicht alle Teilchen als Eindomänenteilchen vorlagen. Die Werte für H_C und M_R sind für die beiden Äste der Hysterekurve unterschiedlich (s. Tab. 4.8). Dieser Befund deutet wiederum auf Teilcheneffekte hin, wie schon bei den Sättigungskurven deutlich wurde. H_C und M_R nehmen kontinuierlich mit steigender Temperatur ab. Die Sättigungsmagnetisierung von $38,37 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 5 K entspricht einem magnetischen Moment von $0,676 \mu_B$.

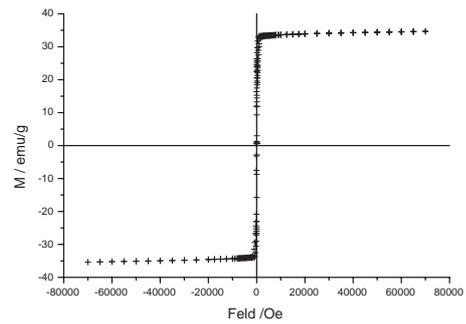
Bei den Messungen an der Pellet - Probe wird bei 5 K keine Sättigung erreicht (s. Abb. 4.13). Dieses Ergebnis läßt sich mit stark magnetisch anisotropen Eigenschaften erklären. In dem Pressling können sich nicht alle Domänen in Feldrichtung drehen, während dies bei den Pulverproben möglich ist. Daher sind in verschiedenen Domänen die magnetischen Momente nicht optimal zum äußeren Feld ausgerichtet. Die Werte für M_R des Presslings sind deutlich kleiner als für die Pulverprobe. Die Werte für H_C sind im Vergleich zu denen der Pulverproben um den Faktor 10 größer (s. Tab 4.8). Wie zu erwarten nehmen H_C und M_R mit zunehmender Temperatur ab.

Tabelle 4.8: Vergleich der Remanenz (M_R) und Koerzitivfeldstärke (H_C) bei Pulver- und Pelletproben von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92)

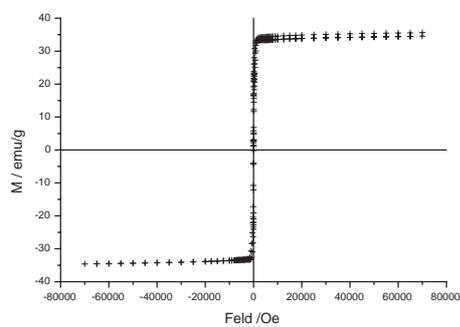
Temp. /K	Meßgröße	Pulver		Pellet	
50	$M_R / \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	19,2	-19,1	7,6	-7,6
50	H_C / Oe	-39,3	52,7	-468	469
30	$M_R / \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	22,4	-23,0	8,5	-8,5
30	H_C / Oe	-44,8	61,7	-576	574
5	$M_R / \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$	31,2	-27,0	10,8	-10,9
5	H_C / Oe	-63,4	36,6	-896	895



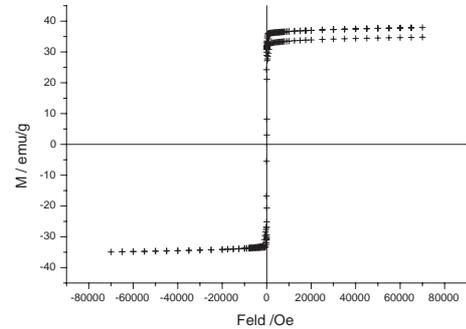
(a) 5 K



(b) 30 K

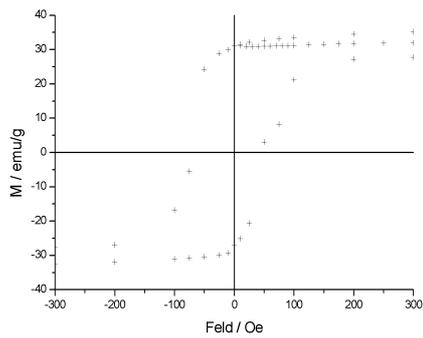


(c) 50 K

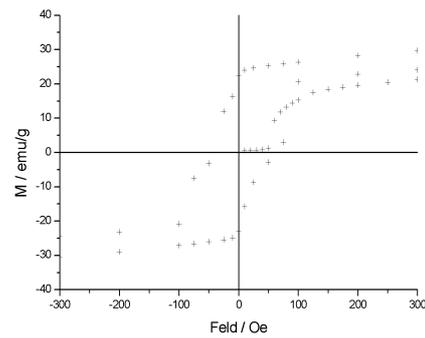


(d) 150 K

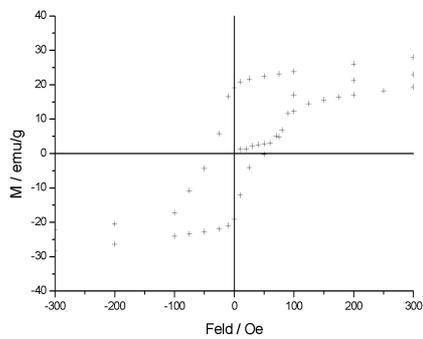
Abbildung 4.11: Hysteresekurven von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen



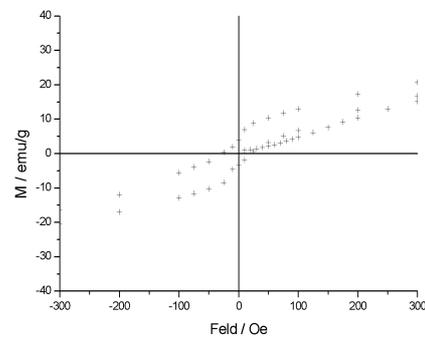
(a) 5 K



(b) 30 K

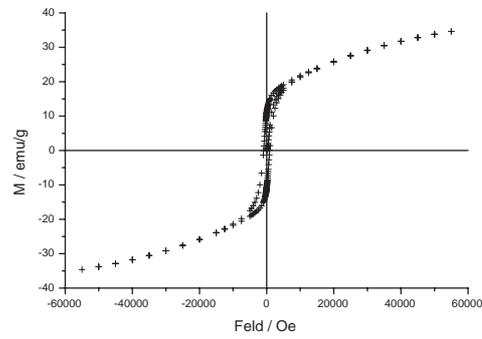


(c) 50 K

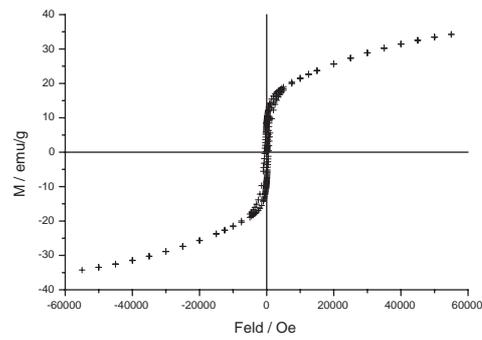


(d) 150 K

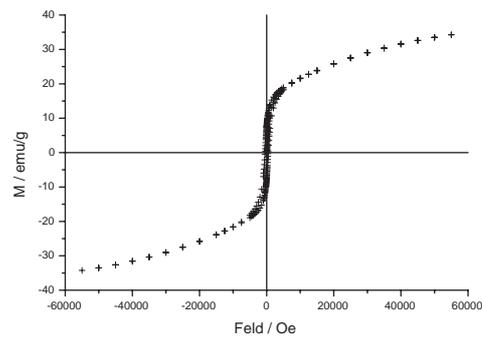
Abbildung 4.12: Hysteresekurven von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92, Pulver) bei verschiedenen Temperaturen. Ausschnitte aus Abb. 4.11 vergrößert.



(a) 5 K

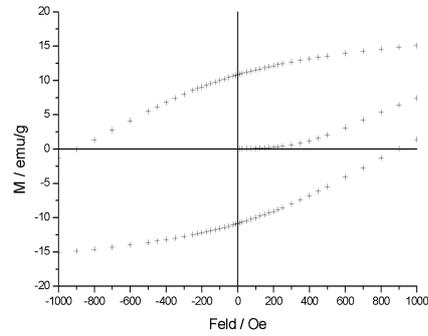


(b) 30 K

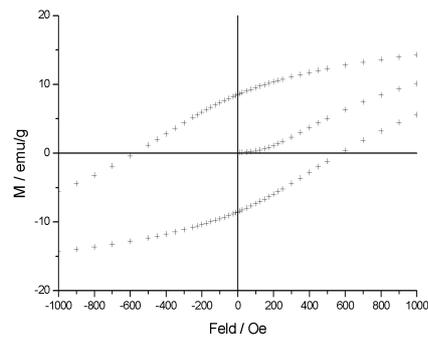


(c) 50 K

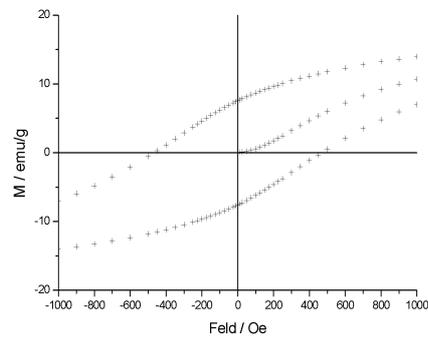
Abbildung 4.13: Hysteresekurven von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (K192, Pellet) bei verschiedenen Temperaturen



(a) 5 K



(b) 30 K



(c) 50 K

Abbildung 4.14: Hysteresekurve von trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (K192, Pellet) bei verschiedenen Temperaturen. Ausschnitte aus Abb. 4.13 vergrößert.

4.5 Strukturuntersuchungen an trigonalem Cr_5Te_8 (KL69) bei hohem Druck

4.5.1 Experimentelles

Aus Probe KL69 (62,41 at% Te) wurden geeignete Einkristalle ausgewählt. Die Druckexperimente wurden von Dr. Stefan Werner (Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der LMU München) am Meßplatz D3 des HaSyLabs durchgeführt. Zur Druckerzeugung wurden Diamantstempelzellen eingesetzt, die Druckmessung erfolgte mit einem Quarzkristall als internen Standard. Die Kompressibilität von Cr_5Te_8 wurde bis zu einem maximalen Druck von 10.0(3) GPa untersucht. Für die Datenaufarbeitung verwendete Dr. Werner das Programm „REDA“ und die Strukturverfeinerungen wurden mit „SHELXL-97“ durchgeführt.

4.5.2 Diskussion der Ergebnisse

Das Volumen nimmt mit steigendem Druck kontinuierlich ab. Aus der Zustandsgleichung nach Birch-Murnaghan errechnet sich der Bulkmodul zu $K = 49.7(8)$ GPa. Die Änderung des Bulkmoduls mit dem Druck ist mit $K' = 2.2(2)$ vergleichsweise klein (Abb. 4.15). Das c/a -Verhältnis nimmt bis 2.0 GPa zunächst ab (Abb. 4.16), bei weiter ansteigendem Druck bis 8.9 GPa wird dann aber eine Zunahme beobachtet. Eine mögliche Erklärung für die abrupte Abnahme bei 9 GPa könnte ein Phasenübergang sein, auch wenn bei diesem Druck keine Änderung des Volumens festzustellen ist. Eine Beschreibung des Kompressionsmechanismus kann aus der Druckabhängigkeit der Reflexintensitäten abgeleitet werden. Messungen der Reflexintensitäten liegen unter den in Abb. 4.15 und 4.16 mit Pfeilen markierten Drucken vor. Der Datensatz bei 7.72(7) GPa wurde mit konventioneller Röntgenstrahlung gemessen. Die Druckabhängigkeit der Atomkoordinaten von Te bis 5 GPa ist in Abb. 4.17 dargestellt. Abb. 4.18 zeigt die Variation der Cr-Te-Abstände in dem gleichen Druckintervall. Die Chrompositionen sind in der Struktur teilweise partiell besetzt. Unter zunehmendem Druck wandern die Chromatome von der Position Cr3 nach Cr5, wie aus der Auswertung der Besetzungsfaktoren geschlossen werden kann. Eine weitergehende Diskussion ist zu dem jetzigen Stand der experimentellen Befunde nicht möglich.

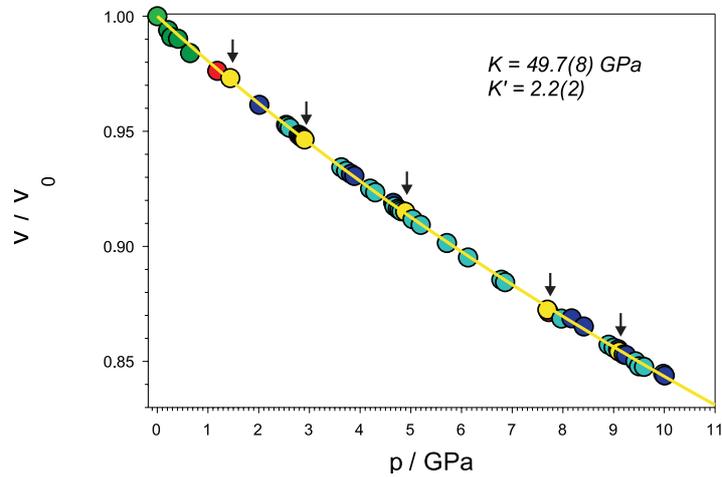


Abbildung 4.15: Relatives Volumen vs. Druck, trig. Cr_5Te_8 (KL69) mit Anpassung der Zustandsgleichung nach Birch - Murnaghan (Linie). An den mit Pfeilen markierten Drucken wurden Messungen der Reflexintensitäten vorgenommen.

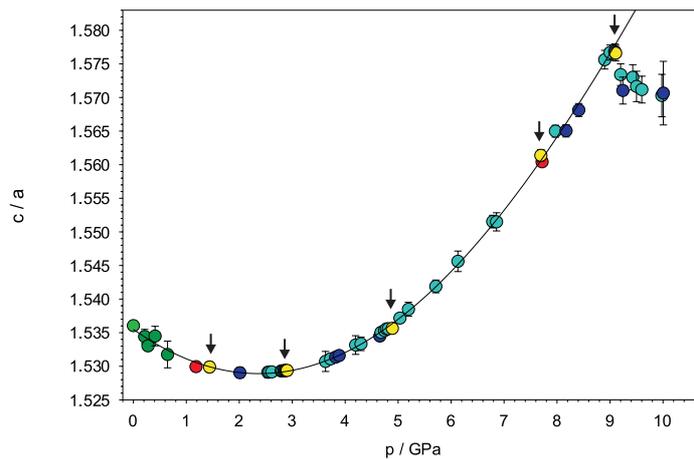


Abbildung 4.16: c/a -Verhältnis vs. Druck von trig. Cr_5Te_8 (KL69)

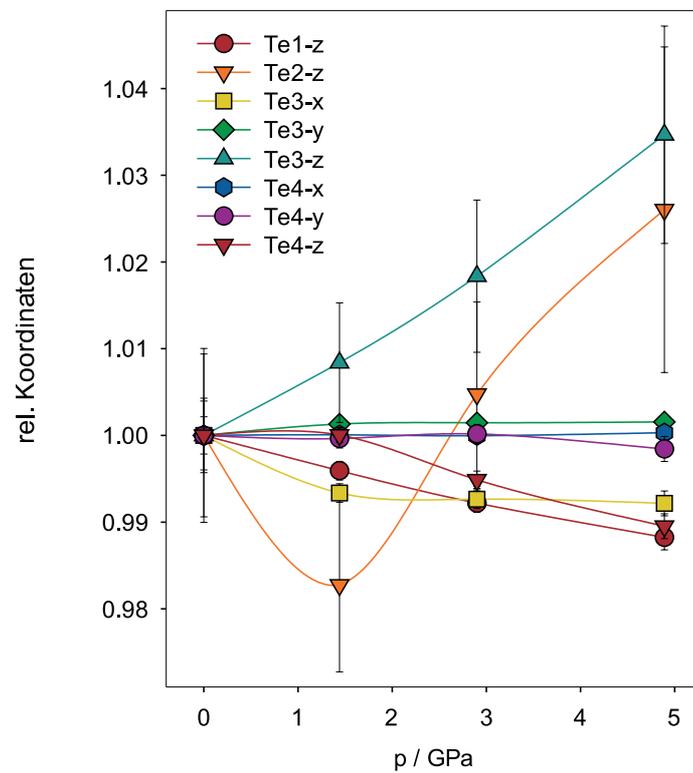


Abbildung 4.17: Änderung der Atomkoordinaten der Te-Atome mit dem Druck, trig. Cr_5Te_8 (K169)

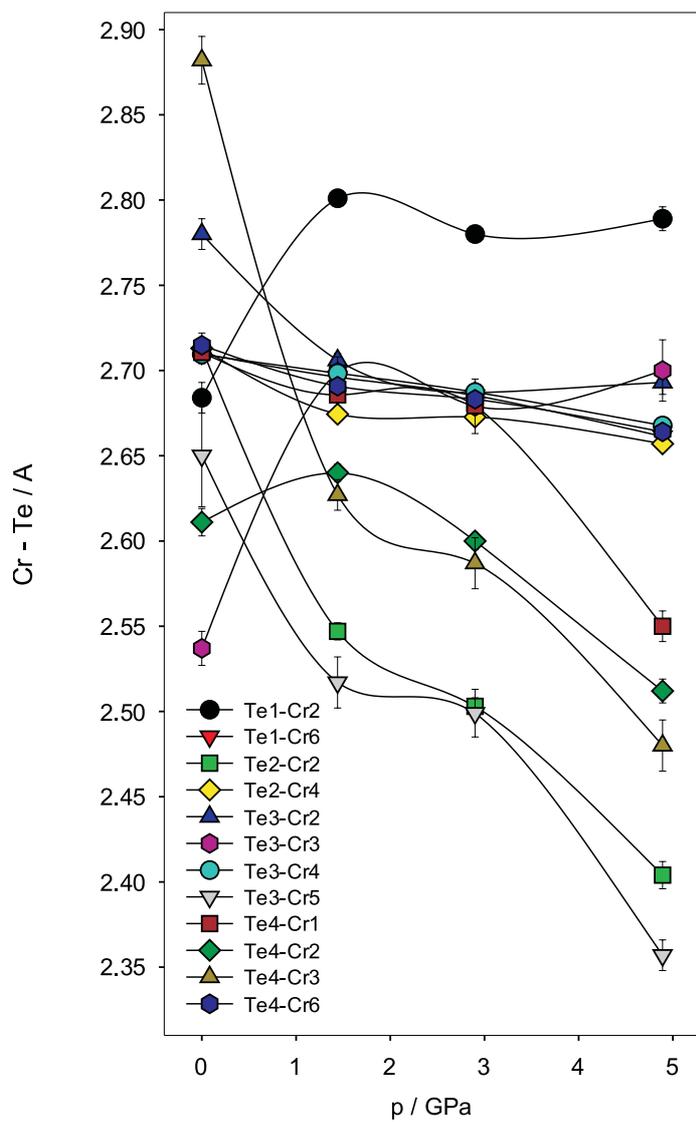
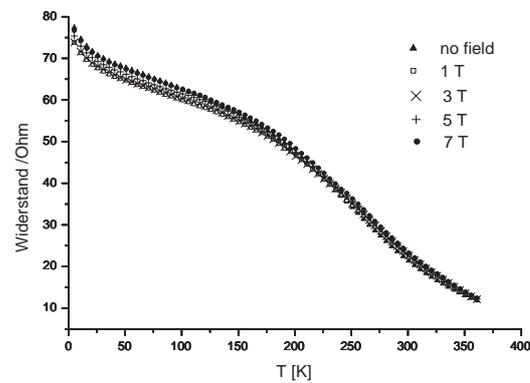


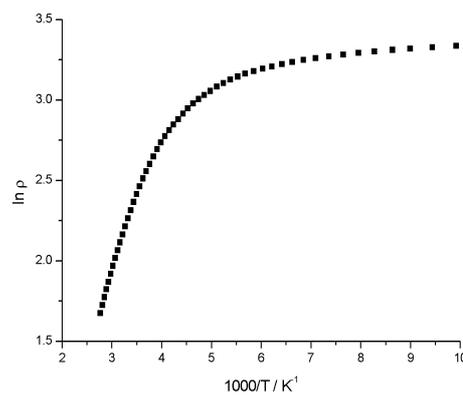
Abbildung 4.18: Cr-Te-Abstände vs. Druck in trig. Cr_5Te_8 (KL69)

4.6 Leitfähigkeitsmessungen an trigonalem Cr_5Te_8

Von der trig. Cr_5Te_8 Probe KL07 (62,16 at% Te) wurde ein Pellet (\emptyset : 5 mm Höhe: 1 mm) gepreßt. Der Widerstand wurde am MPI Stuttgart von Dr. R. K. Kremer bei unterschiedlichen Feldstärken (0, 1, 3, 5 und 7 T) gemessen (s. Abb. 4.19).



(a) Widerstand vs. T - Auftragung



(b) $\ln \rho$ vs. T^{-1} - Auftragung

Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von trig. Cr_5Te_8 (KL07)

Bei 300 K beträgt der spezifische Widerstand $9,6 \Omega \cdot \text{cm}$. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Widerstand signifikant zu und erreicht bei 5 K einen Wert von $34,8 \Omega \cdot \text{cm}$. Das ist ein typisches Halbleiter - Verhalten. Aus der $\ln \rho$ vs. $\frac{1}{T}$ Auftragung (s. Abb. 4.19b) wurde die Aktivierungsenergie E_A für das Temperaturintervall von 100 K bis 150 K zu $103(5)$ meV bestimmt. Die Kurven des Widerstandes gemessen in unterschiedlichen magnetischen Feldern ergeben erst unterhalb von ca. 200 K eine sehr geringe Abhängigkeit vom äußeren Feld.

4.7 Diskussion der „Bulk“ - Ergebnisse

Die Auswertung der Neutronenbeugungsdiagramme erwies sich als problematisch. Der Detektor am Meßplatz D20 führt zu einer ungünstigen Profilform. Trotzdem können einige qualitative Aussagen getroffen werden.

Monoklines Cr_5Te_8 ist ein Ferromagnet, in den Beugungsdiagrammen wird eine sehr starke Intensitätszunahme einiger Reflexe unterhalb von T_C gefunden. Neben der Intensitätszunahme treten einige schwache Reflexe auf, welche darauf hinweisen, daß nicht nur eine ferromagnetische Ausrichtung der magnetischen Momente vorliegt. Durch die schlechte Auflösung des D20 - Detektors konnten die zusätzlichen Reflexe nicht eindeutig indiziert werden. Unter der Annahme, daß die magnetische Ordnung eine Verdopplung der a - und c - Achse erfordert, müßten für die Spinstruktur 160 Cr - Atome berücksichtigt werden. Die Qualität der Datensätze erlaubt die Verfeinerung einer so komplizierten magnetischen Struktur nicht.

Für die trigonale Modifikation, welche ebenfalls ferromagnetische Eigenschaften aufweist, wird eine drastische Zunahme von Reflexintensitäten im Datensatz $T \ll T_C$ gefunden. Von dieser Intensitätszunahme sind besonders die (h0l) - Reflexe betroffen, so daß eine Ausrichtung der magnetischen Momente in der a-c - Ebene sehr wahrscheinlich ist. Aber auch bei diesem Tellurid werden schwache zusätzliche Reflexe beobachtet. Neben einer dominierenden ferromagnetischen Ausrichtung der magnetischen Momente scheinen antiferromagnetische Komponenten vorhanden zu sein.

Bei einer Zuordnung formaler Oxidationsstufen in den Verbindungen Cr_5Te_8 wurde bereits in einer früheren Arbeit [100] darauf hingewiesen, daß Tellur - Tellur Wechselwirkungen zu einer Reduktion der positiven Ladungen an den Chrom - Atomen führen könnten. Formal liegen dann keine Te^{2-} - Anionen vor, sondern Te - Anionen, die deutlich weniger negativ geladen sind. In einem ionischen Bild kann trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92) als $[\text{Cr}^{3+}]_{3,504}[\text{Cr}^{4+}]_{1,372}[\text{Te}^{2-}]_8$ formuliert werden. Damit ergibt

sich ein μ_{eff}^{theo} von $3,58 \mu_B/\text{Cr}$. Analog ist mon. $\text{Cr}_{5,017}\text{Te}_8$ (KL97) als $[\text{Cr}^{3+}]_{4,064}[\text{Cr}^{4+}]_{0,952}[\text{Te}^{2-}]_8$ zu formulieren mit $\mu_{eff}^{theo} = 3,68 \mu_B/\text{Cr}$.

Die Curie - Temperatur (T_C) der trig. Probe ($\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$) ist mit 256 K größer als die der mon. Probe ($\text{Cr}_{5,017}\text{Te}_8$) ($T_C = 225$ K). Dies deutet auf einen effektiveren ferromagnetischen Austausch in der trig. Probe hin.

Die feldabhängigen Suszeptibilitätsmessungen an Pulverproben bei 5 K führen bereits bei kleinen Feldstärken zu einer Sättigung. Dies ist ein Gegensatz zu den Ergebnissen von Kanamoto et al. [101], die für trig. Cr_5Te_8 bei 4,2 K bis 9 kOe keine Sättigung beobachten konnten.

Sowohl mon. - als auch trig. - Cr_5Te_8 sind sehr weiche Ferromagnete mit Werten für das Koerzitivfeld von 876 Oe (KL97) bzw. 37 Oe (KL92) und remanente Magnetisierungen von $20 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ (KL97) bzw. $31 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ (KL92). Für beide Proben nehmen die Koerzitivfelder und Remanenz mit steigender Temperatur ab.

Bei der Pelletprobe wird auch bei höherem Feld keine Sättigung erreicht. Die magnetischen Domänen können nicht durch das Magnetfeld ausgerichtet werden.

Die Werte für die Sättigungsmagnetisierung von $44,80 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ für mon. Cr_5Te_8 und von $38,37 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ für trig. Cr_5Te_8 sind deutlich kleiner als erwartet. Für eine vollständige ferromagnetische Ausrichtung der magnetischen Dipole werden Werte von über $200 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ berechnet.

Die magnetischen Momente von $0,795 \mu_B/\text{Cr}$ für mon. $\text{Cr}_{5,017}\text{Te}_8$ (KL97) und von $0,676 \mu_B/\text{Cr}$ für trig. $\text{Cr}_{4,876}\text{Te}_8$ (KL92) sind wesentlich kleiner als für im Durchschnitt drei ungepaarte Elektronen pro Cr - Atom.

Die niedrigen magnetischen Momente können z. T. auf der Basis der Kristallstrukturen erklärt werden. Sowohl in mon. Cr_5Te_8 als auch in trig. Cr_5Te_8 sind die CrTe_6 - Oktaeder benachbarter Schichten über eine gemeinsame Fläche verbunden. Die Cr - Atome in diesen Oktaedern kommen sich sehr nahe (ca. 3 \AA für den Cr-Cr - Abstand) und direkte Austauschwechselwirkung führt zu Antiferromagnetismus. Werden diese antiferromagnetisch gekoppelten Cr - Atome bei der Berechnung der erwarteten Sättigungsmagnetisierung nicht berücksichtigt, ergeben sich für M_S ungefähr $130 - 140 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ für mon. - Cr_5Te_8 und trig. - Cr_5Te_8 . Diese Werte sind immer noch größer als die experimentell ermittelten M_S - Werte. Vermutlich führt eine Verkantung der nicht antiferromagnetisch gekoppelten magnetischen Momente zu einer weiteren Reduktion von M_S .

Trigonales Cr_5Te_8 ist ein elektrischer Halbleiter mit einem spez. Widerstand von $9,6 \Omega\cdot\text{cm}$ bei 300 K. Mit fallender Temperatur nimmt der Widerstand zu, wie für Halbleiter zu erwarten ist. Die elektronische Bandlücke

ist mit ca. 100 meV sehr klein. Der elektrische Widerstand wird durch ein externes magnetisches Feld nicht verändert.

Aus der Kompressibilität ist zu entnehmen, daß trig. - Cr_5Te_8 ein „weiches“ Material ist. Dies läßt sich mit der recht offenen Struktur mit pseudo - Schichtcharakter erklären. Die abrupte Abnahme des c/a - Verhältnis ist ein erster Hinweis für einen Phasenübergang bei einem Druck > 9 GPa. Bis zu diesem Druck ist eine deutliche Änderung der Cr-Te - Abstände sowie eine „Wanderung“ von Cr - Atomen auf andere Plätze, d. h. die Umwandlung partiell besetzter Atompositionen zu beobachten.

Kapitel 5

Reaktivität dünner Filme

5.1 Präparation von Chrom - Tellur - Filmen

Alle Chrom - Tellur - Filme wurden mit der in Kapitel 3 vorgestellten UHV-Bedampfungsanlage präpariert. Geräte, die für die Untersuchungen verwendet wurden sind in Anhang B.1 aufgeführt.

Als Substrat wurde Silizium verwendet, das in Form polierter Wafer mit 150 und 200 mm Durchmesser geliefert wurde. Die Waferscheiben wurden mit einem Diamantschreiber geritzt und in ca. 10 x 10 mm große Plättchen gebrochen. Diese Plättchen wurden vor dem Einspannen in den Substrathalter mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt und anschließend fünf Minuten in Ethanol im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde das Silizium mit fusselfreien Tüchern trocken getupft und nach dem Einspannen in den Substrathalter mit Druckluft von Staubpartikeln befreit. Vor dem Einschleusen wurde mit Leitsilber ein Kupfer-Netzchen (TEM - Grid) auf dem Substrathalter befestigt.

Zur Herstellung der beschichteten Substrate wurden diese nach der Reinigung im Eigenbau-Spin-Coater mit einer Lösung von 3 % PMMA-Pulver in Chlorbenzol beschichtet. Anschließend wurde wie oben beschrieben verfahren.

Der Substrathalter wurde in die Schleusenkommer überführt und diese evakuiert, bis der Druck einen Wert kleiner 10^{-7} mbar erreicht hatte. Im Anschluß daran wurde der Substrathalter in die Bedampfungskammer transferiert und diese weiter evakuiert, bis der Druck unter 10^{-8} mbar gesunken war. Erst dann wurde mit dem Einregeln der Verdampfer begonnen. Die Chromschichten wurden durch Elektronenstrahl-Verdampfung von Chrompulver und die Tellurschichten durch Verdampfen von Tellurpulver aus einer Knudsen - Zelle hergestellt. Die Steuerung der Shutter wurde, nach dem Ein-

regeln der Verdampfer und der Erstellung des Bedampfungsplans, von dem Programm ProAut von Kim Lukoschus übernommen. Die Bedampfungsparameter sind in gekürzter Form in Tabelle 5.1 und in ausführlicher Form im Anhang C.5 aufgeführt. Nach der Beschichtung wurde gewartet bis der Elektronenstrahl-Verdampfer und die Knudsen-Zelle auf Raumtemperatur abgekühlt waren, um anschließend den Substrathalter in die Schleusenkammer zu transferieren und auszuschleusen. Die beschichteten Proben wurden im Exsikkator unter einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

Tabelle 5.1: Bedampfungsparameter der Chrom-Tellur-Filme

Probe			Chrom	Tellur
Nr.	Abfolge	Substrat	Zeit /s	Zeit /s
CT03	Cr-Te	Si(100)	6300	12000
CT07	Cr-Te	Si(100)	7260	2280
CT09	(Cr-Te) ₃	Si(100)	7260	2280
CT13	(Cr-Te) ₆	Si(100)	7260	2280
CT22	Cr-Te-Cr	Si(100)	5007	6514
CT23	Cr(-Te-Cr) ₂	Si(100)	3338	3257
CT24	Cr-Te-Cr	Si(100)	15021	19542
CT25	Cr(-Te-Cr) ₃₂₆	Si(100)	92	60
CT31	Cr	Si(100)	14812	-
CT32	Cr-Te	Si(100)	900	3600
CT34	Cr(-Te-Cr) ₁₆₃	Si(100)	184	120
CT35	Cr(-Te-Cr) ₈₂	Si(100)	368	240
CT36	Cr(-Te-Cr) ₄₁	Si(100)	736	480
CT45	Cr(-Te-Cr) ₃₂₆	Si(100)	100	52
CT48	Cr(-Te-Cr) ₃₂₆	PMMA/Si(100)	100	40
CT51	Cr(-Te-Cr) ₃₂₆	Si(100)	60	113
CT52	Cr(-Te-Cr) ₃₂₆	Si(100)	60	170
CT58	Cr(-Te-Cr) ₃₂₆	PMMA/Si(100)	60	40
CT59	Cr(-Te-Cr) ₃₂₆	PMMA/Si(100)	60	20

5.2 Qualität der as-deposited Chrom - Tellur - Schichten

5.2.1 Einzelne Chrom- und Tellurschichten

5.2.1.1 Untersuchungen an Chromschichten

Die Röntgenreflektometrie - Untersuchungen wurden am Bruker-AXS D8 Theta - Theta - Diffraktometer durchgeführt. Die zugehörigen Meßparameter befinden sich in Anhang C.6. Für die Anpassungen wurde das Programm Refsim („Simulated Annealing“ Anpassungsalgorithmus) der Fa. Bruker-AXS verwendet.

Eine Reflektometrie-Messung mit der zugehörigen Simulation ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die Anpassung ist von guter Qualität, die gemessenen Werte stimmen fast vollständig mit der Simulationskurve überein. Die Dichte vom Siliziumsubstrat wurde während der Anpassungen nicht frei gegeben. Auffällig ist die hohe Rauigkeit der SiO₂ und der Cr / SiO₂ Schicht. Der Anpassungsalgorithmus legt in diese Zwischenschichten den Hauptteil der Gesamtrauigkeit und vermindert dabei die Rauigkeit der anderen Schichten. Ein Grund dafür ist bislang nicht bekannt.

Über die Anpassungsparameter wurden die Schichtdicken, -rauigkeiten und -dichten für Chrom ermittelt und daraus eine Abscheiderate von 0,7 Å/min errechnet. Weitere Untersuchungen zeigten große Schwankungen bei den Chrom - Abscheideraten. Die Werte liegen zwischen 0,5 und 2 Å/min. Diese Schwankungen sind auf eine Fehlkonstruktion des Flußmonitors zurück zu führen.

Tabelle 5.2: Parameter für die Anpassung an die Reflektometrie - Kurve des Chromfilms CT31

Name	Schichtdicke /nm	Rauigkeit /nm	Dichte /g·cm ⁻³
Cr ₂ O ₃	1,45	0,07	3,3
Cr	17,85	0,06	6,0
Cr / SiO ₂	0,93	1,41	2,2
SiO ₂	0,49	0,78	3,9
Si	Substrat	0,30	2,3

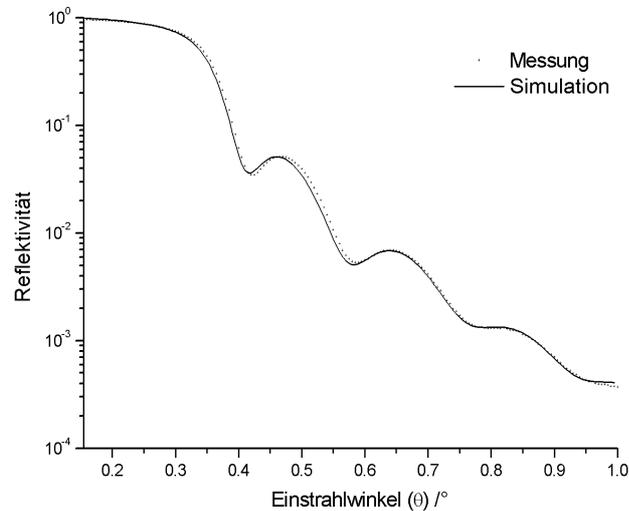


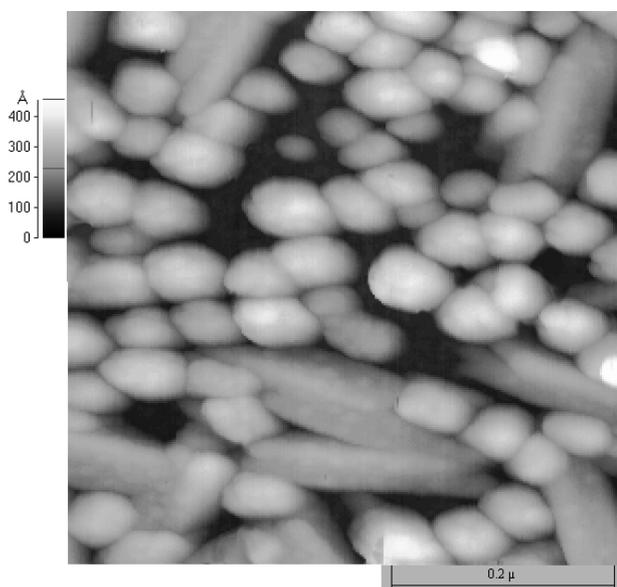
Abbildung 5.1: Reflektometrie - Kurve des Chromfilms CT31

5.2.1.2 Untersuchungen an Tellurschichten

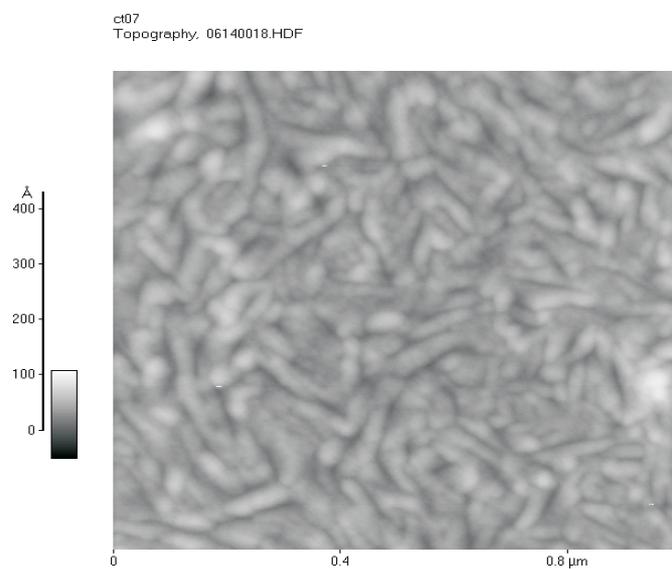
Für die NC-AFM - Untersuchungen wurde das Autoprobe CP Raster-Sonden-Mikroskop mit Non Contact - AFM Meßkopf und 5 μm Scanner von Park Scientific Instruments verwendet. Die Tellurfilme auf Silizium (s. Abb. 5.2a [146]) zeigen eine hohe Rauigkeit. Bei vorheriger Abscheidung einer dünnen Chromschicht auf dem Silizium-Substrat werden deutlich glattere Tellurfilme erhalten (s. Abb 5.2b).

Die Abscheiderate für Tellur wurde ebenfalls durch Reflektometrieuntersuchungen ermittelt. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.3 und Tabelle 5.3 aufgeführt. Auf Grund der hohen Rauigkeiten bei der Abscheidung von Tellur auf Silizium wurde zuerst eine Chromschicht aufgebracht. Die Simulationskurve stimmt sehr gut mit den gemessenen Daten überein. Auch bei dieser Anpassung ist eine abnormale Rauigkeit in einer Zwischenschicht (Cr / Te) zu beobachten. Das Tellur weist eine hohe Rauigkeit auf, die auch in den AFM - Bildern zu beobachten ist.

Die Abscheiderate für Tellur beträgt in diesem Beispiel 8,9 $\text{\AA}/\text{min}$. Die Tellur - Abscheideraten sind stark von der Verdampfungstemperatur und vom Druck im Rezipienten abhängig. Sie liegen zwischen 4 und 15 $\text{\AA}/\text{min}$.



(a) Tellurfilm auf Silizium (C-AFM - Modus)



(b) Tellurfilm auf einer Chromschicht CT07 (NC-AFM - Modus)

Abbildung 5.2: AFM-Bilder von Tellurfilmen auf unterschiedlichen Materialien

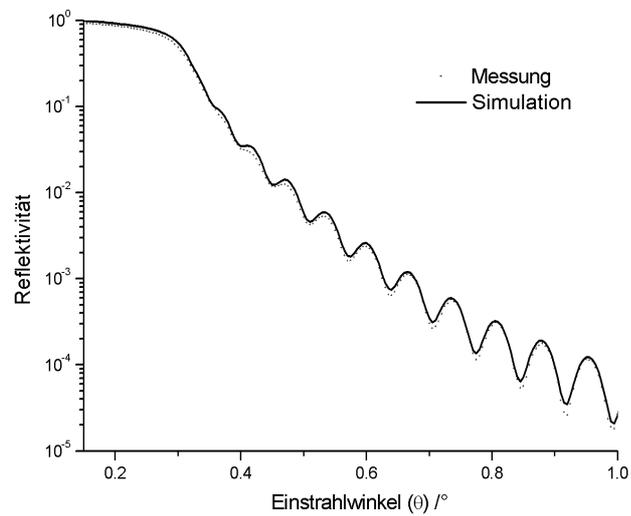


Abbildung 5.3: Reflektometrie - Kurve des Tellurfilms CT32

Tabelle 5.3: Parameter für die Anpassung an die Reflektometrie - Kurve des Tellurfilms CT32

Name	Schichtdicke /nm	Rauhigkeit /nm	Dichte /g·cm ⁻³
TeO ₂	1,27	0,19	1,5
Te	53,2	1,70	5,8
Cr / Te	0,50	1,27	3,7
Cr	0,97	0,43	5,8
Cr / SiO ₂	0,73	0,37	1,3
SiO ₂	0,63	0,13	4,8
Si	Substrat	0,32	2,3

5.2.2 Chrom - Tellur - Multischichten

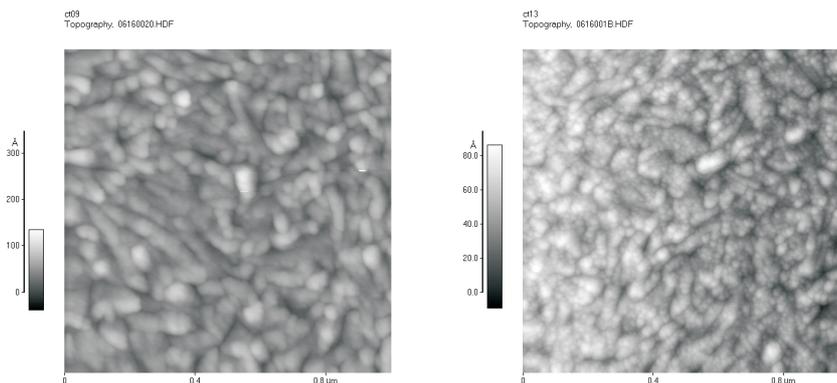
5.2.2.1 NC-AFM - Untersuchungen von $(\text{Cr} - \text{Te})_x$ - Multischichten

Da AFM - Untersuchungen nur die Oberfläche der letzten Schicht zeigen, wurde eine Reihe von Messungen an Chrom - Tellur - Multischichten mit unterschiedlicher Schichtanzahl durchgeführt. In Tabelle 5.4 sind die Proben mit ihren Schichtfolgen und Abbildungsnummern aufgeführt.

Tabelle 5.4: AFM - Untersuchungen an Chrom - Tellur - Multischichten

Probe	Schichtfolge	Rauhigkeit /Å	Abbildung
CT07	Cr - Te	8,27	5.2b
CT09	$(\text{Cr} - \text{Te})_3$	11,7	5.4a
CT13	$(\text{Cr} - \text{Te})_6$	11,1	5.4b

In der Abbildung 5.4a ist zu erkennen, daß die Rauigkeit der dreifach Chrom - Tellur - Schicht ($11,7 \text{ \AA}$) im Vergleich zur einfachen Chrom - Tellur - Schicht ($8,27 \text{ \AA}$) (s. Abb. 5.2b) erhöht ist. Die Rauigkeit steigt mit der Schichtanzahl an, bis ein Maximum erreicht wird. Das Maximum ist bei der dreifach Schicht CT09 erreicht, die Rauigkeit ($11,1 \text{ \AA}$) ist mit der Rauigkeit der sechsfach Schicht CT13 ($11,7 \text{ \AA}$) (s. Abb. 5.4b) nahezu identisch (s. Tab. 5.4).



(a) CT09

(b) CT13

Abbildung 5.4: NC-AFM - Bilder von Chrom - Tellur - Multischichten

5.2.2.2 Röntgenreflektometrie Untersuchungen am Beispiel der (Cr - Te)₆ Multischicht CT13

Die Reflektometriemessung der Probe CT13 zeigt zusätzlich zu den normalen Oszillationen zwei Maxima (bei $0,45^\circ$ u. $0,88^\circ \theta$) mit erhöhter Intensität. Dabei handelt es sich um sog. Überstruktureflexe, die durch die Wiederholung der Chrom - Tellur - Doppelschichten entstehen. Aus dem Abstand der Maxima errechnet sich für die Dicke der Doppelschicht ein Wert von ca. 11 nm, der mit den Doppelschichtdicken (11,1 - 14,4 nm) aus der Simulation gut übereinstimmt.

Die Parameter der Anpassungskurve sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Auf Grund der großen Anzahl der Schichten wurde eine Periode mit fünf Wiederholungen in das Anpassungsprogramm eingegeben. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die jeweiligen Schichten in der Wiederholung immer die gleiche Schichtdicke besitzen. Außerdem wurden für die Übergänge zwischen den aufgetragenen Schichten sogenannte Zwischenschichten definiert, ohne die eine Anpassung nicht durchzuführen war. Diese Schichten haben z. T. ungewöhnlich hohe Rauigkeitswerte. Desweiteren liegen die Dichten der Tellurschichten geringfügig oberhalb der Dichte im Volumenmaterial ($6,0 - 6,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [161, 162]). Dies muß als ein Artefakt angesehen werden.

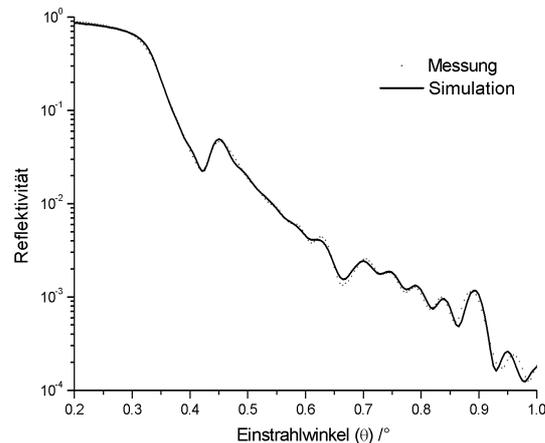


Abbildung 5.5: Reflektometrie - Kurve der Chrom - Tellur - Multischicht CT13

Tabelle 5.5: Parameter für die Anpassung an die Reflektometrie - Kurve der Multischicht CT13

Name	Schichtdicke /nm	Rauhigkeit /nm	Dichte /g·cm ⁻³
TeO ₂	1,78	0,49	2,6
Te	5,87	0,06	6,4
Zwischenschicht	0,82	0,16	2,6
Cr	5,24	0,55	5,5
Zwischenschicht	0,92	6,90	2,6
Periode mit 5 Wiederholungen			
Te	9,08	0,04	6,8
Zwischenschicht	0,34	0,87	2,0
Cr	5,28	0,04	5,8
Zwischenschicht	0,85	2,23	2,8
SiO ₂	2,78	3,96	2,5
Si	Substrat	0,16	2,3

5.2.2.3 TEM Untersuchungen an den Chrom - Tellur - Multischichten CT07 und CT13

Um einen „direkten Blick“ mit hoher Auflösung auf die deponierten Schichten zu ermöglichen, wurden vom Filmquerschnitt mehrerer Chrom - Tellur - Multischichten „cross section“ Aufnahmen mit einem TEM angefertigt. Die Untersuchungen wurden an einem Transmissions - Elektronen - Mikroskop CM 30 der Fa. Philips bei 300 kV von Frau Dipl. Ing. Christel Dieker im Institut für Mikrostrukturanalytik von Prof. Dr. Jäger an der technischen Fakultät der CAU - Kiel durchgeführt.

Bei der ersten Probe (CT03) wurde eine Standard - Präparationstechnik angewendet. Dabei reagierten die Schichten und es entstand eine ca. 10 nm dicke Schicht zwischen der Chrom- und der Tellurschicht. Zwischen dem Siliziumsubstrat und der Chromschicht ist eine dünne SiO₂ - Schicht zu erkennen und die Probe hat eine wellige Oberfläche. Die Elektronen - Feinbereichsbeugung beweist (s. Abb. 5.6), daß die Chrom- und Tellurschichten (Cr: ~ 10 nm; Te: ~ 60 nm) polykristallin sind und deutlich unterschiedliche Korngrößen besitzen: mittlere laterale Korngrößen: Cr: 5 nm und Te: 40 nm. In der Tellurschicht ist ein kolumnares Wachstum zu erkennen. Erst durch die Anwendung einer modifizierten Technik (s. Kap. 2.6.2.2) konnte eine Probe (CT07) ohne durch die Vorbereitung bedingte Veränderungen präpariert werden. In Abbildung 5.7 ist keine Schicht zwischen der Chrom-

und Tellur zu erkennen. Die dünne helle Schicht ist die SiO_2 - Schicht. Die Probenoberfläche hat analog zu Probe CT03 eine wellige Oberfläche.

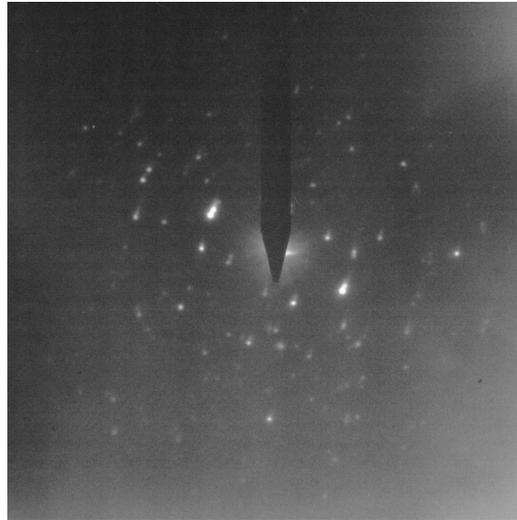


Abbildung 5.6: Elektronenfeinbereichsbeugungsbild des Chrom - Tellur - Films CT03

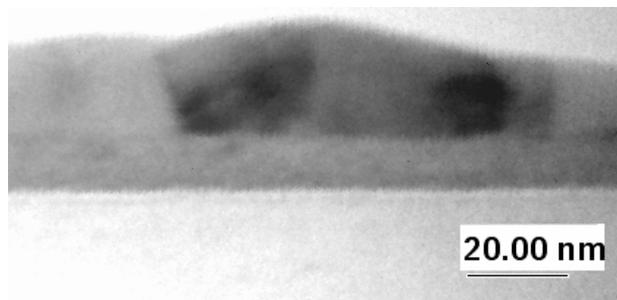
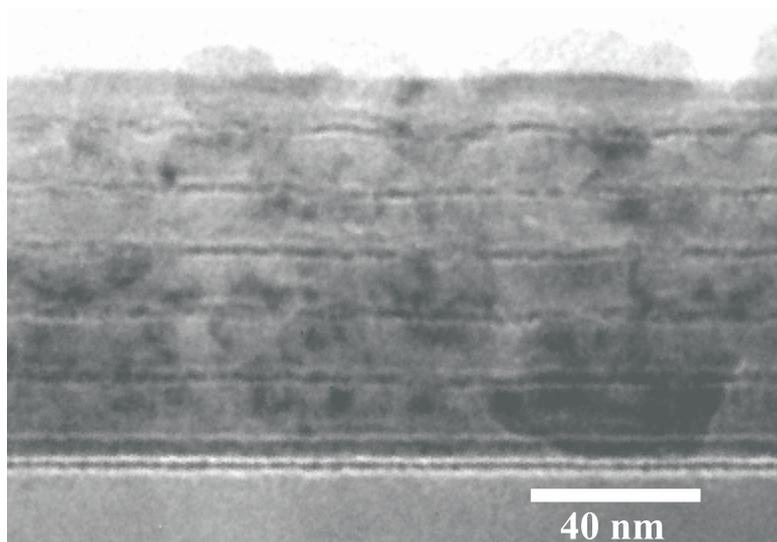
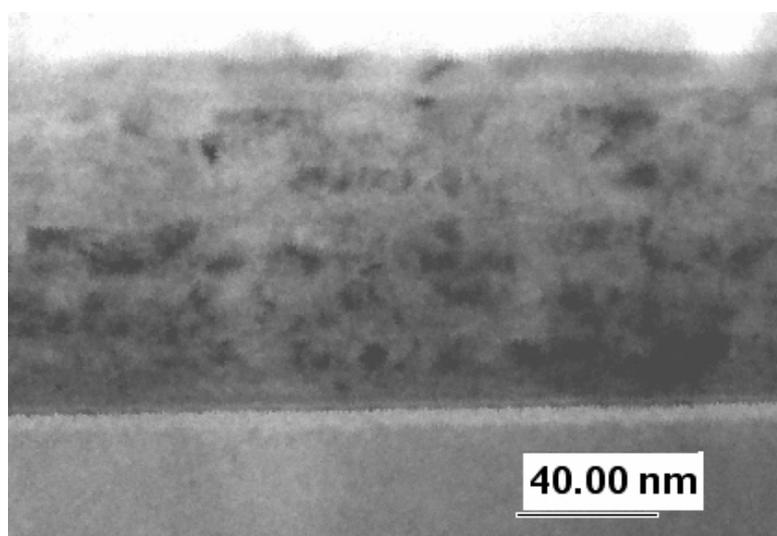


Abbildung 5.7: TEM - Querschnitts - Hellfeld - Aufnahme der Chrom - Tellur - Multischicht CT07

Die TEM - Querschnitts - Hellfeld - Abbildung 5.8a von Probe CT13 mußte im Unterfokus aufgenommen werden, da im Fokus auf Grund der geringen Dichteunterschiede zwischen Chrom und Tellur und der geringen Schichtdicken keine Unterscheidung zwischen den Chrom- und Tellurschichten möglich war (s. Abb. 5.8b). Nur mit Hilfe der im Unterfokus entstehenden Fresnelsäume kann die Schichtstruktur sichtbar gemacht werden. Dabei ist nur die Dicke der Doppelschicht ($\text{Cr} + \text{Te}$) auswertbar. Die Doppelschichtdicke liegt zwischen 15,3 und 16,3 nm und auch bei dieser Probe ist eine wellige Filmoberfläche zu erkennen.



(a) Unterfokus



(b) Fokus

Abbildung 5.8: TEM - Querschnitts - Hellfeld - Aufnahmen der Chrom - Tellur - Multischicht CT13

5.2.2.4 Bestimmung der Zusammensetzung der untersuchten Multischichten

Die Zusammensetzungen der Schichten wurde durch EDX - Untersuchungen ermittelt, um eine, von den Abscheideraten unabhängige, Angabe zu erhalten. Die Ergebnisse der EDX - Messungen sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Die Messungen wurden an auf TEM - Kupfernetzen abgeschiedenen Proben vorgenommen. Die Kupfernetze waren während der Bedampfung neben den Substraten angebracht (s. Kap. 2.6.3.2). Die Zusammensetzungen der Proben liegen zwischen 50 und 88 at% Te. In diesem Zusammensetzungsbereich befinden sich alle bekannten Chromtelluride.

Tabelle 5.6: Zusammensetzungen der Multischichten (EDX)

Probe Nr.	Zusammensetzung /at% Te	Probe Nr.	Zusammensetzung /at% Te
CT22	71(4)	CT45	81(3)
CT23	73(3)	CT48	75(3)
CT24	79(3)	CT51	50(2)
CT25	86(4)	CT52	60(4)
CT34	85(4)	CT58	61(2)
CT35	88(5)	CT59	81(3)
CT36	82(3)		

5.2.3 Untersuchungen zur kritischen Schichtdicke im System Chrom - Tellur

Für die Untersuchungen zur kritischen Schichtdicke wurden Chrom - Tellur - Multischichten mit unterschiedlichen Schichtdicken auf Siliziumsubstraten deponiert. In Tabelle 5.7 ist eine Übersicht über die untersuchten Filme mit den Dicken der Wiederholungs-schichten gegeben. Die Wiederholungs-schichtdicken wurden aus den Überstruktureflexen der Reflektometrie - Messungen ermittelt (s. Abb. 5.9).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der as - deposited Proben sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Bei den Proben CT25 und CT34 sind nur konturlose „halo's“ ($28,8^\circ$ und $48,4^\circ 2\theta$) zu erkennen. Erst bei den Proben CT35 und CT36 mit Chromschichtdicken über 3 \AA sind Reflexe bei $22,9^\circ$ und $40,4^\circ 2\theta$ zu beobachten. Die Lagen entsprechen dem (100) ($23,044^\circ 2\theta$), (110) ($40,446^\circ 2\theta$) und (200) ($47,046^\circ 2\theta$) Reflex von Tellur [163]. Der bei Volumenproben intensivste (101) Reflex von Tellur bei $27,563^\circ 2\theta$ ist nicht zu

beobachten. Zusätzlich treten bei CT36 Reflexe bei $13,7^\circ$ und $28,8^\circ$ 2θ auf, die nicht zugeordnet werden können.

Tabelle 5.7: Wiederholschichtdicken ausgewählter Chrom - Tellur - Multischichten

Probe	Cr + Te Schichtdicke / Å
CT25	13
CT34	26
CT35	49
CT36	65

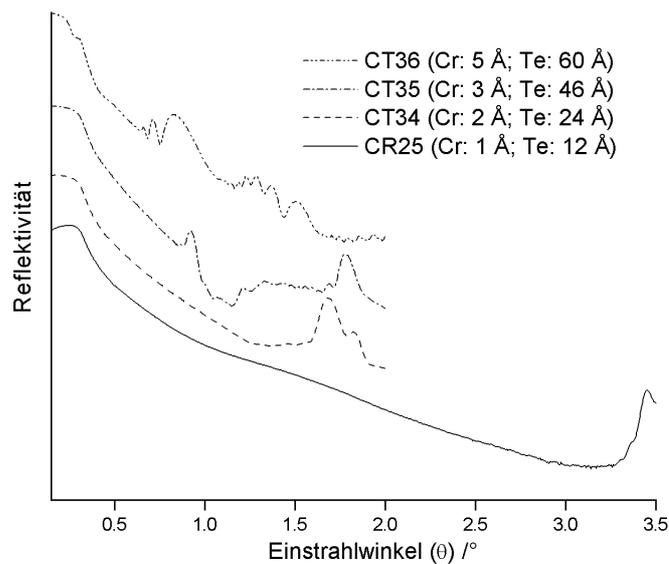


Abbildung 5.9: Reflektometrie - Kurven von Chrom - Tellur - Multischichten mit steigenden Schichtdicken. Die Kurven wurden mit einem Offset versehen

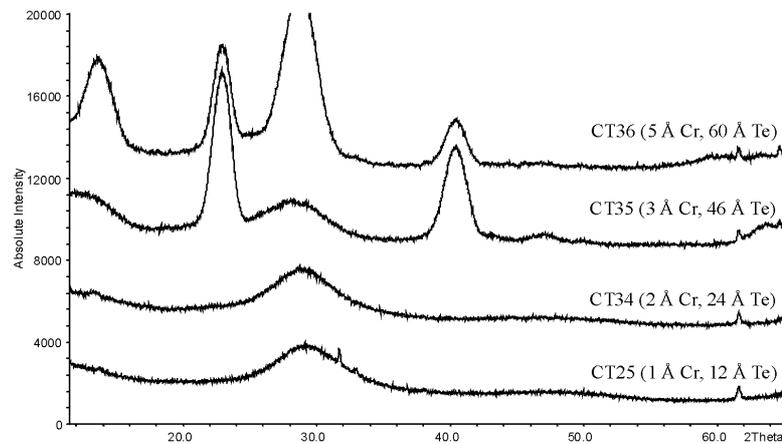


Abbildung 5.10: Diffraktogramme von Chrom - Tellur - Multischichten mit steigenden Schichtdicken. Die Kurven wurden mit einem Offset versehen.

5.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an as-deposited Chrom - Tellur - Filmen

Die Abscheidung von Chrom auf unterschiedlichen Substraten habe ich während meiner Diplomarbeit untersucht [102]. Die STM - Messungen haben das in der Literatur [164] beschriebene columnare Wachstum bestätigt. Das Wachstum tritt in Übereinstimmung mit den in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Struktur-Zonen-Modellen [120–124] (s. Abb. 2.8, 2.9 und 2.10) auf.

Erste Untersuchungsergebnisse von Tellurfilmen wurden bereits von Dr. Kim Lukoschus in seiner Dissertation vorgestellt [146]. Dabei stellte sich heraus, daß beim Abscheiden von Tellur auf einem Silizium-Substrat die Bildung von insel- und nadelförmige Strukturen beobachtet wird (s. Abb. 5.2a [146]). Die Ergebnisse entsprechen den Angaben in der Literatur [165–169], wonach das Tellur dem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodell folgt. Deutlich glattere Filme wurden durch Abscheidung auf eine dünne Chromschicht erhalten (s. Abb 5.2b).

Aus den Reflektometriemessungen der einzelnen Chrom- und Tellerschichten wurden die Aufdampfraten bestimmt. Dabei hat sich ergeben, daß die Abscheideraten nicht stabil sind. Eine Erklärung für dieses Problem ist der Flußmonitor des Elektronenstrahlverdampfers. Im Verlauf der Bedampfungen bekommt der Flußmonitor durch einen aufwachsenden Metallfilm Kontakt mit dem Gehäuse, wodurch ein Kriechstrom entsteht, welcher die Flußangaben verfälscht.

Die Schwankungen bei der Tellurabscheidung sind auf unterschiedliche Drücke im Rezipienten zurückzuführen. Im Verlauf einer Bedampfungsperiode sinkt der Druck während einer Bedampfung von 10^{-8} auf 10^{-9} mbar. Bei geringerem Druck wird bei konstanter Verdampfungstemperatur eine größere Menge Tellur verdampft.

Bei den Reflektometrie - Simulationen der Einzelschichten wurde deutlich, daß außer den deponierten Schichten auch noch zusätzliche Schichten berücksichtigt werden müssen um eine gute Anpassung zu erhalten. Einerseits befindet sich auf dem Siliziumsubstrat nach der in Kapitel 5.1 beschriebenen Behandlung immer eine Siliziumdioxidschicht, andererseits entsteht bei Kontakt mit Luft eine Chrom- oder Telluroxidschicht auf der Filmoberfläche. Eine zusätzliche Mischschicht zwischen den Einzelschichten stellt den Übergangsbereich der Schichten dar.

Die Dichten in den Anpassungen liegen bis auf wenige Ausnahmen unterhalb der Volumendichten [161, 162]. Geringere Dichten in den Schichten können auf Grund des Columnarwachstums erwartet werden. Im Gegensatz zu den Dichten wurden bei den Rauigkeiten Werte erhalten, welche physikalisch wenig Sinn machen. Für Zwischenschichten werden Rauigkeiten erhalten, die größer als die Schichtdicken sind.

Bei den Anpassungen der Reflektometrie - Messungen können die Ergebnisse für die Einzelschichten als gute Startwerte angesehen werden. Da die einzelnen Parameter stark korrelieren, sind gute Startwerte unabdingbar, damit die Simulationsparameter keine extremen Werte annehmen und somit eine Anpassung unmöglich machen. Allerdings konnten auch mit den Startwerten keine Anpassung von Filmen mit vielen dünnen Schichten durchgeführt werden.

Die Ergebnisse der AFM - Untersuchungen der Multischichten zeigen eine Zunahme der Rauigkeit bei steigender Anzahl von Schichten an. Die mittlere Rauigkeit stieg von 8,3 (Cr-Te) auf 11,7 Å ((Cr-Te)₃) an. Bei diesem Wert erreichte die Rauigkeit ein Plateau. Bei der (Cr-Te)₆ - Schichtfolge blieb die Rauigkeit mit 11,1 Å nahezu konstant. Ein Grund für dieses Verhalten könnte eine Verzahnung der Columnarstrukturen sein. Die Chromsäulen beginnen in den Lücken der entstandenen Tellursäulen zu wachsen und umgekehrt. Dadurch kommt es zu einer gleichbleibenden Rauigkeit.

Die in den TEM - Aufnahmen bestimmten Schichtdicken stimmen mit den Reflektometrie - Ergebnissen gut überein. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse von TEM - und Reflektometrie - Messungen der Probe CT13 findet sich in Tabelle 5.8. Das im TEM gefundene columnare Wachstum und die wellige Oberfläche bestätigen die Untersuchungsergebnisse des AFM.

Tabelle 5.8: Vergleich der Schichtdicken aus Reflektometrie - und TEM - Untersuchungen der Chrom - Tellur - Multischicht CT13

Doppel - schicht	Dicke /nm (Reflektometrie)	Dicke /nm (TEM)
6. Cr / Te	14,8	15,4
5. Cr / Te	15,6	15,3
4. Cr / Te	15,6	16,1
3. Cr / Te	15,6	16,3
2. Cr / Te	15,6	15,9
1. Cr / Te	15,6	15,8

Aus der guten Übereinstimmung der Ergebnisse, welche mit ortsauflösenden und integralen Methoden erhalten wurden, muß geschlossen werden, daß gleichmäßige Multischichten deponiert werden können.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur kritischen Schichtdicke im System Chrom - Tellur weisen darauf hin, daß unterhalb von 26 Å amorphe Schichten gebildet werden. Bei Schichtdicken größer als 49 Å entstehen kristalline Schichten auf dem Substrat. Die kritische Schichtdicke muß also in dem Bereich zwischen 26 und 49 Å liegen. Eine genauere Bestimmung war wegen der geringen Dicke der Chromschichten nicht möglich. Die mit EDX bestimmten Film - Zusammensetzungen lassen jedoch den Schluß zu, daß die Dicke der Chromschichten zwischen 2 und 5 Å liegt.

5.3 Temperaturaufgelöste ex-situ Röntgenuntersuchungen

Die bedampften Siliziumplättchen wurden in Röhrenöfen (Eigenbau der Institutswerkstatt) getempert. Die Plättchen wurden in ein Glasrohr überführt, welches anschließend mehrfach evakuiert und mit Argon gespült wurde. Die Öfen wurden mit Thermoelementen vom Typ K der Fa. Thermocoax überwacht und von Reglern der Fa. Eurotherm Typ 2416 gesteuert. In einer Argon-Atmosphäre wurde in 4h auf die Tempertemperatur geheizt, anschließend 24 h die Temperatur gehalten und innerhalb von 10 h auf 30°C gekühlt. Nach der Temperung wurden die Plättchen entnommen und Röntgenbeugungs- und Reflektometriemessungen mit dem D8 Diffraktometer durchgeführt. Die Meßparameter sind in Anhang C.6 aufgeführt. In den Diffraktogrammen werden Reflexe des Siliziumsubstrats beobachtet. Diese werden durch polychromatische Anteile der Röntgenstrahlung verur-

sacht. Die Intensitäten der Reflexe sind von der Ausrichtung des Substratplättchens im Diffraktometer abhängig. Auf die Ausrichtung wurde in den folgenden ex-situ Untersuchungen nicht geachtet.

5.3.1 Temperung der Cr - Te - Cr Multischicht CT22 (71 at% Te)

Bei dieser Probe handelt es sich um eine Schichtfolge mit 62 bzw. 84 Å Cr und 473 Å Te. Die Schichtdicken wurden aus der in Abbildung 5.11 gezeigten Reflektometrie - Kurve ermittelt (Anpassungsparameter s. Anhang C.7). Die Anpassung der Meßdaten ist nicht so gut gelungen, wie bei den vorher aufgeführten Beispielen. Die Anpassung der Schichtdicken und -dichten hat jedoch verlässliche Werte ergeben. Die Rauigkeiten der Zwischenschichten sind mit Werten von 0,5 - 1,4 Å bei Schichtdicken von 0,5 - 0,8 Å sehr hoch und reduzieren dadurch die Werte für die anderen Schichten (um 0,1 Å).

In Abbildung 5.12 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der as - deposited Probe gezeigt. Der Reflex bei $44,3^\circ 2\theta$ läßt sich elementarem Chrom zuordnen. Ein breiter Reflex bei $28,6^\circ 2\theta$ ist nicht zuzuordnen. Alle anderen Reflexe werden vom Substrat verursacht.

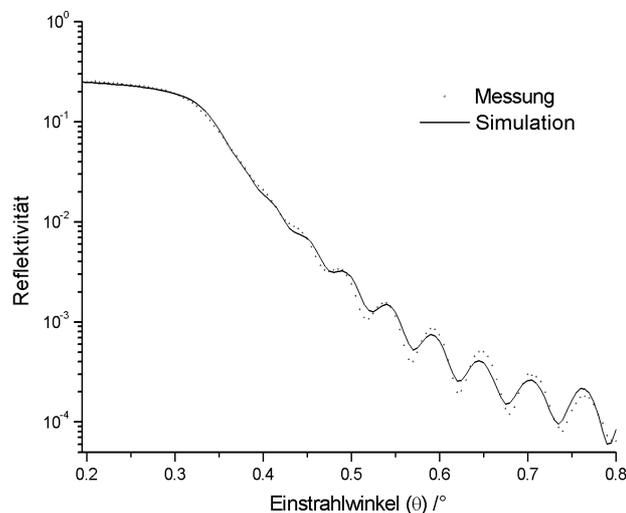


Abbildung 5.11: Reflektometrie - Kurve der Cr - Te - Cr Multischicht CT22 (71 at% Te), as - deposited

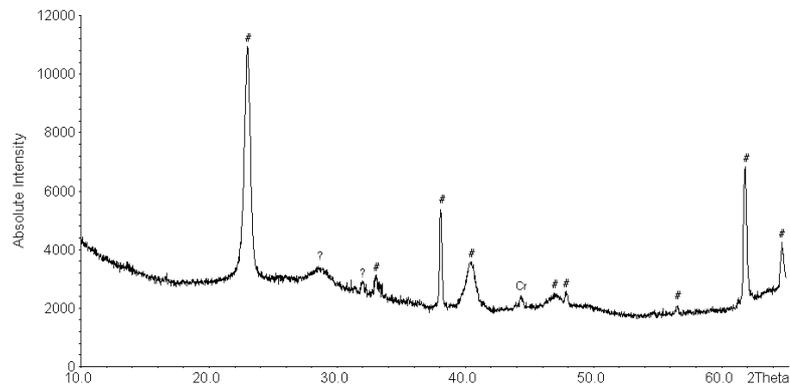


Abbildung 5.12: Diffraktogramm der Cr - Te - Cr Multischicht CT22 (71 at% Te), as - deposited (#: Substrat: ?: konnte nicht zugeordnet werden)

5.3.1.1 Temperatur aufgelöste Röntgenbeugungsmessungen (CT22, 71 at% Te)

Die erste Temperung der Probe wurde bei 150 °C durchgeführt. Die Temperatur wurde bei den folgenden Untersuchungen um jeweils 50 °C auf 450 °C erhöht. Nach dem Abkühlen der Probe wurden wiederum Beugungs- und Reflektometriemessungen durchgeführt.

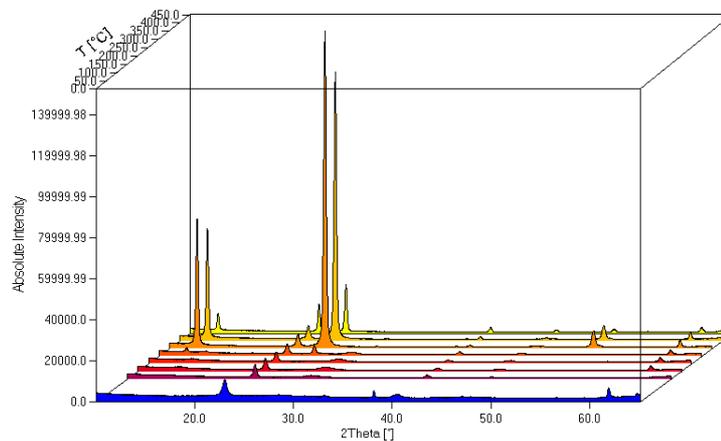
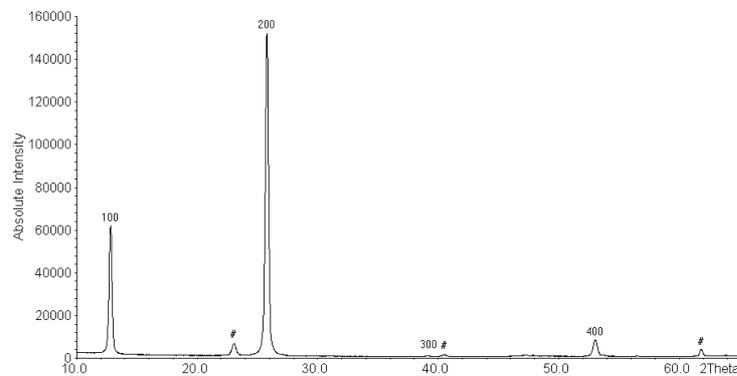
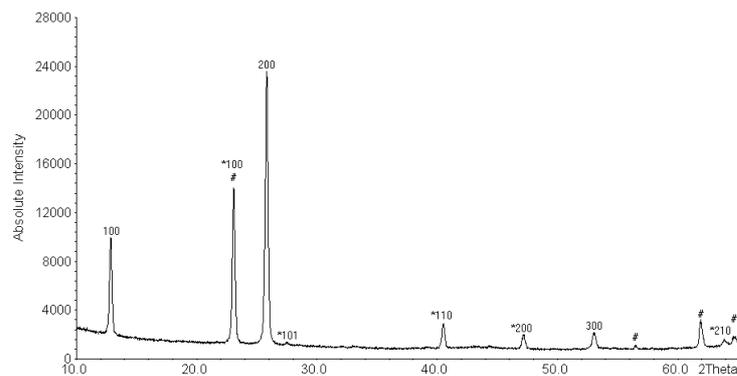


Abbildung 5.13: Röntgendiffraktogramme der Probe CT22 (71 at% Te) nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 5.13 sind die Diffraktogramme der Probe CT22 (71 at% Te) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei 300 °C beginnt die Bildung von kristallinem CrTe₃. In den Diffraktogrammen (s. Abb. 5.14a) sind nur die (h00) - Reflexe bei 12,8° (100), 25,7° (200), 38,9° (300) und 52,9° 2θ (400) zu erkennen, d. h. CrTe₃ kristallisiert hoch orientiert. Die Intensität der Reflexe durchläuft bei 350 °C ein Maximum und nimmt anschließend ab. In dem Diffraktogramm nach der Temperung bei 450 °C sind zusätzlich zu den Reflexen von CrTe₃ Reflexe von elementarem Tellur aufgetreten, welche sich bei 2θ - Werten von 23,0° (100) und 47,0° (200) befinden (s. Abb. 5.14b).



(a) nach der Temperung bei 350 °C



(b) nach der Temperung bei 450 °C

Abbildung 5.14: Diffraktogramme der Probe CT22 (71 at% Te) nach der Temperung bei 350 (a) und 450 °C (b) (#: Substrat; indizierte Reflexe ohne Stern: CrTe₃, mit Stern: Tellur)

5.3.1.2 Temperatur aufgelöste Reflektometriemessungen (CT22, 71 at% Te)

Die Reflektometriemessungen erfolgten nach dem Tempern. Die Parameter der Messungen und Anpassungen sind in Anhang C.6 und C.7 angegeben. Abbildung 5.15 zeigt die Reflektivitätskurven für die verschiedenen Temperaturen für die verschiedenen Temperaturen. Zwischen den ersten vier Messungen sind erhebliche Unterschiede zu erkennen und nach der Temperung bei 450 °C sind die Oszillationen fast vollständig verschwunden.

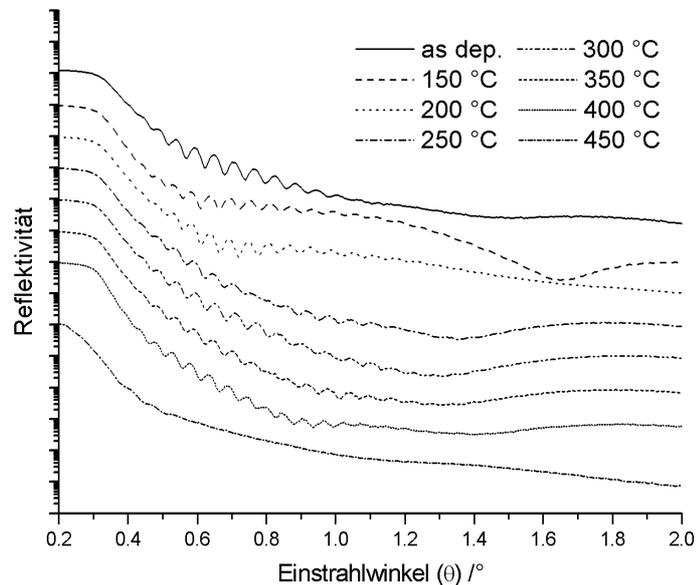
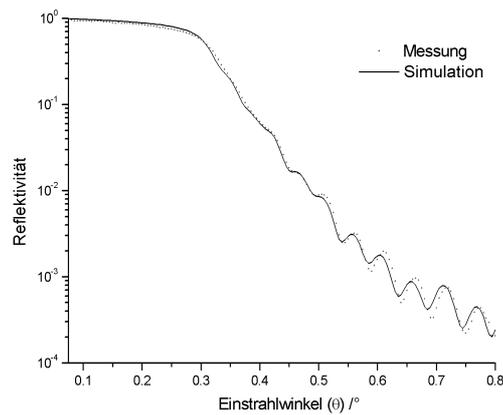


Abbildung 5.15: Reflektometrie - Kurven nach Temperung der Probe CT22 (71 at% Te) bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven wurden mit einem Offset versehen

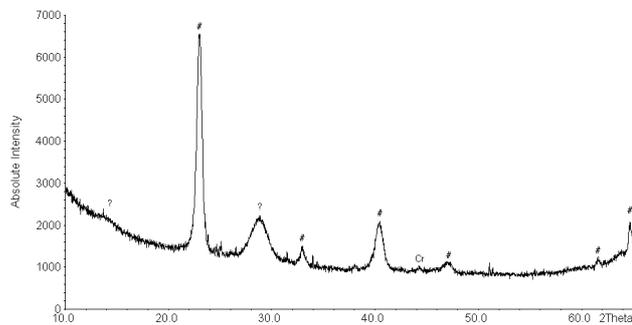
5.3.2 Temperung der Cr - (Te - Cr)₂ Multischicht CT23 (73 at% Te)

Bei dieser Probe handelt es sich um eine Multischicht mit 30 Å Cr, 290 bzw. 360 Å Te und einer 80 Å Cr - Deckschicht. Die Schichtdicken wurden aus der in Abbildung 5.16a gezeigten Reflektometrie - Messung ermittelt (Anpassungsparameter s. Anhang C.7).

Im Diffraktogramm der as-deposited Probe sind neben den Substratreflexen ein Reflex bei $44,3^\circ$ 2θ (Chrom) und zwei breite Reflexe bei $14,2^\circ$ und $28,6^\circ$ 2θ zu erkennen (s. Abb. 5.16b).



(a) Reflektometrie - Kurve



(b) Diffraktogramm

Abbildung 5.16: Reflektometrie - Kurve (a) und Diffraktogramm (b) der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_2$ - Multischicht CT23 (73 at% Te), as - deposited (#: Substrat; ?: konnte nicht zugeordnet werden)

5.3.2.1 Temperaturaufgelöste Reflektometriemessungen (CT23, 73 at% Te)

Nach jeder Temperung wurde eine Reflektometriemessung vorgenommen (s. Abb 5.17). Die Parameter der Messungen und Anpassungen sind in Anhang

C.6 und C.7 angegeben. Bei den Messungen fällt eine Änderung des Reflektivitätsverlaufs zwischen 200 und 250 °C auf. Nach der Temperung bei 450 °C ist nur ein Abfall der Reflektivität zu beobachten. Die Schichtdicke von Tellur schwankt zwischen 25 und 42 nm, wobei in den Anpassungen die Schichtdicken für die obere und untere Tellurschicht stark variieren.

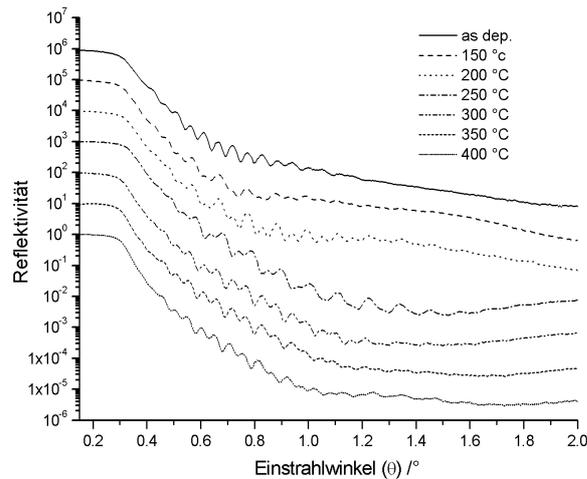
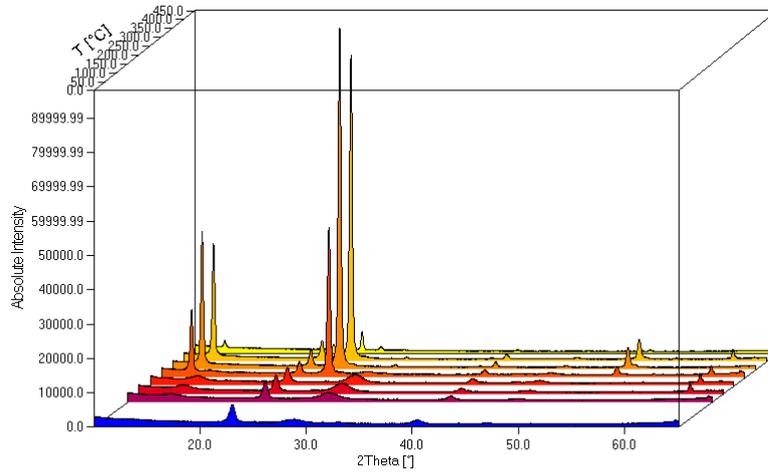


Abbildung 5.17: Temperaturaufgelöste Reflektometrie - Kurven (CT23, 73 at% Te). Die Kurven wurden mit einem Offset versehen.

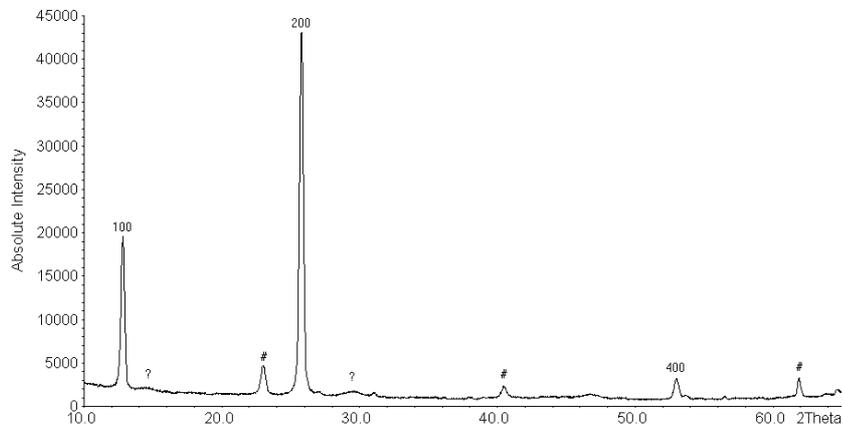
5.3.2.2 Temperaturaufgelöste Röntgenbeugungsuntersuchungen (CT23, 73 at% Te)

Die erste Tempertemperatur der Probe CT23 lag bei 150 °C. Bei den folgenden Temperungen wurde die Temperatur um jeweils 50 °C bis auf 450 °C erhöht. Nach dem jeweiligen Abkühlen der Probe wurden Röntgenbeugungs- und Reflektometriemessungen durchgeführt.

Die Diffraktogramme sind in Abbildung 5.18a gezeigt. Die Intensität der beiden breiten Reflexe ($14,2^\circ$ u. $28,6^\circ 2\theta$) nimmt mit der Temperatur zu. Das Maximum wird bei 250 °C erreicht. Danach sinkt die Intensität ab und bei 350 °C sind diese Reflexe verschwunden. Ab 300 °C ist die Bildung von hochorientiertem (h00) CrTe_3 zu beobachten (s. Abb. 5.18b). Die Intensität der CrTe_3 - Reflexe erreicht bei 350 °C ein Maximum und nimmt bis 450 °C wieder ab. Bei 450 °C ist ein Reflex bei $27,6^\circ 2\theta$ zu erkennen, welcher dem (101) - Reflex von elementarem Tellur zugeordnet werden kann [163].



(a) Übersicht

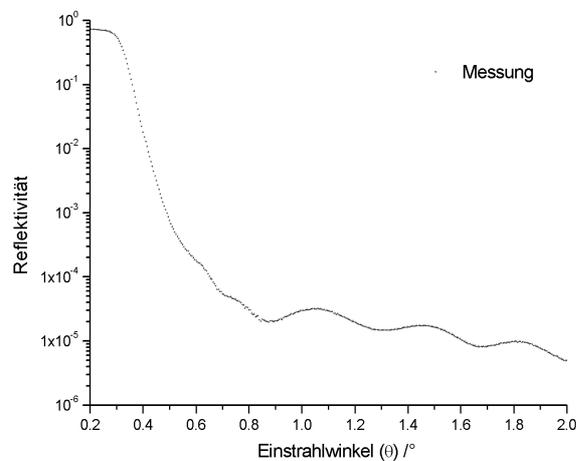


(b) Diffraktogramm nach der Temperung bei 300 °C

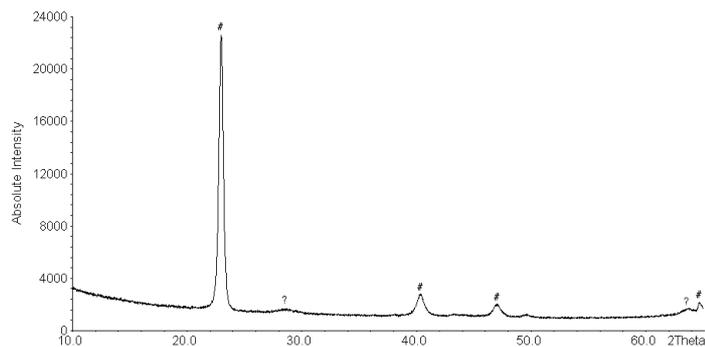
Abbildung 5.18: Temperatur aufgelöste Röntgenbeugungsdiagramme von Probe CT23 (73 at% Te) (#: Substrat; ? konnte nicht zugeordnet werden; indizierte Reflexe: CrTe_3)

5.3.3 Temperung der Cr - Te - Cr Multischicht CT24 (79 at% Te)

Bei dieser Probe handelt es sich um eine Schichtfolge mit ca. 150 Å Cr und 2800 Å Te. Die Schichtdicken wurden aus der in Abbildung 5.19a gezeigten Reflektometrie - Messung ermittelt, eine exakte Anpassung der Rauigkeiten war nicht möglich.



(a) Reflektometrie - Kurve



(b) Diffraktogramm

Abbildung 5.19: Reflektometrie - Kurve (a) und Diffraktogramm (b) der Cr - Te - Cr Multischicht CT24 (79 at% Te), as - deposited (#: Substrat; ?: konnte nicht identifiziert werden)

In dem Diffraktogramm der as-deposited Probe werden, außer den Substratreflexen, zwei intensitätsschwache, breite Reflexe bei $28,6^\circ$ und $63,7^\circ 2\theta$ beobachtet, die nicht identifiziert werden konnten (s. Abb. 5.19b).

Im ersten Schritt wurde die Probe bei 150°C getempert, danach wurde die Temperatur in 50°C Schritten bis auf 450°C erhöht. Nach dem jeweiligen Abkühlen der Probe wurden Beugungs- und Reflektometriemessungen durchgeführt.

In Abbildung 5.20 sind die Diffraktogramme der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Intensitäten der Reflexe bei $28,6^\circ$ und $63,7^\circ 2\theta$ nehmen bis 250°C zu und verschwinden bei Temperaturen oberhalb 300°C . Bei 300°C ist kristallines CrTe_3 gebildet worden. Zusätzlich zu den (h00) - Reflexen ($12,7^\circ$, $25,7^\circ$ und $53,0^\circ 2\theta$) sind weitere Reflexe von CrTe_3 zu erkennen (s. Abb. 5.21). Dabei handelt es sich um Reflexe, die in einer polykristallinen Probe mit statistischer Kristallitverteilung eine hohe Intensität aufweisen ((210) / (130) bei $27,1^\circ 2\theta$ (Int: 12 / 21 %), (023) bei $31,0^\circ 2\theta$ (Int: 100 %), (240) bei $41,5^\circ 2\theta$ (Int: 20 %)). Die Intensität der Reflexe von CrTe_3 nimmt bis 400°C ab und bei 450°C sind nur noch die Substratreflexe zu erkennen.

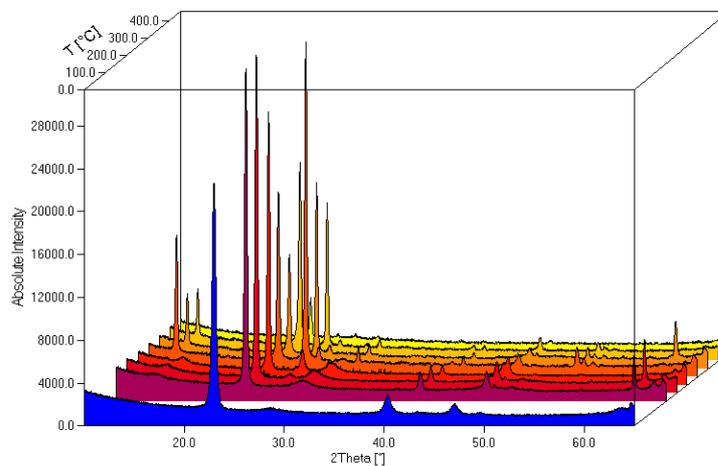


Abbildung 5.20: Temperatur aufgelöste Beugungsdiagramme für den Multi-film CT24 (79 at% Te)

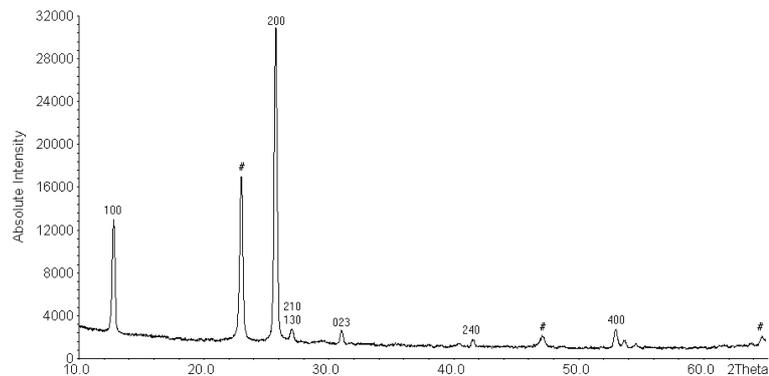


Abbildung 5.21: Diffraktogramm des Multifilms CT24 (79 at% Te) nach der Temperung bei 300 °C (#: Substrat; indizierte Reflexe: CrTe₃)

5.3.4 Temperung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT25 (86 at% Te)

Die Reflektometrie - Messung konnte auf Grund der hohen Anzahl sehr dünner Schichten nicht angepasst werden (s. Abb. 5.22). Aus dem Überstrukturreflex bei 3,45° θ konnte eine Chrom - Tellur - Doppelschichtdicke von ca. 13 Å ermittelt werden.

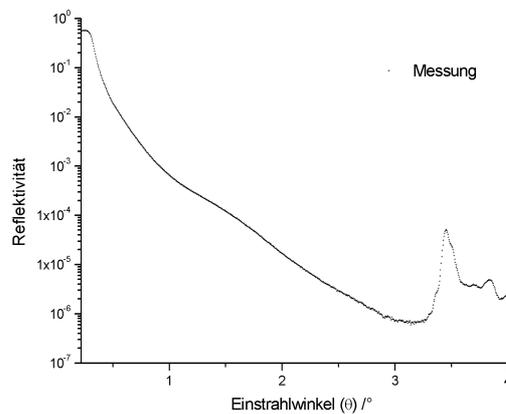


Abbildung 5.22: Reflektometrie - Kurve der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT25 (86 at% Te), as - deposited

Die Röntgenbeugungsuntersuchung der as-deposited Probe zeigt zwei Reflexe vom Siliziumsubstrat bei $33,0^\circ$ ($400 \frac{\lambda}{2}$) und $61,6^\circ$ 2θ ($400 K_\beta$), einen breiten, konturlosen „halo“ bei $29,2^\circ$ 2θ sowie einen weiteren breiten „Berg“ bei ca. 49° 2θ (s. Abb. 5.23). Der Reflex bei $31,7^\circ$ kann nicht zugeordnet werden.

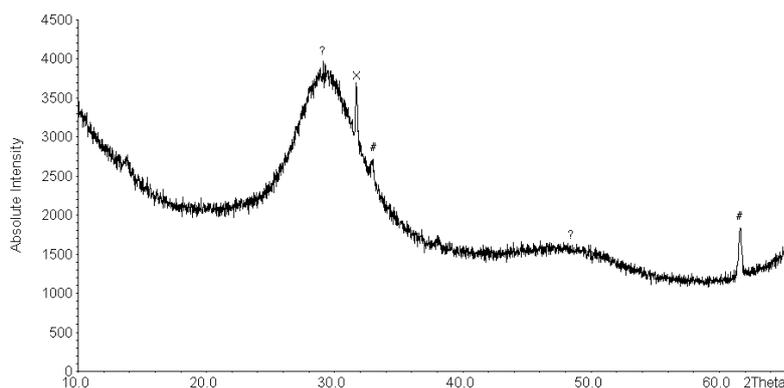
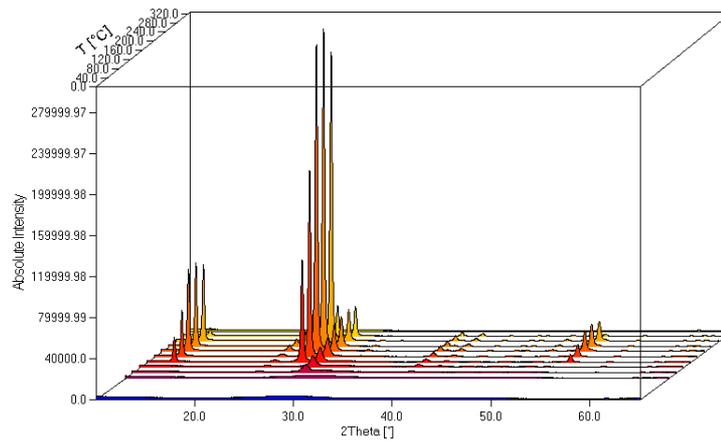


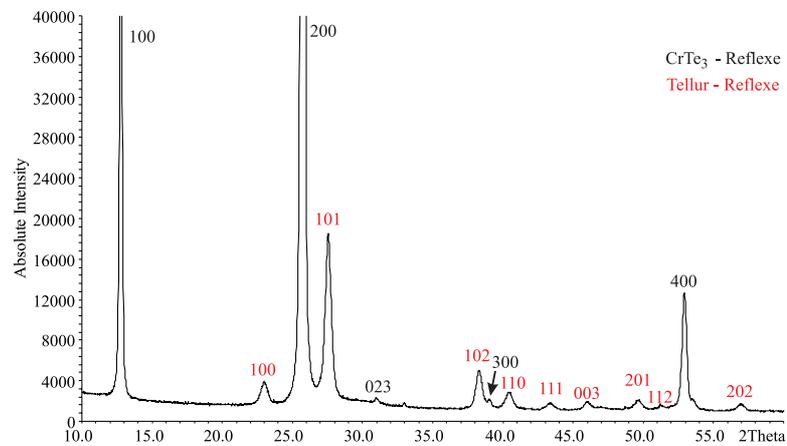
Abbildung 5.23: Diffraktogramm der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT25 (86 at% Te), as - deposited (#: Substrat; ?, X: konnte nicht zugeordnet werden)

Die erste Temperung der Probe CT25 wurde bei 100°C durchgeführt. Bei den folgenden Temperungen wurde die Temperatur um jeweils 25°C bis auf 325°C gesteigert. Nach dem jeweiligen Abkühlen der Probe wurden Beugungs- und Reflektometriemessungen durchgeführt.

In Abbildung 5.24a sind die Diffraktogramme der Probe CT25 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Ab 125°C beginnt die Kristallisation von Tellur und setzt sich bis 300°C fort. Die mittlere Tellur - Kristallitgröße steigt während der Temperung von ca. 100 auf 250 \AA kontinuierlich an (s. Abb. 5.25a). Ab 175°C wird die Bildung von kristallinem, hochorientiertem (h00) CrTe_3 beobachtet (s. Abb. 5.24b). Nach der Kristallisation findet keine Änderung der CrTe_3 - Kristallitgröße mit zunehmender Temperatur statt (s. Abb. 5.25b). Die Berechnung erfolgte mit der Scherrer - Formel $L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ [151]. Dabei ist L die mittlere Kristallitgröße, K ein Formfaktor ($\approx 0,9$), λ die Wellenlänge, β die Halbwertsbreite des Reflexes und θ die Reflexlage. Die Intensität der CrTe_3 - Reflexe sinkt ab 275°C und gleichzeitig bildet sich bei $46,2^\circ$ 2θ der Cr_2Te_3 (300) - Reflex. Nach der Temperung bei 325°C ist anstatt der scharfen Reflexe nur ein „halo“ mit wenig intensiven Reflexen zu erkennen. Die Reflexe liegen an den Positionen der intensivsten CrTe_3 - und Tellur - Reflexe.

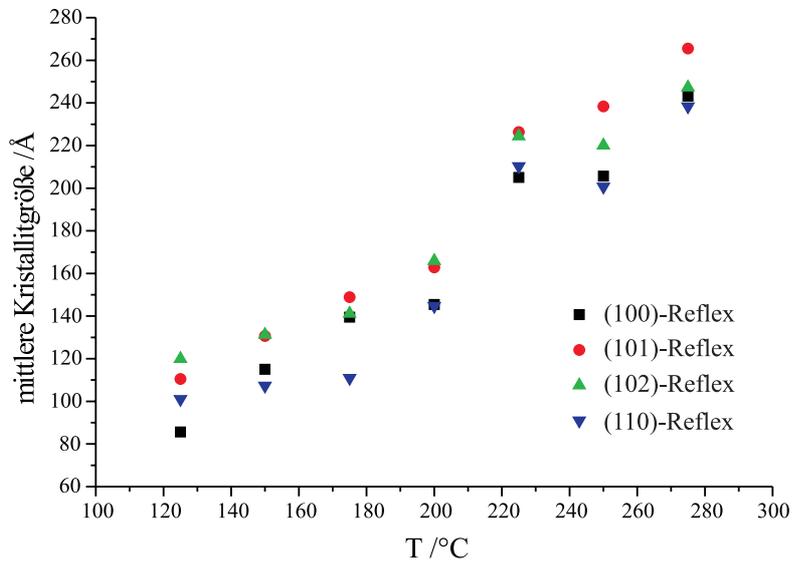


(a) Übersicht



(b) Diffraktogramm nach der Temperung bei 200 °C. Die intensivsten Reflexe wurden abgeschnitten

Abbildung 5.24: Temperatur aufgelöste Beugungsdiagramme für den Multi-film CT25 (86 at% Te)



(a) Tellur

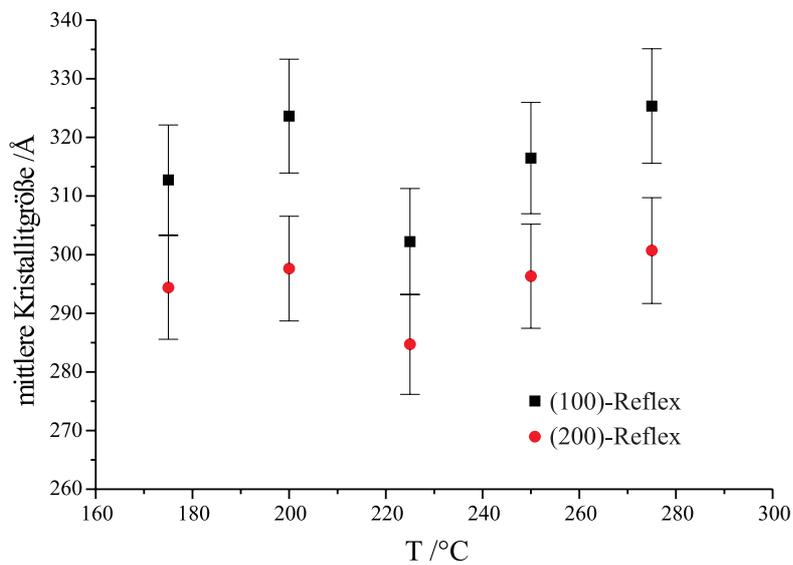
(b) CrTe₃

Abbildung 5.25: Mittlere Kristallitgrößen vs. Tempertemperatur für ausgewählte Reflexe von Tellur (a) und CrTe₃ (b) (CT25, 86 at% Te). Die Werte wurden nicht mit der Maschinenfunktion korrigiert.

5.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der temperaturlösten ex-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen

Bei allen durchgeführten Temperungen bildete sich monoklines CrTe_3 . Die untersuchten Filme hatten einen Zusammensetzungsbereich von 71 - 86 at% Te (Fehler: ± 4 at% Te). CrTe_3 liegt mit einer Zusammensetzung von 75 at% Te in diesem Bereich. Die Bildungstemperatur von 175 °C (CT25, 86 at% Te) bzw. 300 °C (CT22 - CT24, 71 - 79 at% Te) liegt erheblich unterhalb 480 °C, der Bildungstemperatur in der klassischen Festkörpersynthese [84]. Die CrTe_3 - Schichten (Stapelrichtung: a-Achse) wachsen parallel zur Substratoberfläche, so daß in den meisten Diffraktogrammen nur die (h00) - Reflexe beobachtet werden konnten (s. Abb. 5.26). Nur bei der Probe CT24 (79 at% Te) mit relativ dicken Schichten sind zusätzliche Reflexe von CrTe_3 mit einer anderen Orientierung zu erkennen. Der breite Reflex bei $28,6^\circ 2\theta$, der bei den Proben CT22 - CT24 (71 - 79 at% Te) auftritt und bei der Bildung von CrTe_3 abgebaut wird, ist offensichtlich ein „Vorprodukt“. Dazu gehört vermutlich auch der kleine, breite Reflex bei $14,2^\circ 2\theta$, welcher bei dem Film CT23 (73 at% Te) beobachtet wird. Bei der Probe CT25 (86 at% Te) deutet der breite, konturlose „halo“ bei $29,2^\circ 2\theta$ auf ein amorphes „Vorprodukt“ hin. Bei dieser Probe ist dann die kritische Schichtdicke unterschritten worden.

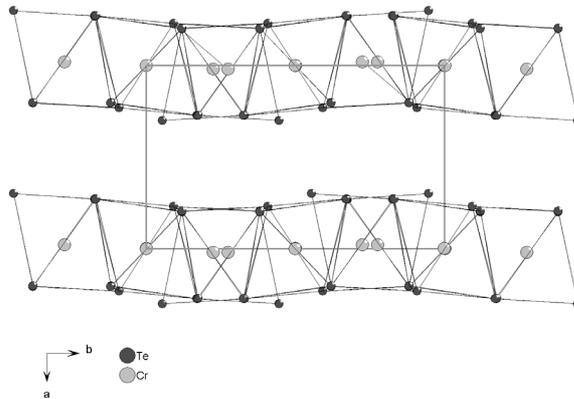


Abbildung 5.26: Blick auf die CrTe_3 - Struktur entlang der c-Achse

Für die Proben CT22 - CT24 wird ein Abbau von CrTe_3 bei $T \geq 350$ °C gefunden, bei der Probe CT24 (79 at% Te) sind bei 450 °C nur noch Si - Substratreflexe zu erkennen. Auch bei CT25 (86 at% Te) setzt ein Abbau von CrTe_3 ein. Dieser beginnt bei 275 °C und es wird trigonales Cr_2Te_3 gebildet. Die Volumensynthese dieser Verbindung erfolgt bei 1000 °C [85, 100].

Bei den Filmen mit einem Tellurgehalt kleiner 75 at% Te (CT22: 71 at% Te; CT23: 73 at% Te) traten bei as - deposited Messungen Reflexe von Chrom auf, nach der Temperung bei 450 °C wurden die Reflexe von kristallinem Tellur beobachtet.

Bei der Probe CT25 (86 at% Te) wachsen die Tellur - Kristallite bis 300 °C (s. Abb. 5.25a). Bei dieser Probe war ein deutlicher Tellurüberschuß (86 at% Te) gewählt worden. Zu Beginn der Temperung wachsen die Tellur - Kristallite, ab 175 °C wird die Bildung von texturiertem CrTe₃ beobachtet. Bei weiterer Temperaturbehandlung nimmt die Kristallitgröße von Tellur zu, während für CrTe₃ bereits bei 175 °C die maximale Kristallgröße erreicht ist (s. Abb. 5.25b).

Bei 450 °C (CT24, 79 at% Te) und 325 °C (CT25, 86 at% Te) werden in den Diffraktogrammen nur noch Substratreflexe gefunden. Dies kann nicht auf das Ablösen des Films auf Grund von Spannungen nach der Temperung bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein. In den SEM - Aufnahmen der Filme ist aber eine Veränderung der Oberfläche im Vergleich zu den Ausgangsfilmen zu erkennen (s. Abb. 5.27). Statt einer glatten Fläche sind bei der getemperten Probe in der SEM - Aufnahme hellere Bereiche zu erkennen.

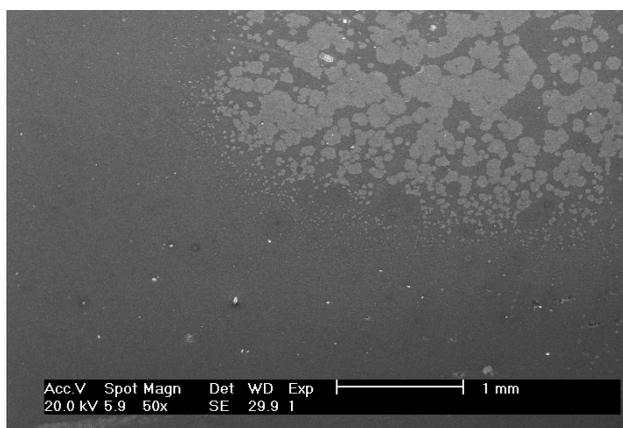


Abbildung 5.27: SEM - Abbildung der Probe CT25 nach der Temperung bei 325 °C

Bei der Auswertung der Reflektometrie - Messungen konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Die Messungen der Proben CT24 und CT25 ließen sich nicht anpassen. Bei den anderen beiden Messungen konnte eine Anpassung der as - deposited Proben erfolgreich durchgeführt werden. Die Auswertungen nach dem Tempern ergaben keine befriedigenden Ergebnisse.

5.4 Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugung

Die temperaturaufgelösten in-situ Beugungsuntersuchungen wurden mit der Reflektometrie Hochtemperaturkammer (HTK) am D8 Diffraktometer durchgeführt, Tantal - Umgebungsheizung, Druck $< 10^{-5}$ mbar. Ein spezieller Reflektometrieprobenträger soll störende Fluoreszenzstrahlung vermeiden. Die Kammer ist mit einer Mikrometerschneidblende ausgestattet und ist sowohl in der Höhe als auch in der Neigung verstellbar.

5.4.1 Temperung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT45

In der Reflektometriekurve können keine Oszillationen oder Überstrukturreflexe beobachtet werden (s. Abb. 5.28). Das Diffraktogramm der as - deposited Probe wird von drei breiten, konturlosen „halo's“ dominiert (s. Abb. 5.29). Die Maxima dieser Halo's liegen bei etwa 13° , 28° und $50^\circ 2\theta$. In diesem Bereich sind die intensivsten (h00) - Reflexe von CrTe₃ ($12,7^\circ$, $25,7^\circ$ und $52,7^\circ 2\theta$) zu erwarten. Bei $33,0^\circ$ und $61,7^\circ 2\theta$ sind Reflexe vom Siliziumsubstrat zu erkennen.

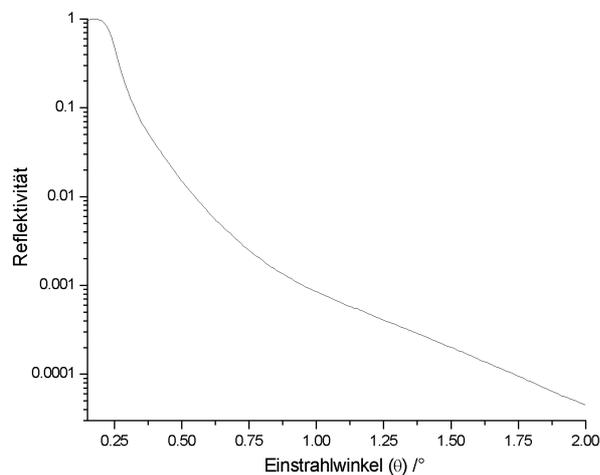


Abbildung 5.28: Reflektometrie - Kurve der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT45 (81 at% Te), as - deposited

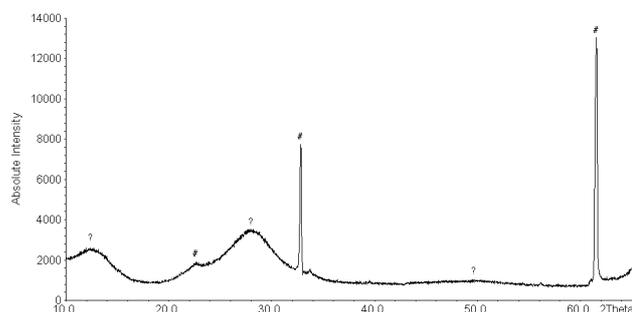


Abbildung 5.29: Diffraktogramm der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT45 (81 at% Te), as - deposited (#: Substrat; ?: konnten nicht zugeordnet werden)

Die Untersuchung der Probe CT45 (81 at% Te) mußte auf Grund eines Defekts des HTK - Controllers in zwei Abschnitten vorgenommen werden: 1. 20 °C, 100 °C und 125 °C; 2. 130 - 500 °C.

Nach Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur wurde ca. 6 Stunden getempert und dabei der Bereich zwischen 10° und 65° 2θ gemessen. Nach der Temperung wurden zwei Kurzmessungen (10° - 15° und 22° - 36° 2θ) durchgeführt. In Tabelle 5.9 sind die Temperaturschritte und Heizraten angegeben. Die Meßparameter sind in Anhang C.6 aufgeführt. Bei 325 °C gab es ein Problem mit der „Cold Junction“, so daß das Meßprogramm gestoppt wurde und ein neues Programm gestartet werden mußte. Nach der letzten Temperung (500 °C) wurde durch einen Defekt nicht abgekühlt, sondern die Temperatur von 500 °C gehalten und ein Diffraktogramm aufgenommen. Nach den Messungen wurde mit maximaler Geschwindigkeit abgekühlt.

Tabelle 5.9: Schrittweiten und Heizraten der in-situ Röntgenuntersuchung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT45

Bereich /°C	Schrittweite /°C	Heizrate /Ks ⁻¹
130 - 150	5	0,05
150 - 180	10	0,05
180 - 200	20	0,05
200 - 400	25	0,05
400 - 500	50	0,05
30	-	-0,01

Ein Überblick der temperaturlösten Diagramme der Kurzmessungen ist in Abb. 5.30 dargestellt. In dem gesamten Temperaturbereich waren Reflexe vom Siliziumsubstrat zu erkennen. Diese Reflexen wiesen geringfügige Unterschiede in den Intensitäten auf und bei den ersten Messungen weichen die Reflexlagen etwas ab, da die Probenhöhe nicht korrekt justiert war.

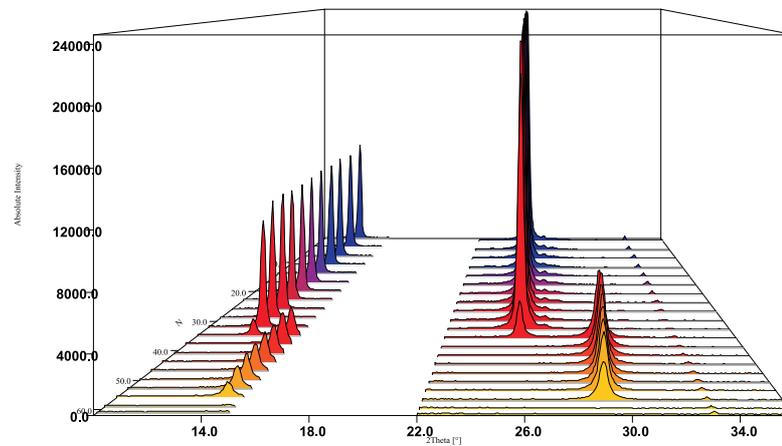
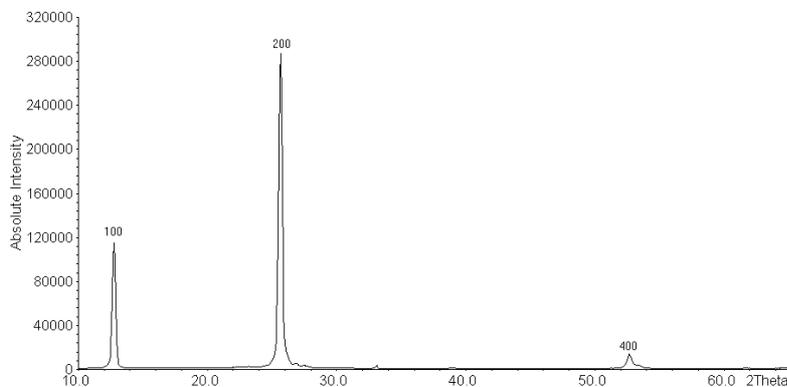


Abbildung 5.30: Temperaturufgelöste in-situ Beugungsdiagramme von CT45 (81 at% Te). Die Temperatur steigt von hinten nach vorne an.

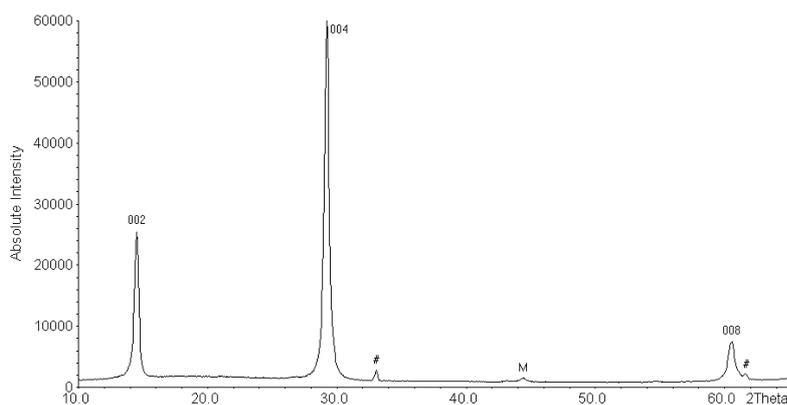
Bei 100 °C konnten die Reflexe von kristallinem CrTe_3 und Te detektiert werden. Während der Temperung bei 125 °C nahm die Intensität der Reflexe von CrTe_3 zu und die der Reflexe von Tellur ab. Bei Temperaturen zwischen 130 und 250 °C konnten hauptsächlich (h00) Reflexe von CrTe_3 identifiziert werden (s. Abb. 5.31a). Ab 250 °C setzt die Bildung von (001) texturisiertem Cr_2Te_3 ein. Die Kristallisation von Cr_2Te_3 wurde auch bei der ex-situ Temperung von CT25 bei 275 °C beobachtet. Bei 275 °C liegen CrTe_3 und Cr_2Te_3 nebeneinander vor und oberhalb 300 °C ist CrTe_3 nicht mehr zu identifizieren (s. Abb. 5.31b). Zusätzlich erscheint bei 275 °C ein kleiner Reflex bei $44,8^\circ 2\theta$. Dieser Reflex und der bei 450 °C entstehende Reflex bei $42,9^\circ 2\theta$ wurden durch Streuung am Material des Probenstisches der HTK verursacht. Nach längerem Tempern bei 500 °C (12 h, s. o.) verschwanden die Reflexe von Cr_2Te_3 und es sind nur noch die Reflexe vom Material des Probenstisches vorhanden. Eine optische Betrachtung zeigte einen goldfarbenen und intakt aussehenden Film, der keinerlei Ablösungserscheinungen aufweist. Im SEM ist eine Strukturierung des Films zu erkennen (s. Abb. 5.32a) und im C-AFM wird eine rauhe, grob strukturierte Oberfläche beobachtet (s. Abb. 5.32b). Die Durchschnittsrauhigkeit dieser Messung lag bei 108 Å und es wurde eine peak-to-valley - Rauigkeit von 651 Å gefunden. Eine im Anschluß an die Temperung durchgeführte EDX-Analyse ergibt einen Chromanteil von 97(3) at%.

Eine Auftragung der normierten Intensitäten vom (200) Reflex von CrTe_3 und (004) - Reflex von Cr_2Te_3 gegen die Temperatur stellt den Zusammenhang der Zersetzung von CrTe_3 und der Bildung von Cr_2Te_3 dar (s. Abb. 5.33a). Die Intensität des (200) - Reflexes von CrTe_3 nimmt bis ca. 200 °C

moderat ab, im Beugungsdiagramm sind noch keine Reflexe von Cr_2Te_3 zu erkennen. Oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Intensität des (200) - Reflexes deutlich ab, der (004) - Reflex von Cr_2Te_3 tritt bei dieser Temperatur auf. Bei $T > 250\text{ }^\circ\text{C}$ wird CrTe_3 zugunsten der Bildung von Cr_2Te_3 zersetzt, bei $T \geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ sind die Reflexe von CrTe_3 im Untergrund des Beugungsdiagramms verschwunden. Nach der Bildung von Cr_2Te_3 ändert sich die mittlere Größe der Kristallite bis $225\text{ }^\circ\text{C}$ nicht. Bei $T > 225\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen die ersten Kristallite von Cr_2Te_3 und die Größe der Kristallite von CrTe_3 nimmt ab. Die maximale Kristallitgröße von Cr_2Te_3 ist bei etwa $350\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht und ändert sich bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ kaum (s. Abb. 5.33b).

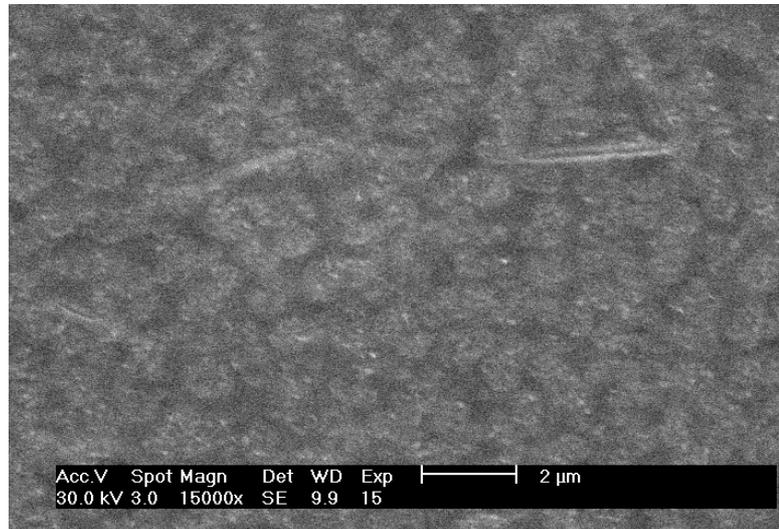


(a) $180\text{ }^\circ\text{C}$ (indizierte Reflexe: CrTe_3)

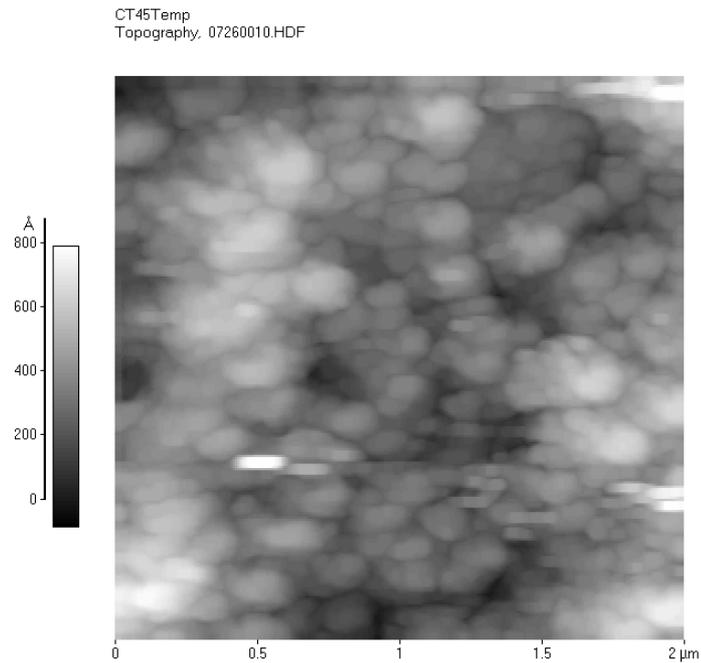


(b) $350\text{ }^\circ\text{C}$ (indizierte Reflexe: Cr_2Te_3)

Abbildung 5.31: Diffraktogramme von CT45, Temperung bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ (a) und $350\text{ }^\circ\text{C}$ (b) (#: Substrat; M: HTK)

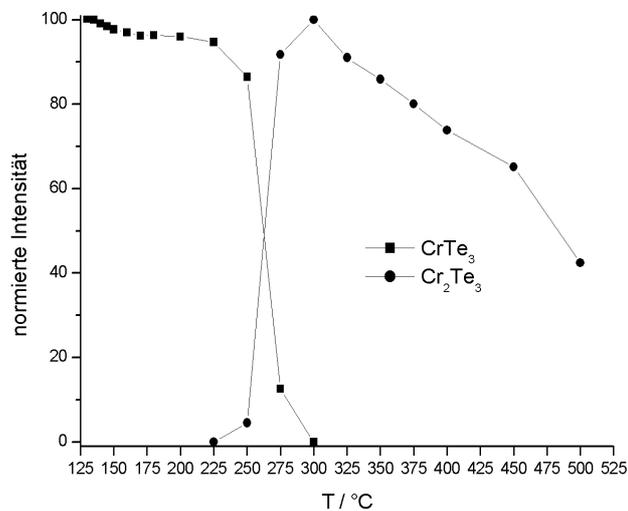


(a) SEM - Bild

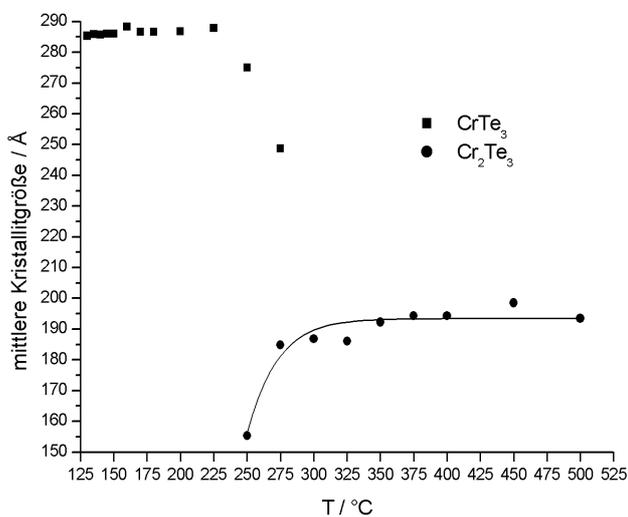


(b) C-AFM

Abbildung 5.32: SEM - und C-AFM - Abbildungen der Probe CT45 nach der Temperung



(a) Normierte Intensitäten vs. Temperatur. Die Hilfslinien zwischen den Punkten sind nur zur Verdeutlichung eingezeichnet.

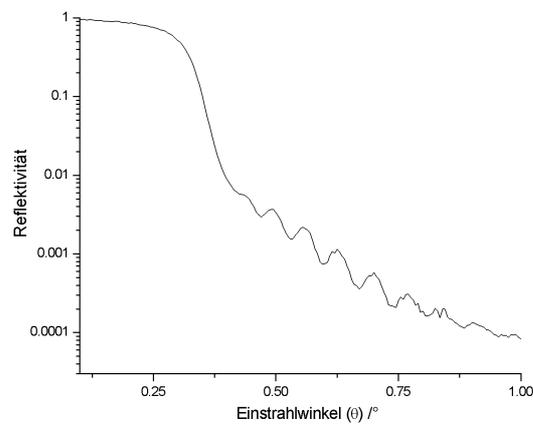


(b) Mittlere Kristallitgrößen vs. Temperatur. Die Werte wurden nicht mit der Maschinenfunktion korrigiert. Die Hilfslinie ist nur zur Verdeutlichung eingezeichnet.

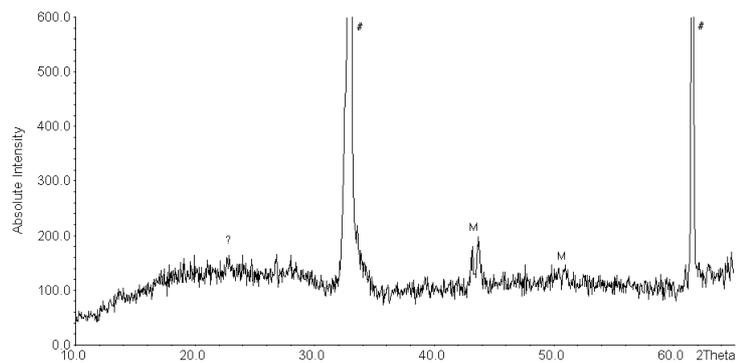
Abbildung 5.33: Auftragung der normierten Intensitäten (a) und mittleren Kristallitgrößen (b) vom (200) - Reflex von CrTe₃ und (004) - Reflex von Cr₂Te₃ vs. Temperatur (CT45)

5.4.2 Temperung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT52 (60 at% Te)

Bei der Probe CT52 handelt es sich um eine ca. 500 Å dicke Multischicht. Die Schichtdicke wurde aus den Maxima der Oszillationen der Reflektometrie - Messung ermittelt (s. Abb. 5.34a). Es konnte allerdings keine Anpassung der einzelnen Chrom- und Tellerschichten durchgeführt werden.



(a) Reflektometrie - Kurve



(b) Diffraktogramm

Abbildung 5.34: Reflektometrie - Kurve (a) und Diffraktogramm (b) der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT52 (60 at% Te), as - deposited (#: Substrat; M: HTK; ?: konnte nicht zugeordnet werden)

Im Diffraktogramm in Abbildung 5.34b sind zwei Substratreflexe bei $33,0^\circ$ und $61,6^\circ 2\theta$ zu erkennen. Außerdem werden bei $43,1^\circ$, $43,7^\circ$, $50,4^\circ$ und $50,9^\circ 2\theta$ intensitätsschwache Reflexe beobachtet. Diese werden durch das Material des Probenstisches der HTK verursacht. Zusätzlich ist ein nur schwach ausgeprägter „halo“ bei ca. $22,9^\circ 2\theta$ vorhanden.

Die Temperung wurde von 50 bis 400°C in 10°C Schritten durchgeführt. Von 400 bis 500°C wurde in 20°C Schritten gearbeitet. Die Meßzeit wurde auf ca. 30 Minuten verkürzt und es wurden mehrere Messungen bei einer Temperatur durchgeführt, um das zeitabhängige Wachstum beobachten zu können. Die Meßparameter sind in Anhang C.6 aufgeführt.

Auf Grund der geringen Substanzmenge ist das Signal / Rausch - Verhältnis bei den Diffraktogrammen der Probe CT52 sehr schlecht. Im Verlauf der Temperung bildet sich hochorientiertes Cr_2Te_3 (s. Abb. 5.35). Die Bildung verläuft langsam zwischen 100 und 150°C . Nur die Reflexe der (001) - Serie treten auf. Durch einen Probenhöhenfehler sind sie um ca. $0,5^\circ 2\theta$ zu kleineren 2θ - Winkeln verschoben. Der (002) - Reflex liegt bei $14,2^\circ 2\theta$ ($14,681^\circ 2\theta$ [163]) und der (004) - Reflex bei $29,0^\circ 2\theta$ ($29,575^\circ 2\theta$ [163]). Die Reflexe von Cr_2Te_3 sind bis 500°C zu erkennen. Eine Bildung anderer kristalliner Produkte oder Intermediate ist nicht zu beobachten.

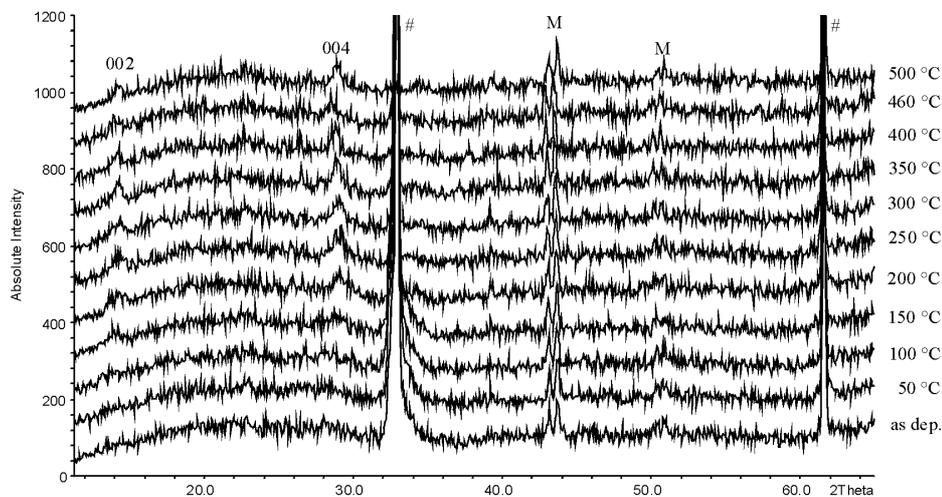


Abbildung 5.35: Temperatur aufgelöste in-situ Beugungsdiagramme von CT52 (60 at% Te) (#: Substrat; M: HTK; indizierte Reflexe: Cr_2Te_3)

5.4.3 Temperung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT51 (50 at% Te)

Im Diffraktogramm in Abbildung 5.36 sind zwei Substratreflexe bei 32,9° und 61,5° 2θ zu erkennen. Außerdem sind bei 43,1°, 43,7°, 50,4° und 50,9° 2θ Reflexe vom Material des Probenstückes der HTK vorhanden. Außerdem ist ein sehr breiter „halo“ mit einem Maximum bei ca. 22° 2θ vorhanden. Die Reflexe bei 28,9°, 29,8°, 39,3° und 45,8° 2θ können Cr₃Te₄ zugeordnet werden. Dabei sind die Reflexe auf Grund eines Probenhöhenfehlers um ca. 0,5° 2θ zu kleineren 2θ - Winkeln verschoben.

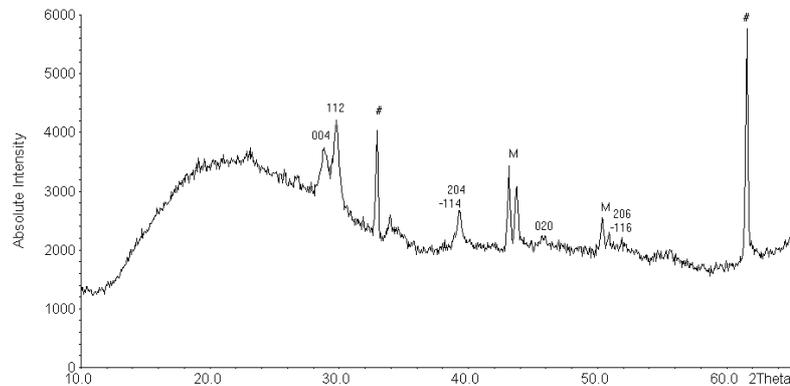


Abbildung 5.36: Diffraktogramm der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT51 (50 at% Te), as - deposited (#: Substrat; M: HTK; indizierte Reflexe: Cr₃Te₄)

Die Temperung wurde von 80 bis 100 °C in 10 °C Schritten, bis 300 °C in 20 °C Schritten durchgeführt. Bei 325 °C fiel die Tantal - Umgebungsheizung auf Grund eines Defektes aus. Auch bei dieser Messung wurde die Meßzeit pro Diffraktogramm auf 30 Minuten reduziert, um ein zeitaufgelöstes Wachstum beobachten zu können. Die Meßparameter sind in Anhang C.6 aufgeführt.

Auf Grund der geringen Substanzmenge ist das Signal / Rausch - Verhältnis bei den Diffraktogrammen sehr schlecht. In Abbildung 5.37 sind die Diffraktogramme der Probe CT51 dargestellt. Eine Änderung der Reflexlagen und -intensitäten ist nicht zu beobachten bzw. liegt im Bereich des Rauschens.

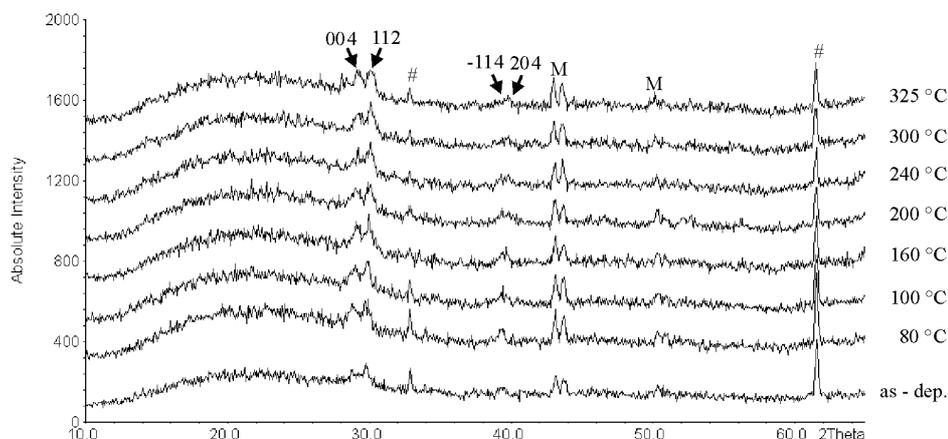


Abbildung 5.37: Temperatur aufgelöste in-situ Beugungsdiagramme von CT51 (50 at% Te) (#: Substrat; M: HTK; indizierte Reflexe: Cr_3Te_4)

5.4.4 Zusammenfassung der temperatur aufgelösten in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die in-situ Untersuchungen in der HTK befinden sich zur Zeit in der Anfangsphase. Für ein fehlerfreies Arbeiten müssen noch einige Probleme mit dem Controller und der Heizung beseitigt werden.

Bei der Multischicht CT45 (81 at% Te, nominell: $\text{CrTe}_{4,3}$) haben sich Chrom und Tellur amorph auf dem Si - Substrat abgeschieden. Die Maxima der breiten und konturlosen Modulationen befinden sich bei 2θ - Positionen, bei denen die Reflexe von CrTe_3 liegen. Das läßt darauf schließen, daß während der Deposition ein „Vorprodukt“ mit sehr kleinen Kristalliten gebildet wurde. Die Kristallisation von CrTe_3 beginnt bei dieser Probe (81 at% Te) bereits bei 100 °C. Als Volumenmaterial wird CrTe_3 bei 480 °C synthetisiert [84]. Ab 250 °C wandelt sich CrTe_3 (75 at% Te) unter Tellur - Verlust in Cr_2Te_3 (60 at% Te) um (Volumensynthese: 1000 °C [85, 100]). Dieser Tellur - Verlust setzt sich weiter fort, so daß nach längerem Tempern bei 500 °C der Telluranteil auf 3 at% gesunken ist. Nach der Bildung war Cr_2Te_3 bis 500 °C stabil, ohne daß eine Zersetzung wie bei CT25 (86 at% Te) eintrat. Die Cr_2Te_3 - Schichten (Stapelrichtung: c-Achse) wuchsen parallel zur Substratoberfläche (s. Abb. 5.38), so daß nur die (00l) - Reflexe in den Diffraktogrammen auftraten.

Von den Multischichten CT51 (50 at% Te) und CT52 (60 at% Te) ist für aussagekräftige Beugungsuntersuchungen eine zu geringe Substanzmenge abgeschieden worden. Das ist bei CT52 in der Reflektometrie - Messung deutlich zu erkennen. Die Gesamtschichtdicke liegt mit ca. 500 Å weit unter

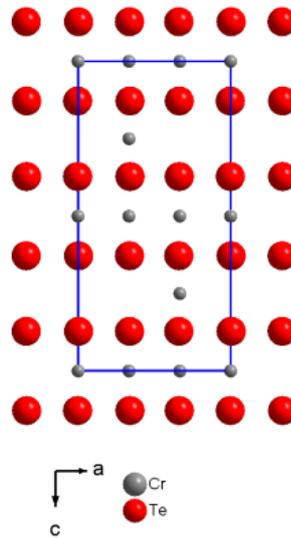


Abbildung 5.38: Projektion der Cr_2Te_3 - Struktur auf die a-c - Ebene

der von z. B. CT25 (ca. 4200 Å). Die Ursache für die geringen Substanzmengen liegt vermutlich in einem Absinken der Aufdampfzeiten von Chrom und Tellur.

Vermutlich beginnt die Kristallisation von Cr_2Te_3 bei CT52 (60 at% Te) im Temperaturbereich von 100 - 150 °C. Bei der klassischen Festkörpersynthese wird Cr_2Te_3 bei einer Temperatur von 1000 °C gebildet [85, 100]. Nach der Bildung war Cr_2Te_3 bis 500 °C stabil, ohne daß eine Zersetzung wie bei CT45 (81 at% Te) eintrat. Die Cr_2Te_3 - Schichten wuchsen wie bei CT45 parallel zur Substratoberfläche, so daß nur die (001) - Reflexe in den Diffraktogrammen auftraten.

Bei CT51 (50 at% Te) hat sich kristallines Cr_3Te_4 bereits bei der Deposition gebildet. In der FK - Synthese wird eine Temperatur von 1000 °C benötigt [67, 85]. Im Gegensatz zu CrTe_3 und Cr_2Te_3 ist für die Cr_3Te_4 - Kristalle keine Vorzugsorientierung zu erkennen. Bis zur Endtemperatur von 325 °C konnte keine Änderung der Kristallinität beobachtet werden.

Die Ergebnisse für CT51 und CT52 müssen als vorläufig angesehen werden und bedürfen einer Überprüfung mit signifikant dickeren Multischichten, um das Signal - Rausch - Verhältnis in den Beugungsdiagrammen zu verbessern.

5.5 DSC Untersuchungen an dünnen Filmen

Die DSC-Messungen wurden in Aluminium - Pfännchen (mit Loch) unter Schutzgas durchgeführt. Dafür wurden die Proben mit Aceton von dem mit PMMA beschichteten Substrat abgelöst und in die Aluminium Pfännchen (Al pan) überführt. Eine genauere Beschreibung des Ablösevorgangs ist in Kapitel 2.6.5.1 zu finden.

In Tabelle 5.10 sind die Einwaagen der einzelnen Proben und die Massen der Aluminium - Pfännchen aufgeführt. Bei den Untersuchungen wurden jeweils drei Aufheiz- und Abkühlzyklen durchlaufen. Die Parameter für die einzelnen Messungen der Proben sind im Anhang C.8 beschrieben.

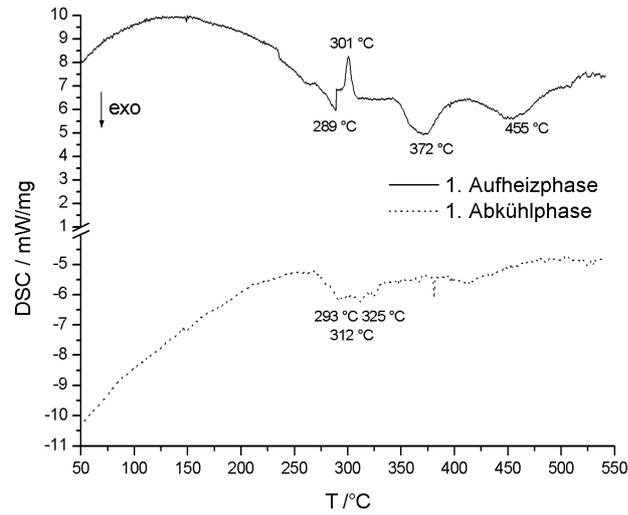
Tabelle 5.10: Einwaagen für DSC - Untersuchungen

Probe Nr.	Al pan (leer) / mg	Al pan (voll) / mg	Einwaage / mg
CT48	38,473	38,664	0,191
CT58	38,559	39,034	0,475
CT59	38,413	38,593	0,180

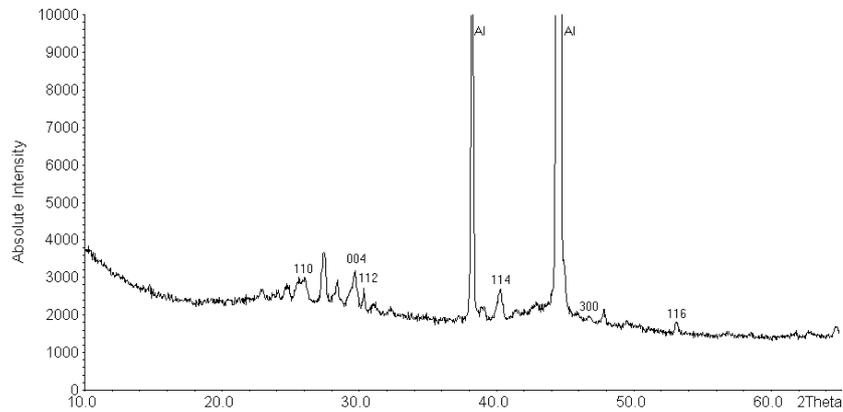
5.5.1 DSC-Messung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT48 (75 at% Te)

In der ersten Aufheizphase sind exotherme Vorgänge bei 289, 372 und 455 °C und ein endothermer Vorgang bei 301 °C zu beobachten (s. Abb. 5.39a). Dabei ist das Ereignis bei 301 °C recht stark ausgeprägt. Bei den beiden weiteren Aufheizphasen ist jeweils bei 294 °C ein endothermer Vorgang zu beobachten. Während der ersten Abkühlphase sind im Bereich zwischen 325 und 293 °C drei schwache exotherme Vorgänge zu beobachten, die sich auch in den beiden folgenden Abkühlphasen wieder beobachten lassen.

Die Probe konnte nicht aus dem Al-Pfännchen herausgelöst werden und mußte deshalb inklusive Al - Pfännchen mit dem Diffraktometer untersucht werden. Im Diffraktogramm dominieren die Reflexe von Aluminium bei 38,2°, 44,5° 2θ (s. Abb. 5.39b). Auf Grund eines Probenhöhenfehlers sind die Reflexe um ca. 0,25° 2θ zu kleineren 2θ - Winkeln verschoben. Die Reflexintensitäten sind durch Textur im Vergleich mit denen in der Datenbank vertauscht [163]. In dem Diffraktogramm können einige Reflexe Cr₂Te₃ zugeordnet werden, andere Reflexe gehören zu nicht umgesetztem Tellur. Allerdings können einige Reflexe nicht zugeordnet werden.



(a) DSC - Kurven (1. Aufheiz- und Abkühlphase)

(b) Diffraktogramm (indizierte Reflexe: Cr_2Te_3). Die intensivsten Reflexe (Aluminium) im Diffraktogramm wurden abgeschnitten, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen.Abbildung 5.39: DSC - Kurven (a) und Diffraktogramm (b) nach der DSC - Untersuchung der Cr - $(\text{Te} - \text{Cr})_{326}$ Multischicht CT48 (75 at% Te).

5.5.2 DSC-Messung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT58 (61 at% Te)

Die Basislinie fällt bis etwa 250 °C nahezu kontinuierlich ab. Da die DSC Wärmetönungsänderungen widerspiegelt handelt es sich dabei vermutlich um eine Änderung der Wärmekapazität. Beim ersten Aufheizvorgang konnten den Ereignissen mit den Peaktemperaturen (T_P) bei 252, 298 und 412 °C exotherme und bei 273, 448, 526 und 532 °C endotherme Vorgänge zugeordnet werden (s. Abb. 5.40). Der endotherme Vorgang bei 448 °C ist stark ausgeprägt. In den beiden folgenden Heizzyklen wurden bei 283, 448, 526 und 532 °C endotherme Vorgänge beobachtet.

Beim Abkühlen werden keine ausgeprägten thermischen Ereignisse gefunden. Die Kurven sind auf Grund der geringen Probenmasse stark verrauscht.

Zur Röntgenbeugung wurde die Probe auf dem Al - Pfännchen gelassen. Im Diffraktogramm sind nur Reflexe von Aluminium zu erkennen (s. Abb. 5.41).

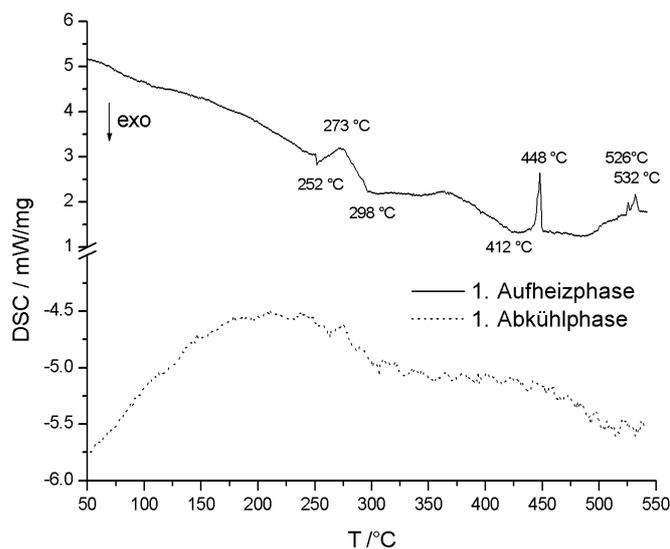


Abbildung 5.40: DSC - Kurven der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT58 (61 at% Te) (1. Aufheiz- und Abkühlphase)

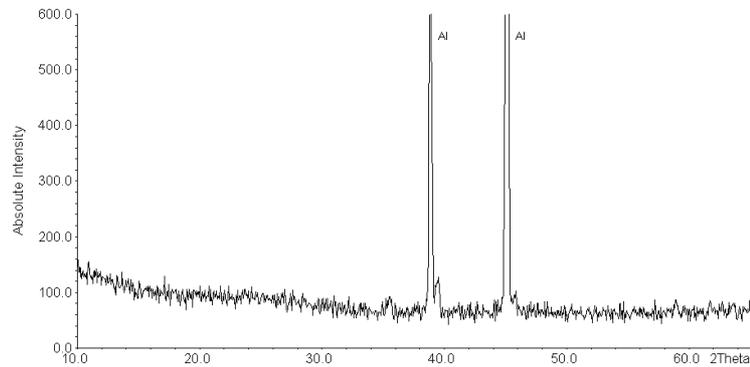


Abbildung 5.41: Diffraktogramm nach der DSC - Untersuchung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT58 (61 at% Te). Die intensivsten Reflexe wurden abgeschnitten, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen

5.5.3 DSC-Messung der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT59 (81 at% Te)

In dem ersten Heizzyklus werden thermische Ereignisse bei $T_P = 297$, 351 und 447 °C (exotherm) und bei 526 und 532 °C (endotherm) beobachtet (s. Abb. 5.42). In den beiden folgenden Aufheizphasen wurden bei 526 und 532 °C endotherme Vorgänge beobachtet. Beim Abkühlen sind keine ausgeprägten thermischen Vorgänge zu beobachten.

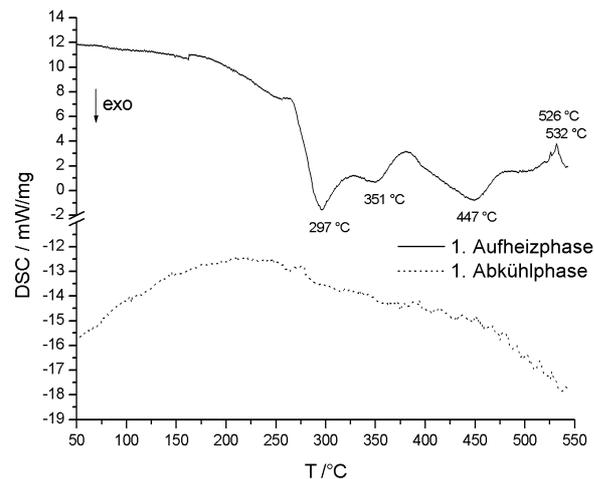


Abbildung 5.42: DSC - Kurven der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT59 (81 at% Te) (1. Aufheiz- und Abkühlphasen)

Die Röntgenbeugung wurde mit der Probe in dem Al - Pfännchen durchgeführt. Im Diffraktogramm konnten nur die Reflexe vom Aluminium identifiziert werden (s. Abb. 5.43). Die Reflexe sind um ca. $0.5^\circ 2\theta$ zu höheren Winkeln verschoben. Der Reflex bei $61,8^\circ 2\theta$ stammt von einem Siliziumsubstrat, das bei der Messung als Unterlage diente.

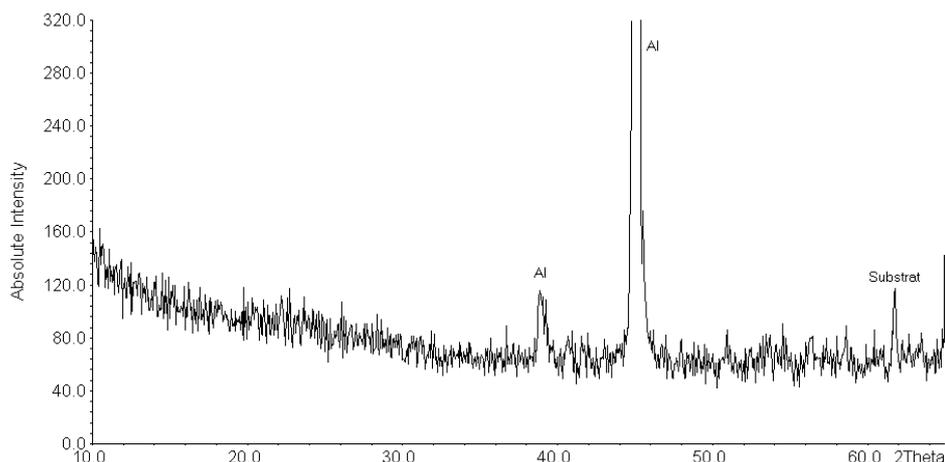


Abbildung 5.43: DSC - Kurven (a) und Diffraktogramm (b) nach der DSC der Cr - (Te - Cr)₃₂₆ Multischicht CT59 (81 at% Te). Die intensivsten Reflexe wurden abgeschnitten, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen.

5.5.4 DSC - Messungen von leeren Aluminium - Pfännchen

Bei den Leermessungen ist ein Ansteigen der Basislinie bis ca. 140°C und danach ein kontinuierliches Absinken bis 270°C zu beobachten (s. Abb. 5.44). Sowohl im Aufheiz- als auch Abkühlzyklus sind einige thermische Ereignisse zu erkennen, deren Ursache bei reinem Aluminium - Metall nicht erklärt werden können. Besonders auffällig ist der „endothemer“ Vorgang bei etwa 300°C sowie zwei weniger intensive Ereignisse (endothemer) bei $523 - 532^\circ\text{C}$. Die ausgeprägten Unterschiede der Basislinie in der Aufheiz- und Abkühlkurve können nicht erklärt werden.

5.5.5 Zusammenfassung der DSC - Experimente

Die geringen Probenmengen verursachen ein so schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis, daß die Signale, die bei den Leer - Messungen auftreten, sich in den DSC - Kurven der Proben wiederfinden. So entspricht der Verlauf der

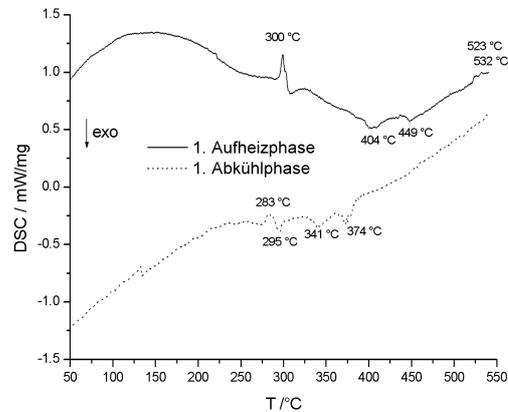


Abbildung 5.44: DSC - Kurven eines leeren Al - Pfännchen

Basislinien der DSC - Kurven der Proben CT48 und CT59 (Probenmasse kleiner 0,2 mg) dem der Al - Pfännchen. Das „endotherme“ Ereignis bei 301 °C (CT48) kann deshalb nicht einem thermischen Ereignis in der Probe zugeordnet werden. Auch die endothermen Signale bei 523 und 532 °C (CT58 / CT59) müssen als Meßartefakt angesehen werden.

Bei allen drei Proben treten im Bereich zwischen 289 - 298 °C exotherme Ereignisse auf. In diesem Bereich wird bei den Proben CT22 - CT24 (71 - 79 at% Te; s. Kap. 5.3) die Bildung von CrTe_3 beobachtet. Der exotherme Effekt bei 412 °C (CT58) liegt in dem Temperaturbereich, in dem CrTe_3 bei den Temperaturen zu Cr_2Te_3 abgebaut wurde (CT22 - CT24: 450 °C).

Die Probe CT58 weist im Vergleich zu den beiden anderen Filmen einige Unterschiede auf. Auf Grund der höheren Probenmasse (0,5 statt 0,2 mg) ist der Einfluß des Al - Probenträgermaterials geringer. Dies ist gut im Verlauf der Basislinie zu erkennen. Der stark ausgeprägte endotherme Vorgang bei 448 °C (CT58) entspricht dem Schmelzpeak von Te (Smp: 450 - 452 °C [161,162]). Die Intensität dieses Ereignisses nimmt bei jedem Durchlauf ab.

In den Diffraktogrammen wird ein hoher Untergrund gefunden. Außerdem sind die Reflexintensitäten (Ausnahme: Al) sehr klein, eine Zuordnung zu Cr - Te - Verbindungen ist nicht möglich. Um DSC - Messungen mit besser ausgeprägten Effekten zu erhalten, sind deutlich größere Substanzmengen notwendig.

Die hier diskutierten thermischen Ereignisse in den DSC - Kurven müssen daher mit großer Vorsicht betrachtet und eher als erste Hinweise gewertet werden.

5.6 Diskussion der Ergebnisse

Bei größeren Schichtdicken (oberhalb 100 Å) und einem Tellurgehalt zwischen 71 und 79 at% Te bildet sich ab 300 °C CrTe₃ (CT22 - CT24). Die Bildungstemperatur ist erheblich geringer als bei der Volumensynthese 480°C [84]. Diese Temperatur kann durch die Verringerung der Schichtdicke in den Bereich weniger Ångström auf 100 °C reduziert werden (CT52). Durch die geringe Schichtdicke wird die Bildung von Cr₂Te₃ bei Temperaturen unterhalb von 280 °C (CT52: 100 °C; CT45: 250 °C; CT25: 275 °C) möglich. Die Temperatur der Volumensynthese liegt für diese Verbindung bei 1000 °C [85,100]. Die Verbindung Cr₃Te₄ bildete sich schon während der Bedampfung.

Die Untersuchungen haben zusätzlich ergeben, daß CrTe₃ bei 250 - 275 °C langsam zu Cr₂Te₃ reagiert. Diese Reaktion tritt aber nur bei Multischichten mit geringer Schichtdicke auf.

Im Gegensatz zur klassischen Festkörperreaktion entstehen die kristallinen Produkte mit einer ausgeprägten Texturierung. Die Schichtverbindung CrTe₃ und die pseudo - Schichtverbindung Cr₂Te₃ kristallisieren in den meisten Fällen hochorientiert mit einem Schichtenwachstum parallel zur Substratoberfläche. Je nach Stapelrichtung (CrTe₃: a - Achse; Cr₂Te₃: c - Achse) treten bei CrTe₃ nur die (h00) - Reflexe und bei Cr₂Te₃ nur die (00l) - Reflexe auf.

Bei allen DSC - Untersuchungen treten exotherme Ereignisse im Bereich von 289 - 298 °C auf. Bei diesen Temperaturen wird vermutlich CrTe₃ gebildet. Das exotherme Ereignis bei 412 °C (CT58) liegt in dem Temperaturbereich, in dem CrTe₃ bei den Temperaturen zu Cr₂Te₃ abgebaut wurde (CT22 - CT24: 450 °C). Zuordnungen zu den Ereignissen, welche in den DSC - Kurven beobachtet wurden, sind etwas spekulativ. Die geringe Probenmasse von ca. 0,2 - 0,5 mg führt bei der Empfindlichkeit der DSC - Anlage bei auftretenden chemischen Reaktionen zu sehr schwach ausgeprägten thermischen Ereignissen. Zusätzlich werden thermische Ereignisse durch den Probenträger, welcher als inertes Material angesehen werden muß, hervorgerufen. Die Diffraktogramme nach den Messungen waren schwer zu interpretieren.

Im Bereich zwischen 26 und 49 Å für die Cr - Te - Wiederholeinheit wurde eine kritische Schichtdicke gefunden. Unterhalb dieser Schichtdicke wurden die Materialien amorph deponiert. Bei dickeren Schichten waren Reflexe zu erkennen. Das deutet auf die Abscheidung von kristallinen Materialien hin. Dabei handelt es sich um Tellur, zwei weitere Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Bei den Experimenten zur Bestimmung der kritischen Schichtdicke ergaben die Anpassungen an die Reflektometrie - Messungen, daß die gefundenen

Schichtdicken stark von den über die Aufdampfraten berechneten Schichtdicken abweichen. Die Aufdampfraten ändern sich während einer Bedampfungsperiode¹ (ca. 4 - 6 Wochen) erheblich. Die Aufdampfraten während einer Bedampfung (12 - 16 h) sind dagegen konstant. Dies wird durch das Auftreten von Überstruktureflexen in den Reflektogrammen belegt. Überstruktureflexe bilden sich nur ab einer bestimmten Anzahl (ca. 6 - 8) gleichmäßig dicker Schichten.

Die Tellur - Schichtdicken steigen nicht linear mit der Bedampfungszeit an. In der Knudsenzelle baut sich bei geschlossenem Shutter eine Tellurdampfvolke auf, die beim Öffnen kurzfristig eine hohe Aufdampftrate verursacht. Aus diesem Grund muß für jede geplante Bedampfungszeit eine eigene Kalibrierung durchgeführt werden. Beim Elektronenstrahl - Verdampfer (Chrom) ist das Problem nicht so einfach zu beheben. Das Gerät ist nicht für die geforderten Verdampfungsmengen geeignet, Kriechströme machen eine Nutzung des Flußmonitors unmöglich.

¹Eine Bedampfungsperiode beginnt mit dem Evakuieren der Bedampfkammer und endet wenn das Verdampfungsgut verbraucht ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung

UHV - Anlage

Der Aufbau der UHV - Bedampfungsanlage ist abgeschlossen. In einer großen Anzahl von Bedampfungen hat sich die Konstruktion der Anlage im Einsatz bewährt. Die hervorstechenden Merkmale der Anlage sind:

Eine Schleusenkammer mit einem Probenkarussell, das Platz für vier Substrathalter bietet. Die Schleusenkammer kann auf Grund ihres kleinen Volumens schnell mit einer 52 l/s Turbomolekularpumpe evakuiert werden. In der Schleusenkammer ist eine Heizung für in-situ Temperungen der Proben angebracht.

Für den Einsatz bei hohen und tiefen Temperaturen sind verschiedene Substrathalter vorhanden. Zusätzlich zum Substrat können auf dem Halter TEM - Kupfernetze angebracht werden, auf die simultan die Elemente abgeschieden werden. An den auf dem TEM - Netz abgeschiedenen Filmen kann mit EDX die chemische Zusammensetzung bestimmt werden.

Eine Bedampfungskammer mit kleinem Volumen kann schnell mit der 220 l/s Turbomolekularpumpe evakuiert werden. Es existieren zwei Aufsätze für die Bedampfungskammer: Ein Heizflansch für Substrattemperaturen von Raumtemperatur bis 500 °C und ein Kühlflansch für Temperaturen bis -196 °C.

Zur Verdampfung stehen zwei Knudsenzellen für die Verdampfung der Chalkogene und ein dreifach Elektronenstrahlverdampfer für die Verdampfung der Metalle zur Verfügung. Ein Quarzmonitor dient zur in-situ Überwachung der Chalkogen - Schichtdicken.

Durch die Automatisierung der Shutter können problemlos Proben mit einer großen Anzahl von Schichten über Nacht präpariert werden. Eine Pro-

tokollierung der Drucke während der Bedampfung gibt Aufschluß über Unregelmäßigkeiten.

Dünne Filme

In der UHV - Bedampfungsanlage wurden Chrom - Tellur - Schichten unterschiedlichster Komplexität erfolgreich abgeschieden. Dabei variieren die Schichtdicken von einigen Å bis zu mehreren tausend Å und die Anzahl der Schichten von einer bis zu 653. Als Substrat wurde Silizium (100) verwendet, welches z. T. mit PMMA beschichtet wurde.

Bei AFM - Untersuchungen an den as-deposited Filmen wurde eine hohe Rauigkeit beobachtet, wenn Tellur direkt auf dem Silizium - Substrat abgeschieden wurde [146]. Die Rauigkeit konnte durch Aufbringen einer dünnen Chromschicht drastisch vermindert werden. AFM - Messungen an Multischichten ergaben eine Zunahme der Rauigkeit mit steigender Schichtanzahl. Die Rauigkeit erreichte bei drei Doppelschichten Chrom - Tellur ein Maximum. In AFM - Aufnahmen einer Probe mit sechs Doppelschichten wurde die gleiche Rauigkeit beobachtet wie bei der dreifach Schicht. Das bedeutet, daß ab einer definierten Zahl deponierter Schichten die zu Beginn ausgebildeten Rauigkeiten „geglättet“ werden. Vermutlich wird verdampftes Material bevorzugt in den „Gräben“ deponiert.

Die Reflektometrie - Kurven der einfachen Schichten konnten mit guten Ergebnissen angepaßt werden. Allerdings wurden für die Rauigkeiten der Zwischenschichten in einigen Fällen Werte erhalten, welche im Bereich der Schichtdicken lagen. Die Anpassung der Reflektometrie - Kurve einer $(\text{Cr-Te})_6$ - Multischicht brachte mit Ausnahme der Zwischenschicht - Rauigkeiten akzeptable Ergebnisse.

In den TEM - Querschnittsaufnahmen war das kolumnare Wachstum der Chrom- und Tellurschichten zu erkennen. Bei der Standard - Probenpräparation für die TEM - Untersuchungen fand eine Interdiffusion des Materials der einzelnen Schichten statt. Erst eine modifizierte Technik machte es möglich, unveränderte Schichten zu analysieren. In der TEM - Aufnahme einer $(\text{Cr-Te})_6$ - Multischicht konnte mit Hilfe der Fresnelsäume die Schichtstruktur erkannt und ausgemessen werden. Die Dicke der Chrom - Tellur - Schichten von ca. 16 Å stimmt mit den Ergebnissen der Reflektometrie - Untersuchung gut überein.

Für die Untersuchungen zur kritischen Schichtdicken wurden Filme mit Chrom - Tellur - Doppelschichtdicken zwischen 13 und 65 Å abgeschieden.

Bei den Filmen mit einer Doppelschichtdicke geringer als 26 \AA wurden in der Röntgenbeugung keine Reflexe beobachtet. Bei dickeren Schichten konnten im Diffraktogramm Reflexe von kristallinem Material beobachtet werden. Die kritische Schichtdicke zur Ausbildung einer amorphen Zwischenphase konnte in dem Bereich zwischen 26 und 49 \AA eingegrenzt werden. Eine genauere Bestimmung war wegen der geringen Dicke der Chromschichten ($2 - 5 \text{ \AA}$) nicht möglich.

Mit EDX - Untersuchungen wurden die Zusammensetzungen der abgeschiedenen Filme ermittelt. Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Multischichten lag zwischen 50 und 88 at\% Te . Die Messungen wurden an auf TEM - Kupfernetzen abgeschiedenen Proben vorgenommen.

Für die Untersuchung der Reaktivität der Filme wurden Multischichten mit Zusammensetzungen zwischen 50 und 86 at\% Te bei unterschiedlichen Temperaturen ex- und in-situ getempert. Je nach Zusammensetzung und Schichtdicken wurden die Chromtelluride CrTe_3 , Cr_2Te_3 und Cr_3Te_4 gebildet.

Bei Schichtdicken oberhalb 100 \AA und einem Tellurgehalt zwischen 71 und 79 at\% wurde ab $300 \text{ }^\circ\text{C}$ die Bildung von CrTe_3 beobachtet. Die Bildungstemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ist erheblich geringer als bei der Volumensynthese, welche eine lange Temperung des Elementgemisches bei $480 \text{ }^\circ\text{C}$ erfordert [84]. Durch die Verringerung der Schichtdicken in den Bereich weniger Ångström kann die Bildungstemperatur auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziert werden. Besonders hervorzuheben ist auch, daß das kristalline Material in sehr kurzer Zeit gebildet wird.

In Filmen mit Schichtdicken unterhalb von 100 \AA wurde die Bildung von Cr_2Te_3 unterhalb von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Bei der Volumensynthese liegt die Bildungstemperatur mit $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich höher [85, 100].

Die Verbindung Cr_3Te_4 kristallisierte bereits während der Bedampfung. Die Volumensynthese dieser Verbindung wird bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt [67, 85].

Bei der Kristallisation der verschiedenen Chromtelluride wird deutlich, daß die Bildungstemperatur durch den Einsatz von Multischichten stark abgesenkt werden kann. Die Steuerung der Synthesetemperatur wird über eine Variation der Einzel - Schichtdicken erreicht.

Die Temperung von CrTe_3 bei höheren Temperaturen führt je nach Start - Schichtdicke zu zwei unterschiedlichen Ergebnissen:

Bei Proben mit einer Zusammensetzung zwischen 71 und 79 at\% Te und Schichtdicken oberhalb 100 \AA nahmen die Reflexintensitäten von CrTe_3 bei Temperaturen über $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Bei der Endtemperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ waren die Reflexe nur intensitätsschwach oder nicht vorhanden. Zusätzlich konnte bei einigen Proben die Kristallisation von elementarem Tellur beobachtet

werden. Durch die Zersetzung von CrTe_3 zu Cr_2Te_3 wurde überschüssiges Tellur freigesetzt und kristallisierte beim Abkühlen.

Die Bildung von kristallinem Cr_2Te_3 konnte bei Proben mit einer Zusammensetzung von 81 bis 86 at% und Schichtdicken im Bereich von wenigen Ångström beobachtet werden.

Die Abnahme der Intensitäten der Reflexe von CrTe_3 geht mit der Zunahme der Intensitäten der Reflexe von Cr_2Te_3 einher. Das Wachstum der Kristallite von Cr_2Te_3 ist mit dem Verschwinden der Reflexe von CrTe_3 beendet.

Cr_2Te_3 ist gegenüber CrTe_3 die thermodynamisch stabilere Verbindung. CrTe_3 wird aber auf Grund seiner geringeren Nukleationsenergie früher gebildet, zersetzt sich aber bei höheren Temperaturen zu Cr_2Te_3 . Ist nicht genügend Energie vorhanden, um eine langreichweitige Ordnung der Cr_2Te_3 -Kristallite auszubilden, werden keine Reflexe im Diffraktogramm beobachtet.

Die Schichtverbindung CrTe_3 und die pseudo - Schichtverbindung Cr_2Te_3 kristallisieren hochorientiert auf dem Silizium - Substrat. Die Schichten wachsen dabei parallel zur Substratoberfläche. Je nach Stapelrichtung (CrTe_3 : a - Achse; Cr_2Te_3 : c - Achse) konnten für CrTe_3 nur die (h00) - Reflexe und für Cr_2Te_3 nur die (00l) - Reflexe in den Diffraktogrammen identifiziert werden. Eine epitaktische Beziehung der Schichten zum Silizium Substrat ist nicht zu erkennen.

Auf Grund der geringen Probenmasse und störender Signale der Probenbehälter konnten die DSC - Untersuchungen nur erste Hinweise auf mögliche thermische Ereignisse geben. Ohne weitere Experimente sind die Aussagen allerdings sehr spekulativ.

„Bulk“

Im Rahmen der Arbeit wurden nichtstöchiometrische Chromtelluride im Zusammensetzungsbereich 61,45 bis 62,41 at% Te (mon. - Cr_5Te_8 mit 61,45 und 61,46 at% Te; trig. - Cr_5Te_8 mit 62,13 bis 62,41 at% Te) über Hochtemperatursynthesen dargestellt.

Alle Reaktionsprodukte kristallisierten als schwarze im Licht stark glänzende Plättchen, die eine hexagonale oder dreieckige Form hatten. Der größte Teil bestand aus Kristallen mit einem Durchmesser kleiner 100 μm .

Eine Überprüfung der Phasenreinheit wurde durch Röntgenbeugungsmessungen und anschließende Rietveldverfeinerung der Daten vorgenommen.

Monoklines Cr_5Te_8 ist ein Ferromagnet, in den Neutronenbeugungsdiagrammen wird eine sehr starke Intensitätszunahme einiger Reflexe unterhalb T_C gefunden. Das Auftreten von einigen schwachen Reflexen weist darauf hin, daß nicht nur eine ferromagnetische Ausrichtung der magnetischen Momente vorliegt.

Auch die trigonale Modifikation zeigt ferromagnetische Eigenschaften. Ebenso wie bei dem mon. Cr_5Te_8 ist eine drastische Zunahme der Intensitäten einiger Reflexe zu beobachten. Neben der dominierenden ferromagnetischen Ausrichtung der magnetischen Momente scheinen auch antiferromagnetische Komponenten zu existieren.

Die Curie - Temperatur von trig. - Cr_5Te_8 ist mit 256 K deutlich größer als von mon. - Cr_5Te_8 mit 225 K. Dies deutet auf einen effektiveren ferromagnetischen Austausch im trig. - Cr_5Te_8 hin.

In feldabhängigen Suszeptibilitätsmessungen (5 K) an Pulverproben beider Modifikationen wurde eine Sättigung bei kleinen Feldstärken erreicht. Im Gegensatz dazu war bei einer Pelletprobe auch bei höheren Feldern keine Sättigung zu erreichen. Sowohl monoklines als auch trigonales Cr_5Te_8 sind mit Koerzitivfeldern kleiner 1 kOe und einer remanenten Magnetisierung um $25 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ sehr weiche Ferromagnete.

Die Werte für die Sättigungsmagnetisierungen liegen bei $44,80 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ für mon. - Cr_5Te_8 und bei $38,37 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ für trig. - Cr_5Te_8 . Beide Werte liegen deutlich unter dem berechneten Wert von über $200 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ für eine vollständige ferromagnetische Ausrichtung aller magnetischen Dipole.

Strukturuntersuchungen an trig. - Cr_5Te_8 bei hohem Druck führen zu dem Schluß, daß es sich um ein „weiches“ Material handelt. Eine abrupte Abnahme des c/a - Verhältnis bei einem Druck $> 9 \text{ GPa}$ deutet auf einen Phasenübergang hin. Bis zu diesem Druck ist eine deutliche Änderung der Cr-Te - Abstände und eine „Wanderung“ partiell besetzter Cr - Atompositionen zu beobachten.

Trionales Cr_5Te_8 ist ein elektrischer Halbleiter mit einem spez. Widerstand von $9,6 \Omega\cdot\text{cm}$ bei 300 K. Die elektronische Bandlücke ist mit ca. 100 meV sehr klein. Eine Änderung der elektrischen Widerstands durch Anlegen externer magnetischer Felder kann nicht beobachtet werden.

Der Titel dieser Arbeit „Chromchalkogenide: Dünnfilm versus „Bulk“ - David gegen Goliath?“ soll auf die scheinbare Überlegenheit des Goliath „Bulk“ über den David „Dünnfilm“ hinweisen. Von den Abmessungen und Massen ist die Bulksynthese mit Teilchen in der Mikrometer - Größenordnung und Einwaagen im Gramm - Maßstab der Dünnfilmpräparation mit Schichtdicken im Nanometerbereich und Film - Massen im Submilligramm

Bereich mit Sicherheit überlegen. Doch Größe kann schnell zum Nachteil werden. Lange Diffusionswege erfordern hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten. Darum werden in klassischen Festkörper - Reaktionen meist die thermodynamisch stabilsten Produkte gebildet. Hier bietet die Präparation über dünne Filme den Vorteil kurzer Diffusionswege und daraus resultierend niedrigere Reaktionstemperaturen. Eine Steuerung der Reaktionen wird durch die Variation von Schichtdicken und Zusammensetzung möglich. Hier besiegt der kleine David den großen Goliath. Finanziell wird jedoch der David durch aufwendige und teure Technik zu einem Preis-Goliath.

Kapitel 7

Ausblick

Für weitere Untersuchungen im System Chrom - Tellur bleiben viele Fragen offen, die noch geklärt werden müssen. Weitere temperaturlöste in-situ Röntgenuntersuchungen im Zusammensetzungsbereich von 50 - 62 at% Te sind notwendig, um die Bildung von Cr_{1-x}Te , Cr_3Te_4 , Cr_2Te_3 und Cr_5Te_8 genauer zu untersuchen.

Eine weitere offene Frage ist die Abhängigkeit des Reaktionsverlauf von den Schichtdicken der deponierten Elemente. Ist es möglich die Bildung bestimmter Chromtellurid - Phasen durch die Wahl der Schichtdicke zu beeinflussen?

Zusätzlich werden zeitaufgelöste in-situ Röntgenuntersuchungen benötigt, um kinetische Daten über die Bildung bzw. den Abbau von Phasen zu gewinnen.

Unterstützend sollten Multischichten unterschiedlicher Zusammensetzungen und Schichtdicken durch dynamische Differenz-Kalorimetrie untersucht werden, um die mit den auftretenden Reaktionen verbundenen Wärmetönungen quantitativ zu bestimmen.

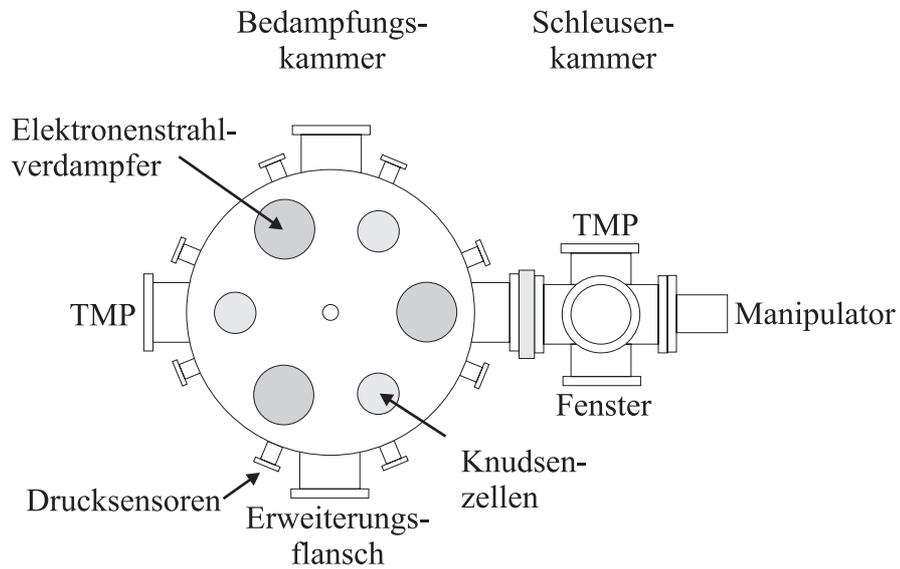
Die elektrische und magnetische Charakterisierung sowohl der as-deposited als auch der kristallisierten Filme ist ein wichtiges Ziel zukünftiger Arbeiten.

Die im Rahmen der Doktorarbeit durchgeführten Untersuchungen haben deutlich gemacht, daß für einige Untersuchungsmethoden (DSC, magnetische Charakterisierung) mehr Probenmaterial benötigt wird, als bisher zu Verfügung steht. Eine Steigerung der Probenmasse durch höhere Gesamtschichtdicken ist auf Grund der beschriebenen Schwäche des Elektronenstrahl - Verdampfers nicht möglich. Auch eine Vergrößerung der Probenfläche scheitert am selben Gerät.

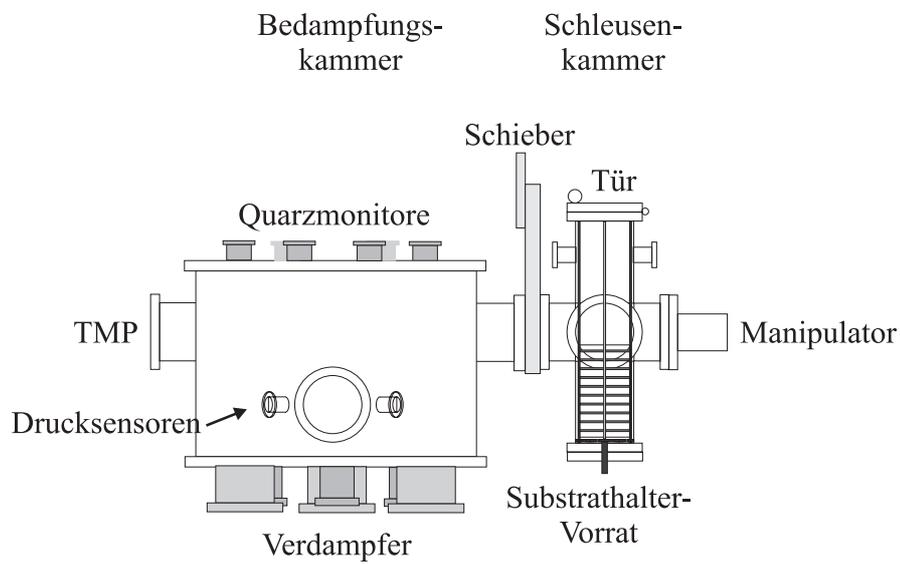
Eine neue UHV - Bedampfungsanlage mit den Abmessungen \emptyset 750 mm statt bisher 100 mm mit drei leistungsfähigen Elektronenstrahl - Verdampfern

von 3 kW statt bisher 300 W, drei Knudsenzellen und sechs $150 \times 150 \text{ mm}^2$ Substraten statt bisher max. $20 \times 20 \text{ mm}^2$ die gleichzeitig bedampft werden können, ist in der Endphase der Planung (s. Abb. 7.1). Jede Verdampfungsquelle wird mit einem eigenen Shutter und Quarzmonitor ausgestattet, um Wechselwirkungen und unterschiedliche Haftkoeffizienten der deponierten Materialien auszuschließen. Die dauerhafte Kühlung des Innenraums über einen Kryostaten soll eine Verunreinigung der Substrate und Metalle durch die Ausbreitung der leicht flüchtigen Chalkogene vermeiden. Durch einen drehbaren sechsfach Substrathalter werden die Bedampfungszeiten minimiert und Totzeiten der Verdampfer (Bedampfung des Shutters) verringert. Mit der neuen Anlage wird es möglich, sechs Substrate in geringerer Zeit zu bedampfen als ein Substrat in der alten Anlage. Eine Computer - Steuerung des Drehmotors für die Substrate und der Shutter soll mehrtägige Bedampfungen erleichtern und für eine höhere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sorgen.

Eine Erweiterung der Untersuchungen auf das System Chrom - Selen und die Kombination von Chromselenid - und Chromtellurid - Schichten sind von großem Interesse. Von besonderem Reiz sind magnetische Untersuchungen der Kombination von Chromselenid - und Chromtellurid - Schichten, da ferromagnetische und antiferromagnetische Schichten in einem Film vorliegen würden.



(a) Blick von unten



(b) Blick von der Seite

Abbildung 7.1: Schematische Zeichnung der neuen UHV - Bedampfungsanlage

Anhang A

Erklärung der Abkürzungen

Abk.	deutsch	englisch
ac	Wechselspannung	
AES	Augerelektronenspektroskopie	auger electron spectroscopy
AFM	Rasterkraftmikroskopie	atomic force microscopy (auch SFM)
BSE	rückgestreute Elektronen (RE)	backscattered electrons
CD	compact disc	
CF	conflat flange	
cps	counts per second	
CVD	chemische Gasphasenabscheidung	chemical vapor deposition
dc	Gleichspannung	
DSC	Dynamische Differenz-Kalorimetrie	differential scanning calorimetry
DVD	digital versatile disk	
EBIC	Elektronenstrahlinduzierte Leitfähigkeit	electron beam induced conductivity

ECD	Elektrochemische Abscheidung electrochemical deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse energy dispersive X-ray spectroscopy (auch EDS)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie electron energy loss spectroscopy
EFM	electrostatic force microscopy
EIX	electron induced X-ray analysis
ELL	Ellipsometrie
EPMA	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse electron probe for chemical analysis
ESCA	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse electron probe X-ray microanalysis
ESEM	Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsbedingungen environmental scanning electron microscopy
ESMA	Elektronenstrahl-Mikroanalyse
FET	Feldeffekt-Transistor
FK	Festkörper
FMM	force modulation microscopy
GID	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall grazing incident diffraction
HCD	Hohlkathoden-Bogen-Verdampfer hollow cathode discharge
HEED	Beugung hochenergetischer Elektronen high energy electron diffraction
HOPG	hoch geordnetes pyrolytisches Graphit high ordered pyrolytic graphite
HT	Hochtemperatur
ITO	Indium-Zinnoxid

KF	Kleinflansch
KL	Kathodolumineszenz
LED	Lichtemittierende Diode light-emitting diode
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen low energy electron diffraction
LFM	lateral force microscopy
MBE	Molekularstrahl Epitaxie molecular beam epitaxy
MFM	magnetic force microscopy
ML	Monolage monolayer
NFOSM	Optische Nahfeld-Raster-Mikroskopie near field optical scanning microscopy (s. a. SNOM)
NFTM	near field thermal microscopy
PBN	Pyrolytisches Bornitrid
PCM	Punkt-Kontakt-Mikroskopie point contact microscopy
PDM	phase detection microscopy
PE	Polyethylen
PECVD	Plasma unterstützte chemische Gasphasenabscheidung plasma enhanced chemical vapour deposition
PES	Photoelektronenspektroskopie
PLD	gepulste Laser-Verdampfung pulsed laser deposition
PMMA	Poly-(methacrylsäuremethylester) poly(methylmethacrylate)
PPMS	physical properties measurement system

PSTM	Photonen-Raster-Tunnel-Mikroskopie photon scanning tunneling microscopy
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung physical vapor deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie scanning electron microscopy (SEM)
RBS	Rutherford back scattering
RE	rückgestreute Elektronen backscattered electrons (BSE)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse X-ray fluorescence (XRF)
RHEED	Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen reflection high-energy electron diffraction
SAMs	selbstorganisierende Monolagen self assembled monolayers
SCM	scanning capacitance microscopy
SE	Sekundärelektronen
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (REM) scanning electron microscopy
SICM	Elektrochemische Raster-Mikroskopie scanning ion conductance microscopy
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
SNMS	Massenspektroskopie sekundärer Neutralteilchen
SNOM	Optische Nahfeld-Raster-Mikroskopie scanning near field optical microscopy (s. a. NFOSM)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie scanning transmission electron microscopy

STXM	Rastertransmissionsröntgenmikroskopie scanning transmission X-ray microscopy
STM	Rastertunnelmikroskopie scanning tunneling microscopy
T_M	Schmelzpunkt; Schmelztemperatur melting point
T_S	Substrattemperatur
TAM	Akustische Tunnel-Mikroskopie tunneling acoustic microscopy
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie transmission electron microscopy
TMP	Turbomolekularpumpe
TSP	Titan-Sublimationspumpe
UHV	Ultra - Hoch - Vakuum ultra high vacuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie UV photoelectron spectroscopy
WDS	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse wavelength dispersive X-ray spectroscopy
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgendiffraktometrie X-ray diffraction
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) X-ray fluorescence
XRR	Röntgenreflektometrie X-ray reflectivity

Anhang B

Verwendete Hilfsmittel

B.1 Geräte

PPMS	Quantum Design Physical Properties Measurement System
SQUID	Quantum Design SQUID Magnetometer MPMS-7
TEM	Philips Transmissionselektronenmikroskop CM 30 300 kV mit Hellfeldabbildung (Technische Fakultät)
D8	Bruker-AXS Pulverdiffraktometer D8 mit $\theta - \theta$ - Geometrie, Göbelspiegel, Reflektometrieprobentisch und MRI Reflektometrie-Hochtemperaturkammer
SPM	Park Autoprobe CP Raster-Sonden-Mikroskop mit STM, C-AFM und NC-AFM Meßköpfen und 5 μm Scanner
D5000	Siemens Pulverdiffraktometer D5000 mit Bragg-Brentano-Geometrie, Germanium Primärmonochromator und Hochtemperaturkammer
DSC	Netzsch DSC Typ 204
SEM	Philips Rasterelektronenmikroskop XL 30 ESEM mit EDAX EDX - Meßkopf
Ultraschallbad	Bandelin Sonorex Super RK 106 120/240 W 35 kHz
UHV-Bedampfungsanlage	mit Zubehör, wie in Kapitel 3 beschrieben
Spin-Coater	Eigenbau, wie in Kapitel 3 beschrieben
Wafer-Schneidetisch	Eigenbau, wie in Kapitel 3 beschrieben

B.2 Chemikalien und Kleinmaterial

- Aceton BP: Ph. Eur. Das Aceton wurde ca. eine Stunde über Phosphor-
pentoxid getrocknet und anschließend über eine ca. 20 cm hohe
Kolonne destiliert.
- Argon Messer Deutschland: Argon > 99,998 %
- Chlorbenzol Merk KGaA: Chlorbenzol > 99 %
- Chrom Alfa Johnson Matthey GmbH: Chrom Pulver < 100 mesh 99 %
- Ethanol BP: Ph. Eur. 96 % vg. mit 1 % Methylethylketon
- Phosphorpentoxid Merk: *di*-Phosphorpentoxid > 97 %
- Tellur Retorte Ulrich Scharrer GmbH: PPM Pure Metals reinst 99,999 %
- PMMA Fluka: Poly-(methacrylsäuremethylester) niedermolekular
- Silizium-Wafer 150 und 200 mm Durchmesser, polliert, Orientierung (100),
B dotiert
- Leitsilber W. Plano GmbH: Leitsilber G3303A
- Grids W. Plano GmbH: Befilmte Netzchen, Kohlefilm auf 3,05 mm
Kupfer-Netzchen 200 mesh; S 160
- Diamant-Schreiber W. Plano GmbH: Schreibdiamant; T566
- Präzisionswischtücher Kimberley-Clark KIMWIPES Lite small
- Cu-Dichtungen Pfeiffer Vakuum: DN 16, 40 und 100
- Al-Dichtungen Pfeiffer Vakuum: DN 16, 25, 40
- Al-DSC-Pfännchen Netzsch: DSC crucibles (Al; 25 μ l) 6.239.2-64.501 und
DSC lids (Al) 6.239.2-64.502

B.3 Software

- Origin Microcal Origin Version 6.0, 1991-1999 von Microcal Software
Inc.
- LyX LyX Version 1.1.5, Juni 2000 von M. Ettrich und dem LyX-Team

L ^A T _E X	L ^A T _E X 2 _ε Version vom 01. 12. 1999
tkbibtex	tkbibtex Release 7, 1/97 von Peter Corke
Refsim	Win-Refsim Version 1.2k, 1995-1999 Bruker AXS GmbH
WinXPow	WinXPow Version 1.06, 1999 STOE & Cie GmbH
DSC	Netzsch DSC 204 Version 3.3, 1998 Netzsch-Gerätebau GmbH
Corel Draw	Corel Draw Version 8, 1988-1998 Corel Corporation
gv	gv Version 3.5.8, 1992-1997 von J. Plass & T. O. Theisen
Gimp	GNU Image Manipulation Program Version 1.1.18 von S. Kimball & P. Mattis
Diamond	Diamond Version 2.1d, November 2000 von Crystal Impact GbR
ProAut	ProAut, 2000 von Kim Lukoschus
LAMP	Large Aera Manipulation Programm Version 5.4, Mai 2001 von D. Richard, D. Kearley u. M. Ferrand
FullProf	FullProf 2k Version 1.9c, Mai 2001 von J. Rodriguez-Carvajal
WinPLOTTR	WinPLOTTR, Mai 2001 von T. Roisnel u. J. Rodriguez-Carvajal
ICSD	ICSD / Retrieve Version 2.01, Juni 1997 von Dr. M. Berndt

B.4 Hardware

Computer	Network Mobile Pentium II 333 MHz, SUSE Linux Version 6.4 TTF Pentium II 266 MHz, Microsoft Windows NT Version 4
Scanner	Canon CanoScan 1220U

Anhang C

Meßprotokolle

C.1 Einwaagen für die Hochtemperatursynthese der Chromtelluride

Cr_5Te_8 trigonal (K107)

Substanz	Einwaage /g	Stoffmenge /mmol	Äquivalente		Zusammensetzung /at%
Chrom	0,5364	10,316	5	4,871	37,84
Tellur	2,162	16,944	8,212	8	62,16
Molmasse /g mol ⁻¹			1307,851	1274,064	

Cr_5Te_8 trigonal (K169)

Substanz	Einwaage /g	Stoffmenge /mmol	Äquivalente		Zusammensetzung /at%
Chrom	0,4792	9,216	5	4,800	37,50
Tellur	1,9599	15,360	8,333	8	62,50
Molmasse /g mol ⁻¹			1323,286	1270,388	

Cr₅Te₈ monoklin (K180)

Substanz	Einwaage /g	Stoffmenge /mmol	Äquivalente		Zusammensetzung /at%
Chrom	0,6274	12,066	5	5,018	38,55
Tellur	2,4544	19,235	7,971	8	61,45
Molmasse /g mol ⁻¹			1277,029	1281,740	

Cr₅Te₈ trigonal (KL92)

Substanz	Einwaage /g	Stoffmenge /mmol	Äquivalente		Zusammensetzung /at%
Chrom	0,4840	9,308	5	4,876	37,87
Tellur	1,9487	15,272	8,203	8	62,13
Molmasse /g mol ⁻¹			1306,724	1274,337	

Cr₅Te₈ monoklin (KL97)

Substanz	Einwaage /g	Stoffmenge /mmol	Äquivalente		Zusammensetzung /at%
Chrom	0,2191	4,214	5	5,016	38,54
Tellur	0,8575	6,720	7,974	8	61,46
Molmasse /g mol ⁻¹			1277,476	1281,625	

C.2 D5000 Meßparameter

trig. Cr₅Te₈ (KL07)

Step / Time:	0,02 °2θ / 51 s
Meßbereich:	10 - 100 °2θ
Stepmode:	Stepscan
Stepdrive:	Normal / coupled
Rotation:	15 RPM
Temperatur:	Raumtemperatur
Tube:	Cu 40 mA / 40 kV
Blenden:	
Fokus	2 mm
Apertur	1 mm
Streustrahl	1 mm
Detektor	0,2 mm

trig. Cr₅Te₈ (KL69)

Step / Time:	0,02 °2θ / 29 s
Meßbereich:	10 - 120 °2θ
Stepmode:	Stepscan
Stepdrive:	Normal / coupled
Rotation:	15 RPM
Temperatur:	Raumtemperatur
Tube:	Cu 40 mA / 40 kV
Blenden:	
Fokus	2 mm
Apertur	1 mm
Streustrahl	1 mm
Detektor	0,2 mm

mon. Cr₅Te₈ (KL80)

Step / Time: 0,02 °2θ / 51 s
Meßbereich: 10 - 100 °2θ
Stepmode: Stepscan
Stepdrive: Normal / coupled
Rotation: 15 RPM
Temperatur: Raumtemperatur
Tube: Cu 40 mA / 40 kV
Blenden:
Fokus 2 mm
Apertur 1 mm
Streustrahl 1 mm
Detektor 0,2 mm

trig. Cr₅Te₈ (KL92)

Step / Time: 0,02 °2θ / 33 s
Meßbereich: 10 - 100 °2θ
Stepmode: Stepscan
Stepdrive: Normal / coupled
Rotation: 15 RPM
Temperatur: Raumtemperatur
Tube: Cu 40 mA / 40 kV
Blenden:
Fokus 2 mm
Apertur 1 mm
Streustrahl 1 mm
Detektor 0,2 mm

mon. Cr_5Te_8 (KL97)

Step / Time:	0,02 °2 θ / 49 s
Meßbereich:	10 - 100 °2 θ
Stepmode:	Stepscan
Stepdrive:	Normal / coupled
Rotation:	15 RPM
Temperatur:	Raumtemperatur
Tube:	Cu 40 mA / 40 kV
Blenden:	
Fokus	2 mm
Apertur	1 mm
Streustrahl	1 mm
Detektor	0,2 mm

C.3 Meßfiles der Neutronenbeugungs- experimente

Cr_5Te_8 monoklin (KL80)

Temperatur /K	Meßfile	
2	059084	059102
2 → 45	059103	059124
45	059125	059133
45 → 60	059134	059155
60 → 180	059156	059191
180	059192	059221
180 → 300	059222	059254
300	059255	059291

Bei der Messung gab es einen Defekt in der Heliumkühlung, deshalb konnte die Temperatur bei 45 K nicht gehalten werden und stieg auf 60 K an.

Cr_5Te_8 trigonal (KL92)

Temperatur /K	Meßfile	
2	058957	058984
2 → 60	058986	058992
60 → 300	058998	059024
300	059025	059044

Ein Absturz des Meßrechners erforderte einen Neustart der Messung bei 60 K, deshalb ist eine Lücke in den Meßfiles entstanden.

C.4 Rietveld Parameterfiles

Röntgenpulverbeugung

Cr₅Te₈ trigonal (KL07)

```

COMM Cr5Te8 trigonal, Kl07
! Files => DAT-file: KL07, PCR-file: KL07
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0  5  1  32  0  0  1  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0  0  1  0  1  0  0  0  1  1  0  1  1  0  2  1  0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
   1.540560 1.540560 1.0000 10.000 8.0000 0.0000 0.0000 40.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
   5  0.30 0.50 0.50 0.50 0.50 10.0000 0.0200 120.0000 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
   10.654 80.353 0.000
   11.985 93.777 0.000
   13.741 108.692 0.000
   15.678 99.743 0.000
   16.889 83.336 0.000
   17.857 86.319 0.000
   18.947 80.353 0.000
   20.218 78.861 0.000
   21.429 75.878 0.000
   23.366 77.370 0.000
   24.758 75.878 0.000
   33.535 81.845 0.000
   37.167 80.353 0.000
   38.923 83.336 0.000
   43.293 79.055 0.000
   47.732 76.669 0.000
   50.234 77.862 0.000
   58.547 77.862 0.000
   65.004 75.476 0.000
   70.089 71.896 0.000
   78.160 82.635 0.000
   83.858 89.795 0.000
   88.620 83.828 0.000
   96.207 79.055 0.000
   99.758 88.601 0.000
  102.341 89.795 0.000
  105.650 92.181 0.000
  108.797 92.181 0.000
  110.815 92.181 0.000
  114.124 92.181 0.000
  116.223 106.500 0.000
  119.532 155.423 0.000
!
!
   18 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.04657 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0

```

```

!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 11.92
!-----
Cr5Te8
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
 9 0 0 0.0 0.0 2.0 0 0 0 0 0 2928.80 0 5 0
!
P -3 m 1 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Basis Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
CR1 CR 0.00000 0.00000 0.50000 2.09148 0.08158 0.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.00000 0.00000 0.26956 2.09148 0.16667 0.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 171.00 151.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR 0.00000 0.00000 0.00000 2.09148 0.06342 0.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.00000 0.50000 0.50000 2.09148 0.25000 0.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR5 CR 0.00000 0.50000 0.00000 2.09148 0.25000 0.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE1 TE 0.33333 0.66667 0.37712 2.07453 0.16667 0.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 101.00 161.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE2 TE 0.66667 0.33333 0.13733 2.07453 0.16667 0.00000 0 0 2 0
      0.00 0.00 111.00 161.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE3 TE 0.16779 0.83218 0.12468 2.07453 0.50000 0.00000 0 0 2 0
      151.00 -151.00 121.00 161.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE4 TE 0.83234 0.16762 0.37132 2.07453 0.50000 0.00000 0 0 2 0
      -141.00 141.00 131.00 161.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
 0.95674E-04 0.39990 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
 21.00000 31.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
 0.236784 0.043605 0.012526 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
 81.000 71.000 41.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
 7.805619 7.805619 11.980806 90.000000 90.000000 120.000000
 51.00000 51.00000 61.00000 0.00000 0.00000 51.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
 0.50298 0.34490 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
 91.00 181.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

Cr₅Te₈ monoklin (KL80)

```

COMM Cr5Te8 Kl80 in F2/m
! Files => DAT-file: Kl80, PCR-file: Kl80
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
  0  7  1  24  0  0  1  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1  1  0  1  1  0  2  1  0
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz
  1.540560 1.540560 1.0000 5.0000 8.0000 0.0000 0.0000 50.00 0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  5 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 10.0000 0.0200 100.0000 0.000 0.000
! 2Theta/TOF Background
  10.420 70.170
  13.690 90.060
  15.870 82.100
  21.170 70.170
  27.200 86.080
  33.520 66.190
  38.820 74.150
  42.240 70.170
  44.630 70.170
  48.070 71.300
  51.410 75.270
  54.610 83.230
  57.730 79.250
  60.350 67.320
  64.410 79.250
  70.370 71.300
  77.490 83.230
  79.480 83.210
  83.130 85.870
  84.760 91.170
  87.320 85.870
  89.660 83.210
  92.280 80.560
  99.630 88.520
  29 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE
  0.0418 11.00 0.0000 0.00 0.0000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg: 6.40
!-----
Cr5Te8
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  7 0 0 0.0 0.0 4.0 0 0 0 0 0 0 0.00 0 7 0
F 2/m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
CR1 CR 0.50000 0.00000 0.50000 0.14058 0.20050 0.00000 0 0 2
      0.00 0.00 0.00 0.00 251.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.25000 0.26199 0.25000 2.06703 0.50000 0.00000 0 0 2
      0.00 101.00 0.00 261.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR -0.00592 0.00000 0.25415 0.54643 0.50000 0.00000 0 0 2
      111.00 0.00 121.00 271.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.25000 0.25000 0.00000 2.00000 0.06449 0.00000 0 0 2

```

```

      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE1 TE      0.16606 0.00000 0.12920 1.13152 0.50000 0 0 2
      131.00      0.00      141.00      221.00      0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE2 TE      0.16710 0.50000 0.11731 1.57568 0.50000 0 0 2
      151.00      0.00      161.00      231.00      0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE3 TE      0.41569 0.24946 0.12272 1.21969 1.00000 0 0 2
      171.00      181.00      191.00      241.00      0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.18786E-04 0.00000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
      21.00000      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!      U      V      W      X      Y      GauSiz      LorSiz      Size-Model
0.00552 -0.00460 0.00502 0.12081 0.01145 0.00000 0.00000 0
      211.00      201.00      41.00      31.00      291.00      0.00      0.00
!      a      b      c      alpha      beta      gamma
13.525163 7.834327 11.985276 90.000000 90.455276 90.000000
      51.00000 61.00000 71.00000 0.00000 81.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.51610 0.30088 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      91.00 281.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```



```

CR3 CR      0.00000  0.00000  0.00000  2.09066  0.06342  0  0  2  0
           0.00      0.00      0.00     151.00    0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
CR4 CR      0.00000  0.50000  0.50000  2.09066  0.25000  0  0  2  0
           0.00      0.00      0.00     151.00    0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
CR5 CR      0.00000  0.50000  0.00000  2.09066  0.25000  0  0  2  0
           0.00      0.00      0.00     151.00    0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE1 TE      0.33333  0.66667  0.36658  1.63372  0.16667  0  0  2  0
           0.00      0.00     101.00   161.00    0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE2 TE      0.66667  0.33333  0.12708  1.63372  0.16667  0  0  2  0
           0.00      0.00     111.00   161.00    0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE3 TE      0.16697  0.83300  0.13363  1.63372  0.50000  0  0  2  0
           151.00  -151.00   121.00   161.00    0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE4 TE      0.83190  0.16806  0.37936  1.63372  0.50000  0  0  2  0
           -141.00  141.00   131.00   161.00    0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.16049E-04  0.49215  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
21.00000    31.000  0.000   0.000   0.000   0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz  Size-Model
0.382325  -0.033352  0.023652  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
81.000    71.000    41.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!      a      b      c      alpha  beta  gamma
7.802345  7.802345  11.981898  90.000000  90.000000  120.000000
51.00000  51.00000  61.00000  0.00000  0.00000  51.00000
! Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.79419  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
91.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
    
```

Cr₅Te₈ monoklin (KL97)

```

COMM Cr5Te8 KL97 in F2/m
! Files => DAT-file: KL97, PCR-file: KL97
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  7  1 14  0  0  1  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1  1  0  1  1  0  2  1  0
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  1.540560 1.540560 1.0000  5.000  8.0000  0.0000  0.0000  50.00  0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  5  0.30  0.80  0.80  0.80  0.80  10.0000  0.0200  100.0000  0.000  0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  9.994 53.307 0.000
 12.988 84.436 0.000
 15.983 88.327 0.000
 20.739 80.545 0.000
 24.790 76.654 0.000
 33.774 80.545 0.000
 41.877 72.763 0.000
 50.156 80.545 0.000
 58.083 80.545 0.000
 64.952 84.436 0.000
 77.811 88.327 0.000
 83.272 88.327 0.000
 88.556 84.436 0.000
 99.478 80.545 0.000
 29 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.02842 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 7.16
!-----
Cr5Te8
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  7  0  0 0.0 0.0 4.0  0  0  0  0  0  6403.48  0  7  0
F 2/m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
CR1 CR 0.50000 0.00000 0.50000 0.00000 1.64209 0.20050 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 251.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.25000 0.25901 0.25000 0.00000 3.09763 0.50000 0 0 2 0
      0.00 101.00 0.00 261.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR -0.00610 0.00000 0.25475 2.98245 0.50000 0.50000 0 0 2 0
      111.00 0.00 121.00 271.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.25000 0.25000 0.00000 2.00000 0.06449 0.06449 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE1 TE 0.16699 0.00000 0.12720 2.84727 0.50000 0.50000 0 0 2 0
      131.00 0.00 141.00 221.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE2 TE 0.16659 0.50000 0.11783 2.71251 0.50000 0.50000 0 0 2 0
      151.00 0.00 161.00 231.00 0.00

```

```

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE3 TE 0.41683 0.24880 0.12286 3.13674 1.00000 0 0 2 0
171.00 181.00 191.00 241.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.25028E-04 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.021919 -0.018455 0.007415 0.203713 0.005904 0.000000 0.000000 0
211.000 201.000 41.000 31.000 291.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
13.517175 7.823381 11.988904 90.000000 90.331459 90.000000
51.00000 61.00000 71.00000 0.00000 81.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.45071 0.46170 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
91.00 281.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

Neutronenpulverbeugung

Cr₅Te₈ monoklin (KL80) bei 300 K

```

COMM Cr5Te8 KL80 in F2/m
! Files => DAT-file: mcr5te8300k, PCR-file: mcr5te8300k
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1  5  1 18  2  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1 -3 10  1  1  0  2  1  0
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  2.400000 2.400000 1.0000  5.000 6.0000 0.0000 0.0000  50.00  0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  6 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80  0.9935  0.1001 154.5533 0.000 0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  9.062 9610.039 0.000
 11.528 9262.549 0.000
 15.579 9212.908 0.000
 18.926 9163.266 0.000
 26.853 9063.984 0.000
 29.671 9014.342 0.000
 33.723 9014.342 0.000
 39.888 9063.984 0.000
 46.053 9063.984 0.000
 50.457 8915.059 0.000
 55.213 8617.211 0.000
 59.617 8517.928 0.000
 66.839 8666.852 0.000
 73.356 8517.928 0.000
 79.345 8418.645 0.000
 84.454 8369.002 0.000
 92.204 8319.361 0.000
100.835 8220.078 0.000
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  0.00 15.00
120.00 160.00
 21 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.18797 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 15.06
!-----
Cr5Te8
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  7 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 6403.48 0 5 0
F 2/m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23
CR1 CR 0.50000 0.00000 0.50000 0.62486 0.19000 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 200.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.25000 0.23001 0.25000 0.62486 0.50000 0 0 2 0
  0.00 101.00 0.00 200.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR -0.00008 0.00000 0.25699 0.62486 0.50000 0 0 2 0
  111.00 0.00 121.00 200.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

```

CR4 CR      0.25000  0.25000  0.00000  0.62486  0.06449  0  0  2  0
          0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE1 TE      0.16032  0.00000  0.11940  0.08155  0.50000  0  0  2  0
          131.00     0.00     141.00    210.00     0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE2 TE      0.17083  0.50000  0.14542  0.08155  0.50000  0  0  2  0
          151.00     0.00     161.00    210.00     0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
TE3 TE      0.41825  0.24906  0.11129  0.08155  1.00000  0  0  2  0
          171.00     181.00    191.00    210.00     0.00
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
2.8391      0.30000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
21.00000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!          U          V          W          X          Y          GauSiz  LorSiz  Size-Model
2.649416   -1.614055  0.380677  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
51.000     41.000     31.000     0.000     0.000     0.000     0.000
!          a          b          c          alpha      beta      gamma
13.415294   7.761071  11.876163  90.000000  90.503952  90.000000
61.00000    71.00000  81.00000  0.000000  91.000000  0.000000
! Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.00000    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00

```

Cr₅Te₈ monoklin (KL80) bei 180 K

```

COMM Cr5Te8 KL80 in F2/m
! Files => DAT-file: mcr5te8180k, PCR-file: mcr5te8180k
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1  5  1 12  2  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1 -3 10  1  1  0  2  1  0
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  2.400000 2.400000 1.0000  5.000  8.0000  0.0000  0.0000  50.00  0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  6  0.30  0.80  0.80  0.80  0.80  0.9935  0.1001  154.5533  0.000  0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  5.224  613581.000  0.000
 12.784 1521645.000  0.000
 13.536 1518613.000  0.000
 17.042 1528761.000  0.000
 24.635 1532875.000  0.000
 37.734 1505565.000  0.000
 45.233 1531857.000  0.000
 54.000 1453370.000  0.000
 60.000 1438200.000  0.000
 74.200 1426600.000  0.000
 87.367 1403235.000  0.000
115.000 1372600.000  0.000
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  0.00  15.00
 120.00 161.00
 21 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.19415 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 14.14
!-----
Cr5Te8
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  7  0  0 0.0 0.0 1.0  0  0  0  0  0  6403.48  0  5  0
F 2/m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
CR1 CR 0.50000 0.00000 0.50000 1.43896 0.19000 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 201.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.25000 0.23728 0.25000 1.43896 0.50000 0 0 2 0
      0.00 101.00 0.00 201.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR 0.01217 0.00000 0.26584 1.43896 0.50000 0 0 2 0
      111.00 0.00 121.00 201.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.25000 0.25000 0.00000 0.00000 0.06449 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE1 TE 0.16182 0.00000 0.11737 0.06670 0.50000 0 0 2 0
      131.00 0.00 141.00 211.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE2 TE 0.16837 0.50000 0.14271 0.06670 0.50000 0 0 2 0

```

```

      151.00    0.00   161.00   211.00    0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
TE3 TE      0.42017 0.25159 0.11261 0.06670 1.00000 0 0 2 0
      171.00   181.00   191.00   211.00    0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
487.14      0.30000    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
21.00000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-Model
2.283112  -1.345292  0.316726  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
51.000    41.000    31.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!      a      b      c      alpha    beta    gamma
13.441518  7.780821  11.780129  90.000000  90.514351  90.000000
61.00000  71.00000  81.00000  0.00000  91.00000  0.00000
! Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00

```

Cr₅Te₈ monoklin (KL80) bei 45 K

```

COMM Cr5Te8 KL80 in F2/m
! Files => DAT-file: mcr5te845k, PCR-file: mcr5te845k
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1  5  1 12  2  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1 -3 10  1  1  0  2  1  0
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  2.400000 2.400000 1.0000 5.000 8.0000 0.0000 0.0000 50.00 0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  6 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 0.9935 0.1001 154.5533 0.000 0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  5.224 613581.000 0.000
 12.784 1521645.000 0.000
 13.536 1518613.000 0.000
 17.042 1528761.000 0.000
 24.635 1532875.000 0.000
 37.734 1505565.000 0.000
 45.233 1531857.000 0.000
 54.000 1453370.000 0.000
 60.000 1438200.000 0.000
 74.200 1426600.000 0.000
 87.367 1403235.000 0.000
115.000 1372600.000 0.000
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  0.00 15.00
 120.00 160.00
 21 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.23772 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 16.82
!-----
Cr5Te8
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  7 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 6403.48 0 5 0
F 2/m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
CR1 CR 0.50000 0.00000 0.50000 0.10609 0.19000 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 200.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.25000 0.25522 0.25000 0.10609 0.50000 0 0 2 0
      0.00 101.00 0.00 200.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR -0.02507 0.00000 0.31375 0.10609 0.50000 0 0 2 0
      111.00 0.00 121.00 200.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.25000 0.25000 0.00000 0.10609 0.06449 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE1 TE 0.16008 0.00000 0.11014 0.10483 0.50000 0 0 2 0
      131.00 0.00 141.00 210.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE2 TE 0.16181 0.50000 0.15236 0.10483 0.50000 0 0 2 0

```

```

          151.00    0.00   161.00   210.00    0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
          0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
TE3  TE    0.40587 0.25007 0.12778 0.10483 1.00000 0 0 2 0
          171.00   181.00   191.00   210.00    0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
          0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
!  Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
654.85      0.30000      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      0
21.00000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz      LorSiz      Size-Model
3.041258  -1.858747  0.578661  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
51.000      41.000      31.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      a      b      c      alpha      beta      gamma
13.455515  7.794991  11.727656  90.000000  90.359711  90.000000
61.00000  71.00000  81.00000  0.00000  91.00000  0.00000
!  Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
          0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00

```

Cr₅Te₈ monoklin (KL80) bei 2 K

```

COMM Cr5Te8 KL80 in F2/m
! Files => DAT-file: mcr5te82k, PCR-file: mcr5te82k
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1  5  1  7  2  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1 -3 10  1  1  0  2  1  0
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  2.400000 2.400000 1.0000 5.000 8.0000 0.0000 0.0000 50.00 0.0000
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  6 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 0.9935 0.1001 154.5533 0.000 0.000
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  15.000 1477410.000 0.000
  26.560 1470600.000 0.000
  46.210 1446300.000 0.000
  72.430 1395900.000 0.000
  98.100 1354200.000 0.000
  54.000 1453370.000 0.000
  115.000 1340300.000 0.000
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  0.00 15.00
  120.00 160.00
  21 !Number of refined parameters
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.22885 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 24.03
!-----
Cr5Te8
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  7 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 6403.48 0 5 0
F 2/m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23
CR1 CR 0.50000 0.00000 0.50000 0.14936 0.19000 0.19000 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 200.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.25000 0.23905 0.25000 0.14936 0.50000 0.50000 0 0 2 0
  0.00 101.00 0.00 200.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR -0.02830 0.00000 0.30889 0.14936 0.50000 0.50000 0 0 2 0
  111.00 0.00 121.00 200.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.25000 0.25000 0.00000 0.14936 0.06449 0.06449 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE1 TE 0.15857 0.00000 0.10396 0.14420 0.50000 0.50000 0 0 2 0
  131.00 0.00 141.00 210.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE2 TE 0.15613 0.50000 0.15229 0.14420 0.50000 0.50000 0 0 2 0
  151.00 0.00 161.00 210.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE3 TE 0.41009 0.24558 0.13048 0.14420 1.00000 1.00000 0 0 2 0
  171.00 181.00 191.00 210.00 0.00

```

```

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
681.33      0.30000      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      0
21.00000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz      LorSiz      Size-Model
2.910587      -1.612946      0.393707      0.000000      0.000000      0.000000      0.000000      0
51.000      41.000      31.000      0.000      0.000      0.000      0.000
!      a      b      c      alpha      beta      gamma
13.465232      7.784692      11.711415      90.000000      90.000000      90.000000
61.00000      71.00000      81.00000      0.00000      90.00000      0.00000
! Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00

```

Cr₅Te₈ trigonal (KL92) bei 300 K

```

COMM Cr5Te8 KL92 in P-3m1
! Files => DAT-file: trcr5te8_RT, PCR-file: trcr5te8_RT
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1  5  1 13  2  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1 -3 10  1  1  0  2  1  0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  2.400000 2.400000 1.0000 5.000 6.0000 0.0000 0.0000 50.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  6 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 0.9935 0.1001 154.5533 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  15.168 426381.688 0.000
  17.634 425388.875 0.000
  20.100 425388.875 0.000
  22.003 425388.875 0.000
  26.160 422410.375 0.000
  36.165 419431.875 0.000
  46.593 418439.063 0.000
  50.957 413474.906 0.000
  56.312 405532.281 0.000
  59.342 402553.781 0.000
  79.211 398086.063 0.000
  100.062 391632.656 0.000
  116.339 391136.250 0.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  0.00 15.00
  120.00 160.00
!
!
  18 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.18268 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 28.92
!-----
Cr5Te8
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  9 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 0 2928.80 0 5 0
!
P -3 m 1 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
CR1 CR 0.00000 0.00000 0.50000 2.24525 0.09326 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 141.00 181.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.00000 0.00000 0.22491 2.24525 0.16667 0 0 2 0
      0.00 0.00 161.00 141.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR 0.00000 0.00000 0.00000 2.24525 0.06342 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 141.00 0.00

```

```

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.00000 0.50000 0.50000 2.24525 0.25000 0.25000 0 0 2 0
0.00 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR5 CR 0.00000 0.50000 0.00000 2.24525 0.25000 0.25000 0 0 2 0
0.00 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE1 TE 0.33333 0.66667 0.37362 0.57474 0.16667 0.16667 0 0 2 0
0.00 0.00 91.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE2 TE 0.66667 0.33333 0.09634 0.57474 0.16667 0.16667 0 0 2 0
0.00 0.00 101.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE3 TE 0.18127 0.81870 0.13848 0.57474 0.50000 0.50000 0 0 2 0
171.00 -171.00 111.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE4 TE 0.83904 0.16092 0.37330 0.57474 0.50000 0.50000 0 0 2 0
-131.00 131.00 121.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
223.91 0.30000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
3.162322 -1.934911 0.491273 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
71.000 61.000 31.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
7.735380 7.735380 11.867970 90.000000 90.000000 120.000000
41.00000 41.00000 51.00000 0.00000 0.00000 41.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.06905 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
81.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

Cr₅Te₈ trigonal (KL92) bei 2 K

```

COMM Cr5Te8 KL92 in P-3m1 2K
! Files => DAT-file: trcr5te8_2k, PCR-file: trcr5te8_2k
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1  5  1 13  2  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  1 -3 10  1  1  0  2  1  0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  2.400000 2.400000 1.0000 5.000 6.0000 0.0000 0.0000 50.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  6 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 0.9938 0.1001 154.5537 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  16.038 567414.563 0.000
  19.617 563908.875 0.000
  22.379 565661.688 0.000
  25.016 567966.750 0.000
  35.626 556135.000 0.000
  40.711 556135.000 0.000
  46.989 556135.000 0.000
  51.069 544303.438 0.000
  63.814 544303.438 0.000
  79.446 532471.688 0.000
  98.657 520639.938 0.000
 103.944 526555.813 0.000
 116.688 520639.938 0.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
  0.00 15.00
 120.00 160.00
!
!
  18 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.20927 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 27.88
!-----
Cr5Te8
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  9 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 0 2928.80 0 5 0
!
P -3 m 1 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
CR1 CR 0.00000 0.00000 0.50000 2.00061 0.10803 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 141.00 181.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR2 CR 0.00000 0.00000 0.20111 2.00061 0.16667 0 0 2 0
      0.00 0.00 161.00 141.00 0.00
      0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR3 CR 0.00000 0.00000 0.00000 2.00061 0.06342 0 0 2 0
      0.00 0.00 0.00 141.00 0.00

```

```

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR4 CR 0.00000 0.50000 0.50000 2.00061 0.25000 0.00000 0 0 2 0
0.00 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
CR5 CR 0.00000 0.50000 0.00000 2.00061 0.25000 0.00000 0 0 2 0
0.00 0.00 0.00 0.00 141.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE1 TE 0.33333 0.66667 0.30667 1.44072 0.16667 0.00000 0 0 2 0
0.00 0.00 91.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE2 TE 0.66667 0.33333 0.10209 1.44072 0.16667 0.00000 0 0 2 0
0.00 0.00 101.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE3 TE 0.16939 0.83058 0.13689 1.44072 0.50000 0.00000 0 0 2 0
171.00 -171.00 111.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
TE4 TE 0.83086 0.16910 0.38283 1.44072 0.50000 0.00000 0 0 2 0
-131.00 131.00 121.00 151.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
512.99 0.30000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
2.833074 -1.535333 0.371817 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
71.000 61.000 31.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
7.764065 7.764065 11.694921 90.000000 90.000000 120.000000
41.00000 41.00000 51.00000 0.00000 0.00000 41.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
-0.05998 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
81.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

C.5 Bedampfungsbedingungen

Die Bezeichnungen “vorher” und “während” bei den Druckangaben beziehen sich auf den Druck in der Bedampfungskammer, bevor die Verdampfer gestartet wurden (“vorher”) und bei eingestellten Verdampfern (“während”).

CT03

Abfolge:	Cr-Te
Substrat:	Si(100)
<i>Chrom:</i>	E-Beam
Emis.:	29,8 mA
Flux:	1,00 μ A
HV:	900 V
Temp.:	28 °C
Zeit:	6300 s
<i>Tellur:</i>	K-Cell
Temp.:	400 °C
Zeit:	12 000 s
<i>Druck:</i>	
vorher:	$6,8 \cdot 10^{-9}$ mbar
während:	$1,6 \cdot 10^{-8}$ mbar
Gesamtzeit:	5,1 h

CT07

Abfolge:	Cr-Te
Substrat:	Si(100)
<i>Chrom:</i>	E-Beam
Emis.:	31,5 mA
Flux:	1,00 μ A
HV:	900 V
Zeit:	7260 s
<i>Tellur:</i>	K-Cell
Temp.:	400 °C
Zeit:	2280 s
<i>Druck:</i>	
vorher:	$8,8 \cdot 10^{-9}$ mbar
Gesamtzeit:	2,7 h

CT09

Abfolge:	(Cr-Te) ₃
Substrat:	Si(100)
<i>Chrom:</i>	E-Beam
Emis.:	31,6 mA
Flux:	1,00 μ A
HV:	900 V
Zeit:	7260 s
<i>Tellur:</i>	K-Cell
Temp.:	400 °C
Zeit:	2280 s
<i>Druck:</i>	
vorher:	$8,8 \cdot 10^{-9}$ mbar
Gesamtzeit:	8,0 h

CT13

Abfolge: (Cr-Te)₆

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Emis.: 32,4 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 900 V

Zeit: 7260 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 2280 s

Gesamtzeit: 15,9 h

CT22

Abfolge:	Cr-Te-Cr
Substrat:	Si(100)
<i>Chrom:</i>	E-Beam
Fil.:	2,11 A
Emis.:	32,1 mA
Flux:	1,00 μ A
HV:	900 V
Temp.:	38 °C
Zeit:	5007 s
<i>Tellur:</i>	K-Cell
Temp.:	400 °C
Zeit:	6514 s
<i>Druck:</i>	
vorher:	$3,4 \cdot 10^{-9}$ mbar
während:	$2,0 \cdot 10^{-8}$ mbar
Gesamtzeit:	4,6 h

CT23

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₂

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,11 A

Emis.: 32,6 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 894 V

Temp.: 39 °C

Zeit: 3338 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 3257 s

Druck:

vorher: $6,1 \cdot 10^{-9}$ mbar

während:

Gesamtzeit: 4,6 h

CT24

Abfolge: Cr-Te-Cr

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,11 A

Emis.: 33,5 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 894 V

Temp.: 33 °C

Zeit: 15021 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 19542 s

Druck:

vorher: $6,7 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $2,2 \cdot 10^{-8}$ mbar

Gesamtzeit: 4,6 h

CT25

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₃₂₆

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,12 A

Emis.: 34,1 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 895 V

Temp.: 34 °C

Zeit: 92 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 60 s

Druck:

vorher: $3,8 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $2,0 \cdot 10^{-8}$ mbar

Gesamtzeit: 13,8 h

CT31

Abfolge:	Cr
Substrat:	Si(100)
<i>Chrom:</i>	E-Beam
Fil.:	2,03 A
Emis.:	27,7 mA
Flux:	1,00 μ A
HV:	900 V
Temp.:	25 °C
Zeit:	14812 s

<i>Druck:</i>	
vorher:	$1,7 \cdot 10^{-9}$ mbar
während:	$1,9 \cdot 10^{-8}$ mbar

Gesamtzeit:	4,1 h
-------------	-------

CT32

Abfolge: Cr-Te

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,05 A

Emis.: 32,3 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 800 V

Temp.: 25 °C

Zeit: 900 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 3600 s

Druck:

vorher: $2,0 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $5,4 \cdot 10^{-9}$ mbar

Gesamtzeit: 1,3 h

CT34

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₁₆₃

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,05 A

Emis.: 33,0 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 900 V

Temp.: 28 °C

Zeit: 184 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 120 s

Druck:

vorher: $1,9 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $8,7 \cdot 10^{-9}$ mbar

Gesamtzeit: 13,8 h

CT35

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₈₂

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,06 A

Emis.: 35,0 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 889 V

Temp.: 28 °C

Zeit: 368 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 240 s

Druck:

vorher: $2,6 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $8,3 \cdot 10^{-9}$ mbar

Gesamtzeit: 14,0 h

CT36

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₄₁

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,06 A

Emis.: 36,0 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 892 V

Temp.: 28 °C

Zeit: 736 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 480 s

Druck:

vorher: $2,1 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $6,6 \cdot 10^{-9}$ mbar

Gesamtzeit: 14,1 h

CT45

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₃₂₆

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,13 A

Emis.: 29,3 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 895 V

Temp.: 27 °C

Zeit: 100 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 52 s

Druck:

vorher: $2,4 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $1,1 \cdot 10^{-8}$ mbar

Gesamtzeit: 13,8 h

CT48

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₃₂₆

Substrat: PMMA/Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,15 A

Emis.: 31,9 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 894 V

Temp.: 32 °C

Zeit: 100 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 40 s

Druck:

vorher: $2,4 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $7,2 \cdot 10^{-9}$ mbar

Gesamtzeit: 12,7 h

CT51

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₃₂₆

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,15 A

Emis.: 32,8 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 893 V

Temp.: 29 °C

Zeit: 60 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 113 s

Druck:

vorher: $2,4 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $4,8 \cdot 10^{-9}$ mbar

Gesamtzeit: 15,7 h

CT52

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₃₂₆

Substrat: Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,15 A

Emis.: 32,7 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 892 V

Temp.: 29 °C

Zeit: 60 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 170 s

Druck:

vorher: $2,4 \cdot 10^{-9}$ mbar

während: $1,3 \cdot 10^{-8}$ mbar

Gesamtzeit: 20,8 h

CT58

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₃₂₆

Substrat: PMMA/Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,17 A

Emis.: 30,2 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 899 V

Temp.: 26 °C

Zeit: 60 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 40 s

Druck:

vorher: $7,5 \cdot 10^{-10}$ mbar

während: $5,5 \cdot 10^{-9}$ mbar

Gesamtzeit: 9,1 h

CT59

Abfolge: Cr(-Te-Cr)₃₂₆

Substrat: PMMA/Si(100)

Chrom: E-Beam

Fil.: 2,21 A

Emis.: 31,0 mA

Flux: 1,00 μ A

HV: 876 V

Temp.: 30 °C

Zeit: 60 s

Tellur: K-Cell

Temp.: 400 °C

Zeit: 20 s

Druck:

vorher: $7,5 \cdot 10^{-10}$ mbar

während: $1,2 \cdot 10^{-8}$ mbar

Gesamtzeit: 7,3 h

C.6 D8 Meßparameter

Reflektometrie - Messungen

Verwendete Parameterfiles

A: Apertur, S: Streustrahl, F: Filter, D: Detektor

Probe	Meßfile .RAW	Parameterfile .DQL	Blenden			
			A	S	F	D
CT03	CT032002	refkurz_2_0-8slit	1	-	-	0,1
CT07	CT072001	ref2h_4slit_09	1	2x10	-	0,1
CT07	CT072002	ref2h_4slit_09	1	2x10	-	0,1
CT09	CT092001	ref2h_4slit_09	1	2x10	-	0,1
CT13	CT132001	ref2h_4slit_c	1	2x10	-	0,1
CT22	CT222001	ref2h_4slit_c	1	2x10	-	0,1
CT23	CT232001	ref2h_4slit_09	1	2x10	-	0,1
CT23	CT232002	ref2h_4slit_b	1	2x6	-	0,1
CT24	CT242001	ref2h_4slit_c	1	2x6	-	0,1
CT25	CT252001	ref2h_4slit1k0	1	2x6	-	0,1
CT25	CT252002	ref4h_8slit1k0	1	2x6	-	0,1
CT31	CT312001	ref2h_4slit_c	1	2x6	-	0,1
CT32	CT322001	ref2h_4slit_c	1	2x6	-	0,1
CT34	CT342001	ref2h_4slit09	1	2x6	-	0,1
CT35	CT352001	ref2h_4slit_c	1	2x6	-	0,1
CT36	CT362001	ref2h_4slit_b	1	2x6	-	0,1
CT45	CT452001	ref2h_4slit_b	1	2x6	-	0,1
CT45	CT452002	ref2h_4slit05	0,6	0,2	2x3	0,2
CT52	CT522001	ref6min2slit06	0,6	0,2	2x3	0,2

Beugungs - Messungen

Verwendete Parameterfiles

A: Apertur, S: Streustrahl, F: Filter, D: Detektor

Probe	Meßfile .RAW	Parameterfile .DQL	Blenden			
			A	S	F	D
CT22	CT222401	brg_15h	1	2x10	-	0,6
CT23	CT232401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT24	CT242401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT25	CT252401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT32	CT322401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT34	CT342401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT35	CT352401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT36	CT362401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT45	CT452401	brg_15h	1	2x6	-	0,6
CT48	CT482401	brg_15h2	0,6	-	2x3	0,6
CT52	CT522401	brg_15h	0,6	-	2x6	0,6
CT58	CT58DSC	brg1h10_65	0,6	-	2x3	0,6
CT59	CT59DSC	brg1h10_65	0,6	-	2x3	0,6

Temperaturaufgelöste Messungen der Proben CT22 - CT25

Alle Röntgenpulverbeugungs - Messungen wurden mit dem Parameterfile brg_15h.dql durchgeführt. Als Blenden wurden Apertur: 1 mm, Streustrahl: 2x6 mm, Filter: - und Detektor: 0,6 mm eingesetzt. Die Filenamen der Messungen entsprechen denen der Reflektometriemessungen in der folgenden Tabelle. Als Blenden wurden 1 mm / 2x6 mm / - / 0,1 mm verwendet.

Probe	Temperatur / °C	File .RAW	Parameterfile .DQL
CT22A	150	CT22A2001	ref2h4_slit_c
CT22B	200	CT22B2001	ref2h4_slit_c
CT22C	250	CT22C201	ref2h4_slit_c
CT22D	300	CT22D201	ref2h4_slit_c
CT22E	350	CT22E201	ref2h4_slit_c
CT22F	400	CT22F201	ref2h4_slit_c
CT22G	450	CT22G201	ref2h4_slit
CT23A	150	CT23A2001	ref2h4_slit_c
CT23B	200	CT23B2001	ref2h4_slit_c
CT23C	250	CT23C201	ref2h4_slit09
CT23D	300	CT23D201	ref2h4_slit_c
CT23E	350	CT23E201	ref2h4_slit_c
CT23F	400	CT23F201	ref2h4_slit_c
CT23G	450	CT23G201	ref2h4_slit01

Probe	Temperatur / °C	File .RAW	Parameterfile .DQL
CT24A	150	CT24A2001	ref2h4_slit_c
CT24B	200	CT24B201	ref2h4_slit_b
CT24C	250	CT24C201	ref2h4_slit_c
CT24D	300	CT24D201	ref2h4_slit_b
CT24E	350	CT24E201	ref2h4_slit_b
CT24F	400	CT24F201	ref2h4_slit_b
CT24F	400	CT24F202	ref2h4_slit_b
CT24G	450	CT24G201	ref2h4_slit
CT25A	100	CT25A2001	ref2h4_slit_b
CT25A	125	CT25A2002	ref2h_8slit1k0
CT25B	150	CT25B201	ref2h4_slit_c
CT25C	175	CT25C201	ref2h4_slit_b
CT25D	200	CT25D201	ref2h4_slit_c
CT25E	225	CT25E201	ref2h4_slit_c
CT25F	250	CT25F201	ref2h4_slit_b
CT25G	275	CT25G201	ref2h4_slit_b
CT25G	300	CT25G201	ref2h4_slit_b
CT25H	325	CT25H201	ref2h4_slit_b
CT25I	350	CT25I201	ref2h4_slit

Temperaturaufgelöste Messungen der Probe CT45

Für die ersten Messungen wurden folgende Blenden Apertur: 1 mm, Streustrahl: 2x6 mm, Filter: -, Detektor: 0,6 mm eingesetzt. Ab 150°C wurde folgende Blendenkombination verwendet: 0,6 mm / - / 2x6 mm / 0,6 mm.

raw - File	dql - File	T/°C
CT45Temp	CT45	30 - 125
CT45Temp_2	CT45_2	130 - 500
CT45_30	CT45_3	30

Typ	Meßbereich /°2θ	Step /°2θ	Steptime /s	Meßzeit
Temperung	10 - 64,96	0,06	24	6 h 7'
Messung 1	10 - 14,98	0,06	2	2' 48"
Messung 2	22 - 35,98	0,06	2	7' 48"

Temperaturaufgelöste Messungen der Probe CT52

Als Blenden wurden 0,6 mm / - / 2x6 mm / 0,6 mm verwendet. Das xxx in der Tabelle steht für die jeweilige Temperatur. Es wurden Messungen zw. 70 und 500 °C durchgeführt.

raw - File	dql - File
CT52_RT1	htk_10_65_2s
CT52_RT2	htk_30m
CT52_xxx	htk_30m
CT52_RTnach	htk_5h

Temperaturaufgelöste Messungen der Probe CT51

Als Blenden wurden 0,6 mm / - / 2x6 mm / 0,6 mm verwendet. Das xxx in der Tabelle steht für die jeweilige Temperatur. Es wurden Messungen zw. 80 und 325 °C durchgeführt.

raw - File	dql - File
CT51_RT	htk_15h
CT51_RT2	htk_30m
CT51_RT3	htk_1h
CT51_90m	htk_90m
CT51_xxx	htk_90m_xxxc

Parameterfiles

Parameterfile: brg_15h.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,02° 2θ
Schrittdauer:	19 s
Meßbereich:	10 - 65° 2θ
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: brg_15h2.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,04° 2θ
Schrittdauer:	40 s
Meßbereich:	10 - 65° 2θ
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: brg1h10_65.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Schrittdauer:	4 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ct45.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Bereiche:	60
Aufheizbereich:	
Schrittdauer:	24 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ
Heizrate:	0,05 K·s ⁻¹
Meßbereich1:	
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	10 - 14,98° 2θ
Meßbereich2:	
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	22 - 35,98° 2θ

Parameterfile: ct45_2.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Bereiche:	60
Aufheizbereich:	
Schrittdauer:	24 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ
Heizrate:	0,05 K·s ⁻¹
Meßbereich1:	
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	10 - 14,98° 2θ
Meßbereich2:	
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	22 - 35,98° 2θ

Parameterfile: ct45_3.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Bereiche:	60
Aufheizbereich:	
Schrittdauer:	24 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ
Heizrate:	0,05 K·s ⁻¹
Meßbereich1:	
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	10 - 14,98° 2θ
Meßbereich2:	
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	22 - 35,98° 2θ

Parameterfile: htk_10_65_2s.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,05° 2θ
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	10 - 65° 2θ
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: htk_15h.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Schrittdauer:	60 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: htk_1h.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Bereiche:	119
Schrittdauer:	4 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ

Parameterfile: htk_30m.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Bereiche:	119
Schrittdauer:	2 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ

Parameterfile: htk_5h.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Schrittdauer:	20 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ

Parameterfile: htk_90m.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Bereiche:	119
Schrittdauer:	6 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ

Parameterfile: htk_90m_100c.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,06° 2θ
Cu - Absorber:	-
Bereiche:	119
Schrittdauer:	6 s
Meßbereich:	10 - 64,96° 2θ
Temperatur:	373 K
Heizrate:	0,05 K·s ⁻¹

Parameterfile: ref2h_4slit.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,6° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,6 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	50 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref2h_4slit_01.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,1° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,1 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	50 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref2h_4slit_05.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,5° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,5 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	50 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref2h_4slit_09.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,9° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,9 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	50 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref2h_4slit_1k0.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 1,0° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	1,0 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	50 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref2h_4slit_b.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,7 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	50 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref2h_4slit_c.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,8° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,8 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	50 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref4h_8slit_1k0.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 1,0° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	1,0 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,3° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3 - 4,0° 2θ
Schrittdauer:	10 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 5	
Meßbereich:	4,0 - 8,0° 2θ
Schrittdauer:	30 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: ref6min_2slit06.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,01° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,6° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,6 - 1,7° 2θ
Schrittdauer:	1 s
Cu - Absorber:	-
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7 - 2,0° 2θ
Schrittdauer:	5 s
Cu - Absorber:	-

Parameterfile: refkurz_2_0-8slit.dql

Leistung:	40 kV×40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continous
Schrittweite:	0,005° 2θ
Bereich 1	
Meßbereich:	0 - 0,8° 2θ
Schrittdauer:	2 s
Cu - Absorber:	1
Bereich 2	
Meßbereich:	0,8 - 2,0° 2θ
Schrittdauer:	2 s
Cu - Absorber:	-

C.7 Reflektometrie Anpassungsparameter

Cr - Te - Cr - Film (CT22)

Name	Schichtdicke /nm	Rauhigkeit /nm	Dichte /g·cm ⁻³
Cr ₂ O ₃	3,3	0,1	4,1
Cr	8,4	0,1	5,9
Cr / Te	0,7	0,5	5,9
Te	47,3	0,2	6,4
Cr / Te	0,5	1,0	5,6
Cr	6,2	0,1	5,2
Cr / SiO ₂	0,8	1,4	2,3
SiO ₂	0,4	2,0	2,4
Si	Substrat	0,3	2,3

Schichtdicken des Cr - Te - Cr - Films CT22 nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen

Die Anpassungen konnten nur bis zur Messung nach dem Tempern bei 350 °C durchgeführt werden. Alle Anpassungsversuche bei den anderen Messungen scheiterten.

Name	Schichtdicken /nm				
	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
Cr ₂ O ₃	2,0	2,5	2,0	3,0	2,0
Cr	4,1	4,6	4,2	9,6	4,2
Cr / Te	0,3	0,6	1,5	2,0	1,5
Te	65,9	63,7	59,9	56,5	58,9
Cr / Te	0,9	1,3	0,5	0,2	0,5
Cr	10,4	9,4	6,4	9,1	6,1
Cr / SiO ₂	0,3	0,3	7,2	3,9	7,3
SiO ₂	1,0	0,5	0,2	0,2	0,2

Cr (- Te - Cr)₂ - Film (CT23)

Name	Schichtdicke /nm	Rauigkeit /nm	Dichte /g·cm ⁻³
Cr ₂ O ₃	3,1	0,1	1,9
Cr	8,4	0,1	5,6
Cr / Te	0,4	0,5	5,3
Te	19,1	0,2	5,7
Cr / Te	0,6	0,4	5,3
Cr	3,0	0,1	4,5
Cr / Te	1,7	0,4	4,4
Te	35,7	0,2	4,4
Cr / Te	1,1	1,5	1,2
Cr	2,9	0,1	2,9
Cr / SiO ₂	0,3	2,1	1,6
SiO ₂	0,4	1,9	1,6
Si	Substrat	0,3	2,3

Schichtdicken des Cr (- Te - Cr)₂ - Films CT23 nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen

Die Anpassungen konnten nur bis zur Messung nach dem Tempern bei 250 °C durchgeführt werden. Alle Anpassungsversuche bei den anderen Messungen scheiterten.

Name	Schichtdicken /nm		
	150 °C	200 °C	250 °C
Cr ₂ O ₃	3,2	2,9	3,9
Cr	9,8	8,9	8,1
Cr / Te	0,4	0,4	0,3
Te	26,9	25,4	42,5
Cr / Te	0,6	0,8	0,5
Cr	2,0	1,7	3,3
Cr / Te	1,3	1,1	1,1
Te	33,8	42,5	30,5
Cr / Te	0,7	0,9	0,5
Cr	1,7	2,0	1,4
Cr / SiO ₂	0,3	0,3	0,3
SiO ₂	2,0	1,7	1,7

C.8 DSC Meßparameter

CT48 (File: CT48.SDD)

Schutzgas:	Argon	
Kalibrierkurve:	ALPAN10K.TDD	
Aufheiz- / Abkühlrate:	10 K s ⁻¹	
	Startwert	Zielwert
1. Zyklus:		
Aufheizen:	20 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C
2. Zyklus:		
Aufheizen:	30 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C
3. Zyklus:		
Aufheizen:	30 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C

CT58 (File: CT58.SDD)

Schutzgas: Stickstoff

Kalibrierkurve: ALPAN10K.TDD

Aufheiz- / Abkühlrate: 10 K s⁻¹

	Startwert	Zielwert
1. Zyklus:		
Aufheizen:	25 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C
2. Zyklus:		
Aufheizen:	30 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C
3. Zyklus:		
Aufheizen:	30 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C

CT59 (File: CT59.SDD)

Schutzgas: Stickstoff

Kalibrierkurve: ALPAN10K.TDD

Aufheiz- / Abkühlrate: 10 K s⁻¹

	Startwert	Zielwert
1. Zyklus:		
Aufheizen:	25 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C
2. Zyklus:		
Aufheizen:	30 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C
3. Zyklus:		
Aufheizen:	30 °C	550 °C
Abkühlen:	550 °C	30 °C

Literaturverzeichnis

- [1] DISALVO, F. J.: Solid-State Chemistry: A Rediscovered Chemical Frontier. In: *Science* 247 (1990), S. 649 – 655
- [2] WEDLER, G.: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 3., durchges. Aufl. Weinheim, New York : VCH, 1987
- [3] SCHÄFER, H.: Zur Situation der präparativen Festkörperchemie. In: *Angew. Chem.* 83 (1971), S. 35 – 42
- [4] SCHÖLLHORN, R.: Festkörperchemie: Rückkehr zum Gleichgewicht. In: *Angew. Chem.* 108 (1996), S. 2493 – 2494
- [5] FISTER, L. ; JOHNSON, D. C.: Controlling Solid-State Reaction Mechanisms Using Diffusion Length in Ultrathin-Film Superlattice Composites. In: *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), S. 4639 – 4644
- [6] HERD, S. ; TU, K. N. ; AHN, K. Y.: Formation of an amorphous Rh-Si alloy by interfacial reaction between amorphous Si and crystalline Rh thin films. In: *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983), S. 597 – 599
- [7] CLEMENS, B. M. ; BUCHHOLZ, J. C.: Amorphous Phase Formation in Solid State Reactions of Layered Nickel Zirconium Films. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 37 (1985), S. 559 – 564
- [8] COULMAN, B. ; CHEN, H.: Kinetics of Pd₂Si layer growth measured by an X-ray diffraction technique. In: *J. Appl. Phys.* 59 (1986), S. 3467 – 3474
- [9] GAS, P. ; D'HEURLE, F. M. ; LEGOUES, F. K. ; LAPLACA, S. J.: Formation of intermediate phases, Ni₃Si₂ and Pt₆Si₆: Nucleation, identification, and resistivity. In: *J. Appl. Phys.* 59 (1986), S. 3458 – 3466
- [10] NAVA, F. ; PSARAS, P. A. ; TAKAI, H. ; TU, K. N.: Phase transformations in alloy and bilayer thin films of vanadium and silicon. In: *J. Appl. Phys.* 59 (1986), S. 2429 – 2438

- [11] GÖSELE, U. ; TU, K. N.: "Critical thickness" of amorphous phase formation in binary diffusion couples. In: *J. Appl. Phys.* 66 (1989), S. 2619 – 2626
- [12] DESRÉ, P. J. ; YAVARI, A. R.: Suppression of Crystal Nucleation in Amorphous Layers with Sharp Concentration Gradients. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), S. 1533 – 1536
- [13] WALSER, R. M. ; BENÉ, R. W.: First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces. In: *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976), S. 624 – 625
- [14] TSAUR, B. Y. ; LAU, S. S. ; MAYER, J. W. ; NICOLET, M.-A.: Sequence of phase formation in planar metal-Si reaction couples. In: *Appl. Phys. Lett.* 38 (1981), S. 922 – 924
- [15] NEUMÜLLER, O.-A. (Hrsg.): *Römpps Chemielexikon*. 8. Aufl. Stuttgart : Franckh, 1988
- [16] SCHUBERT, U. ; HÜSING, N.: *Synthesis of Inorganic Materials*. 1. Aufl. Weinheim, New York, Chichester : Wiley-VCH, 2000
- [17] SAUNDERS, N. ; MIODOWNIK, A. P.: Thermodynamic aspects of amorphous phase formation. In: *J. Mater. Res.* 1 (1986), S. 38 – 46
- [18] HILZINGER, H.-R. ; WARLIMONT, H.: Amorphe und nanokristalline Metalle. In: *Spektrum der Wissenschaft Digest: Moderne Werkstoffe* 3 (1996), S. 113 – 115
- [19] BRIEHL, H.: *Chemie der Werkstoffe*. 1. Aufl. Stuttgart : B. G. Teubner, 1995
- [20] BERGMANN, W.: *Werkstofftechnik - Teil 1: Grundlagen*. 3., neu bearb. Aufl. München, Wien : Carl Hanser Verlag, 2000
- [21] GREER, A. L.: Metallic glasses. In: *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997), S. 412 – 416
- [22] NOVET, T. ; MCCONNELL, J. M. ; JOHNSON, D. C.: Low-Temperature Reaction of Buried Metal-Silicon Interfaces: The Evolution of Interfacial Structure. In: *Chem. Mater.* 4 (1992), S. 473 – 478
- [23] NOVET, T. ; JOHNSON, D. C.: New Synthetic Approach to Extended Solids: Selective Synthesis of Iron Silicides via the Amorphous State. In: *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), S. 3398 – 3403

- [24] MAYER, J. W. ; POATE, J. M. ; TU, K.-N.: Thin Films and Solid-Phase Reactions: Traffic in a submicron world. In: *Science* 190 (1975), S. 228 – 234
- [25] FISTER, L. ; NOVET, T. ; GRANT, C. A. ; JOHNSON, D. C.: Controlling Solid State Reactions via Rational Design of Superlattice Reactants. In: MALLOUK, T. E. (Hrsg.): *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids* Bd. 2. JAI Press Inc., 1994, S. 155 – 234
- [26] PROKES, S. M. ; SPAEPEN, F.: Interdiffusion in Si/Ge amorphous multilayer films. In: *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985), S. 234 – 236
- [27] FLEMING, R. M. ; MCWHAN, D. B. ; GOSSARD, A. C. ; WIEGMANN, W. ; LOGAN, R. A.: X-ray diffraction study of interdiffusion and growth in $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_m$ multilayers. In: *J. Appl. Phys.* 51 (1980), S. 357 – 363
- [28] NOH, M. ; JOHNSON, C. D. ; HORNBOSTEL, M. D. ; THIEL, J. ; JOHNSON, D. C.: Control of Reaction Pathway and the Nanostructure of Final Products through the Design of Modulated Elemental Reactants. In: *Chem. Mater.* 8 (1996), S. 1625 – 1635
- [29] FISTER, L. ; LI, X.-M. ; MCCONNELL, J. ; NOVET, T. ; JOHNSON, D. C.: Deposition system for synthesis of modulated, ultrathin-film composites. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993), S. 3014 – 3019
- [30] JOHNSON, D. C.: Controlled synthesis of new compounds using modulated elemental reactants. In: *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998), S. 159 – 167
- [31] SCHNEIDMILLER, R. ; HORNBOSTEL, M. D. ; JOHNSON, D. C.: Kinetics of Formation of Molybdenum Selenides from Modulated Reactants and Structure of the New Compound Mo_3Se . In: *Inorg. Chem.* 36 (1997), S. 5894 – 5899
- [32] NOVET, T. ; XU, Z. ; KEVAN, S. D. ; JOHNSON, D. C.: The use of superlattices to probe and control reactions at buried interfaces. In: *Mat. Sci. Eng. A* 162 (1993), S. 115 – 122
- [33] XU, Z. ; TANG, Z. ; KEVAN, S. D. ; NOVET, T. ; JOHNSON, D. C.: Effect of structural incoherence on the low-angle diffraction pattern of synthetic multilayer materials. In: *J. Appl. Phys.* 74 (1993), S. 905 – 912

- [34] FUKUTO, M. ; HORNBOSTEL, M. D. ; JOHNSON, D. C.: Use of Superlattice Structure To Control Reaction Mechanism: Kinetics and Energetics of Nb₅Se₄ Formation. In: *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 9136 – 9140
- [35] FUKUTO, M. ; ANDERSON, J. ; HORNBOSTEL, M. D. ; JOHNSON, D. C. ; HUANG, H. ; KEVAN, S. D.: The effect of layer thickness and composition on the kinetics of solid state reactions in the niobium-selenium system studied using superlattice reactants. In: *J. Alloys Comp.* 248 (1997), S. 59 – 65
- [36] NOH, M. ; THIEL, J. ; JOHNSON, D. C.: Research News: Crystalline Superlattices with Designed Structure from Elementally Modulated Reactants. In: *Adv. Mat.* 8 (1996), S. 596 – 599
- [37] NOH, M. ; JOHNSON, D. C.: Designed Synthesis of Solid State Structural Isomers from Modulated Reactants. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 9117 – 9122
- [38] NOH, M. ; JOHNSON, D. C.: Kontrollierte Synthese von [TiSe₂]_m[NbSe₂]_n-Überstrukturen aus modulierten Reaktanten. In: *Angew. Chem.* 108 (1996), S. 2805 – 2809
- [39] NOH, M. ; THIEL, J. ; JOHNSON, D. C.: Synthesis of Crystalline Superlattices by Controlled Crystallization of Modulated Reactants. In: *Science* 270 (1995), S. 1181 – 1184
- [40] SHIN, H.-J. ; JEONG, K. ; JOHNSON, D. C. ; KEVAN, S. D. ; NOH, M. ; WARWICK, T.: Study of TiSe₂/NbSe₂ Superlattices with Scanning Transmission X-ray Microscopy. In: *J. Korean Phys. Soc.* 30 (1997), S. 575 – 579
- [41] NOH, M. ; SHIN, H.-J. ; JEONG, K. ; SPEAR, J. ; JOHNSON, D. C. ; KEVAN, S. D. ; WARWICK, T.: Lateral structure of (TiSe₂)_n(NbSe₂)_m superlattices. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), S. 7787 – 7792
- [42] NOH, M. ; JOHNSON, D. C. ; ELLIOT, G. S.: Variations in the Conductive and Superconductive Properties of {[TiSe₂]_l[NbSe₂]_m}_n Superlattices as a Function of Superlattice Structure. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2894 – 2901
- [43] HUGHES, T. A. ; KEVAN, S. D. ; COX, D. E. ; JOHNSON, D. C.: Synthesis of Superlattices of Intercalated Transition Metal Dichalcogenides. In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), S. 8910 – 8915

- [44] OVERBAY, M. ; NOVET, T. ; JOHNSON, D. C.: The Low Temperature Synthesis of Vanadium Selenides Using Superlattice Reactants. In: *J. Solid State Chem.* 123 (1996), S. 337 – 343
- [45] HORNBOSTEL, M. D. ; FUKUTO, M. ; JOHNSON, D. C.: Extension of Multilayer Precursor Synthesis to the Ternary $\text{In}_x\text{Nb}_3\text{Se}_4$ System. In: *J. Solid State Chem.* 117 (1995), S. 290 – 293
- [46] HORNBOSTEL, M. D. ; HYER, E. J. ; EDVALSON, J. H. ; JOHNSON, D. C.: Systematic Study of New Rare Earth Element-Iron-Antimony Skutterudites Synthesized Using Multilayer Precursors. In: *Inorg. Chem.* 36 (1997), S. 4270 – 4274
- [47] HORNBOSTEL, M. D. ; HYER, E. J. ; THIEL, J. ; JOHNSON, D. C.: Rational Synthesis of Metastable Skutterudite Compounds Using Multilayer Precursors. In: *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), S. 2665 – 2668
- [48] SELLINSCHEGG, H. ; STUCKMEYER, S. L. ; HORNBORSTEL, M. D. ; JOHNSON, D. C.: Synthesis of Metastable Post-Transition-Metal Iron Antimony Skutterudites Using the Multilayer Precursor Method. In: *Chem. Mater.* 10 (1998), S. 1096 – 1101
- [49] MOSS, S. ; NOH, M. ; JEONG, K. H. ; KIM, D. H. ; JOHNSON, D. C.: Synthesis of Designed W-WSe₂ Heterostructures from Superlattice Reactants. In: *Chem. Mater.* 8 (1996), S. 1853 – 1857
- [50] OYELARAN, O. ; NOVET, T. ; JOHNSON, C. D. ; JOHNSON, D. C.: Controlling Solid-State Reaction Pathways: Composition Dependence in the Nucleation Energy of InSe. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 2422 – 2426
- [51] WILLIAMS, J. R. ; JOHNSON, M. ; JOHNSON, D. C.: Composition Dependence of the Nucleation Energy of Iron Antimonides from Modulated Elemental Reactants. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), S. 1645 – 1649
- [52] SCHNEIDMILLER, R. ; BENTLEY, A. ; HORNBOSTEL, M. D. ; JOHNSON, D. C.: The Use of Ternary Cations to Control Nucleation: Avoiding Binary Compounds as Reaction Intermediates. In: *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), S. 3142 – 3149
- [53] JOHNSON, C. D. ; ANDERSON, K. ; GROMKO, A. D. ; JOHNSON, D. C.: Variation of the Nucleation Energy of Molybdenum Silicides

- as a Funktion of the Composition of an Amorphous Precursor. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), S. 5226 – 5232
- [54] ELLIOT, G. S. ; GROMKO, A. D. ; VANDE VEEGAETE, F. ; JOHNSON, C. D. ; JOHNSON, D. C.: Layer-thickness dependence of the conductive properties of Mo/Si multilayers. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 8805 – 8811
- [55] UNGER, K. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, H. G. (Hrsg.): *Verbindungshalbleiter*. 1. Aufl. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., 1986
- [56] NEUROTH, N.: Glas als optischer Werkstoff. In: *Spektrum der Wissenschaft Digest: Moderne Werkstoffe* 3 (1996), S. 6 – 17
- [57] RÜSSEL, C. ; EHRT, D.: Neue Entwicklungen in der Glaschemie. In: *Chem. in unserer Zeit* 32 (1998), S. 126 – 135
- [58] RUDDEN, M. N. ; WILSON, J.: *Elementare Festkörperphysik und Halbleiterelektronik*. 1. Aufl. Heidelberg, Berlin, Oxford : Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 1995
- [59] SZE, S. M.: *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. 1. Ed. New York, Chichester, Brisbane : John Wiley and Sons, 1985
- [60] TREMEL, W.: Schmiermittel aus Zwiebelschalen-Chalcogeniden. In: *Chem. in unserer Zeit* 31 (1997), S. 253 – 254
- [61] MERZ, K. W. (Hrsg.) ; JEHN, H. A. (Hrsg.): *Praxishandbuch moderne Beschichtungen*. 1. Aufl. München : Hanser, 2001
- [62] TOPSOE, H. ; MASSOTH, F. E. ; CLAUSSEN, B. S. ; ANDERSON, J. R. (Hrsg.) ; BOUDART, M. (Hrsg.): *Catalysis-Science and Technology*. Bd. 11. Berlin : Springer, 1996
- [63] HAREL-MICHAUD, V. ; PESNEL-LEROUX, G. ; BUREL, L. ; CHEVREL, R. ; GEANTET, C. ; CATTENOT, M. ; VRINAT, M.: Nickel Chevrel phase supported on porous alumina. In: *J. Alloys Comp.* 317 - 318 (2001), S. 195 – 200
- [64] CORMA, A. ; MARTÍNEZ, A. ; MARTÍNEZ-SORIA, V. ; MONTÓN, J. B.: Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst. In: *J. Catal.* 153 (1995), S. 25 – 31

- [65] KISCH, H. ; LINDNER, W.: Synthesen durch Halbleiter-Photokatalyse. In: *Chem. in unserer Zeit* 35 (2001), S. 250 – 257
- [66] ASM: *International Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd Ed. Plus Updates
- [67] HARALDSEN, H. ; NEUBER, A.: Magnetochemische Untersuchungen. XXVII. Magnetische und röntgenographische Untersuchungen am System Chrom-Tellur. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 234 (1937), S. 353 – 371
- [68] ANDRESEN, A. F.: A Neutron Diffraction Investigation of Cr_2Te_3 and Cr_5Te_6 . In: *Acta Chem. Scand.* 17 (1963), S. 1335 – 1342
- [69] CHEVRETON, M. ; BERTAUT, E. F. ; JELLINEK, F.: Quelques remarques sur le système Cr-Te. In: *Acta Cryst.* 16 (1963), S. 431
- [70] VAN CON, K. ; SUCHET, J. ; DUPOUY, G.: Étude cristallographique et propriétés électriques des alliages de composition CrTe_x . In: *C. R. Acad. Sci.* 256 (1963), S. 2823 – 2826
- [71] GRØNVOLD, F. ; WESTRUM JR., E. F.: Heat Capacities of Cr_5Te_6 , Cr_3Te_4 and Cr_2Te_3 from 5 to 350 K. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964), S. 272 – 282
- [72] CHEVRETON, M. ; MURAT, M. ; BERTAUT, E. F.: Structure et conductibilité électrique des Tellurures de Chrome. In: *Coll. CNRS* 157 (1967), S. 49 – 53
- [73] HASHIMOTO, T. ; YAMAGUCHI, M.: Magnetic Properties of Cr_7Te_8 . In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 27 (1969), S. 1121 – 1126
- [74] IDO, H. ; SHIRAKAWA, K. ; SUZUKI, T. ; KANEKO, T.: Exchange Striction of Ferromagnetic Compound CrTe. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 26 (1969), S. 663 – 665
- [75] NAGASAKI, H. ; WAKABAYASHI, I. ; MINOMURA, S.: The pressure dependence of the lattice parameters of CrTe and CrSb. In: *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969), S. 2405 – 2408
- [76] ANDRESEN, A. F.: The Magnetic Structure of Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 , and Cr_5Te_6 . In: *Acta Chem. Scand.* 24 (1970), S. 3495 – 3509

- [77] GORDIENKO, V. A. ; ZUBENKO, V. V. ; NIKOLAEV, V. I.: Spontaneous Magnetostriction of CrTe. In: *Sov. Phys. JETP* 30 (1970), S. 864 – 865
- [78] OZAWA, K. ; YOSHIMI, T. ; IRIE, M. ; YANAGISAWA, S.: Effect of Pressure on the Curie Point of $\text{Cr}_{(1-\delta)}\text{Te}$ System with the Pseudo-NiAs-Type Structure. In: *phys. stat. sol. (a)* 11 (1972), S. 581 – 588
- [79] BABOT, D. ; CHEVRETON, M.: Conductibilité Electrique aux Basses Températures des Composés Binaires Cr_2X_3 et Cr_3X_4 (X = S, Se ou Te). In: *J. Solid State Chem.* 8 (1973), S. 166 – 174
- [80] GRØNVOLD, F.: Heat capacities and thermodynamic properties of Cr_3Te_4 and Ni_3Te_4 from 298 to 950 K. Structural order-disorder transitions. In: *J. Chem. Thermodyn.* 5 (1973), S. 545 – 551
- [81] HAMASAKI, T. ; HASHIMOTO, T. ; YAMAGUCHI, Y. ; WATANABE, H.: Neutron Diffraction Study of Cr_2Te_3 Single Crystal. In: *Solid State Commun.* 16 (1975), S. 895 – 897
- [82] LÉGER, J. M. ; BASTIDE, J. P.: Variation de la température de Curie de $\text{Cr}_3\text{□Te}_4$ sous très haute pression. In: *phys. stat. Sol. (a)* 29 (1975), S. 107 – 113
- [83] IPSEK, H. ; KLEPP, K. O. ; KOMAREK, K. L.: Thermodynamic Properties of Chromium-Tellurium Alloys. In: *Mh. Chemie* 111 (1980), S. 761 – 770
- [84] KLEPP, Kurt O. ; IPSEK, Herbert: CrTe_3 - ein neues Übergangsmetall-Polytellurid. In: *Angew. Chem.* 94 (1982), Nr. 12, S. 931 – 932
- [85] IPSEK, H. ; KOMAREK, K. I. ; KLEPP, K. O.: Transition Metal-Chalcogen Systems VIII: The Cr-Te Phase Diagram. In: *J. Less-Common Metals* 92 (1983), S. 265 – 282
- [86] YUZURI, M. ; SATO, M.: Magnetic properties of the $\text{Cr}_3\text{S}_{(4-x)}\text{Te}_x$. In: *J. Magn. Magn. Mat.* 70 (1987), S. 221 – 222
- [87] DIJKSTRA, J. ; WEITERING, H. H. ; VAN BRUGGEN, C. F. ; HAAS, C. ; DE GROOT, R. A.: Band-structure calculations, and magnetic and transport properties of ferromagnetic chromium tellurides (CrTe , Cr_3Te_4 , Cr_2Te_3). In: *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989), S. 9141 – 9161

- [88] HATAKEYAMA, K. ; KANEKO, T. ; YOSHIDA, H. ; OHTA, S. ; ANZAI, S.: Pressure effect on the Curie temperatures of $\text{Cr}_{(1-\delta)}\text{Te}$ compounds. In: *J. Magn. Magn. Mat.* 90-91 (1990), S. 175 – 176
- [89] SATO, K. ; AMAN, Y. ; HIRAI, M. ; FUJISAWA, M.: Reflectivity Spectra in Single Crystals of Cr_3Te_4 , Cr_2Te_3 and Cr_2Se_3 between 0.3 and 23 eV. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 59 (1990), S. 435 – 438
- [90] ZHANG, J. H. ; BIRDWHISTELL, T. L. T. ; O'CONNOR, C. J.: Magnetic and electrical properties of a new Chromium Telluride phase: CrTe_2 . In: *Solid State Commun.* 74 (1990), S. 443 – 446
- [91] CANADELL, E. ; JOBIC, S. ; BREC, R. ; ROUXEL, J.: Electronic Structure and Properties of Anionic Mixed Valence and Layered CrTe_3 : The Question of Extended Tellurium Bonding in Transition Metal Tellurides. In: *J. Solid State Chem* 98 (1992), S. 59 – 70
- [92] SATO, K. ; AMAN, Y. ; HONGU, H.: VUV-reflectivity, magneto-optical spectra and band structure in single crystals of Cr_3Te_4 . In: *J. Magn. Magn. Mat.* (1992), S. 1947 – 1948
- [93] OHTA, S. ; KANOMATA, T. ; KANEKO, T. ; YOSHIDA, H.: Pressure effect on the Curie temperature and thermal expansion of CrTe . In: *J. Phys.: Condens. Matter* 5 (1993), S. 2759 – 2768
- [94] SHIMADA, K. ; SAITOH, T. ; NAMATAME, H. ; FUJIMORI, A. ; MATOBA, M. ; HATAKEYAMA, K. ; ANZAI, S.: Photoemission Study of the Electronic Structure of the Ferromagnetic $\text{Cr}_{(1-\delta)}\text{Te}$ System. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), S. 355 – 356
- [95] TSUJI, T. ; KATO, T. ; NAITO, K.: Heat capacity of chromium-tellurium alloy at high temperatures. In: *J. Nucl. Mater.* 201 (1993), S. 120 – 125
- [96] OHTA, S. ; ADACHI, Y. ; KANEKO, T. ; YUZURI, M. ; YOSHIDA, H.: Thermal Expansion in Chromium Chalcogenides Cr_2X_3 (X=Se, Te). In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994), S. 2225 – 2230
- [97] VISWANATHAN, R. ; SAI BABA, M. ; LAKSHMI NARASIMHAN, T. S. ; BALASUBRAMANIAN, R. ; DARWIN ALBERT RAJ, D. ; MATHEWS, C. K.: Homogeneity ranges and thermodynamic properties of the Te-rich phases in the Cr-Te system. In: *J. Alloys Comp.* 206 (1994), S. 201 – 210

- [98] TSUJI, T. ; ISHIDA, K.: Heat capacities of Cr_5Te_8 and Ni_5Te_8 from 325 to 930 K. In: *Thermochim. Acta* 253 (1995), S. 11 – 18
- [99] SHIMADA, K. ; SAITOH, T. ; NAMATAME, H. ; FUJIMORI, A. ; ISHIDA, S. ; ASANO, S. ; MATOBA, M. ; ANZAI, S.: Photoemission study of itinerant ferromagnet $\text{Cr}_{(1-\delta)}\text{Te}$. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 7673 – 7683
- [100] BENSCH, W. ; HELMER, O. ; NÄTHER, C.: Determination and Redetermination of the Crystal Structures of Chromium Tellurides in the Composition Range $\text{CrTe}_{1.56}$ - $\text{CrTe}_{1.67}$: Trigonal Di-Chromium Tri-Telluride Cr_2Te_3 , Monoclinic Penta-Chromium Octa-Telluride Cr_5Te_8 , and the five Layer Superstructure of Trigonal Penta-Chromium Octa-Telluride Cr_5Te_8 . In: *Mat. Res. Bull.* 32 (1997), S. 305 – 318
- [101] KANOMATA, T. ; SUGAWARA, Y. ; KAMISHIMA, K. ; MITAMURA, H. ; GOTO, T. ; OHTA, S. ; KANEKO, T.: Pressure effect on spontaneous magnetization of Cr_2Te_3 and Cr_5Te_8 . In: *J. Magn. Magn. Mat.* 177 - 181 (1998), S. 589 – 590
- [102] KRASCHINSKI, S.: *Charakterisierung und Eigenschaften von dünnen Chromfilmen und Chromtelluriden*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Diplomarbeit, 1998
- [103] KAWAKAMI, T. ; TANAKA, N. ; MOTIZUKI, K.: Pressure effect on electronic band structures of NiAs-type CrTe, CrSe and CrS. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 196 - 197 (1999), S. 629 – 631
- [104] KANOMATA, T. ; SUGAWARA, Y. ; KANEKO, T. ; KAMISHIMA, K. ; KATORI, H. A. ; GOTO, T.: Giant magnetovolume effect of CrTe. In: *J. Alloys Comp.* 297 (2000), S. 5 – 8
- [105] KANOMATA, T. ; SUZUKI, N. ; NISHIHARA, H. ; KANEKO, T. ; KATO, H. ; FUJII, N. ; ISHIZUKA, M. ; ENDO, S.: Low-temperature magnetic behavior of $\text{Cr}_{48}\text{Te}_{52}$. In: *Physica B* 284 - 288 (2000), S. 1515 – 1516
- [106] AMINOFF, G.: Untersuchungen über die Kristallstrukturen von Wurzit und Rotnickelkies. In: *Z. Krist.* 58 (1923), S. 203 – 219
- [107] HAEFER, R. A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie Teil 1: Beschichtung von Oberflächen.* 1. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1987

- [108] MAHAN, J. E.: *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. 1. Aufl. New York, Chichester, Weinheim : John Wiley and Sons Inc., 2000
- [109] JEHN, H. A.: *Galvanische Schichten*. 2. neu bearb. und erw. Aufl. Renningen-Malsheim : expert-Verlag, 1999
- [110] DUDENREDAKTION (Hrsg.): *Duden: Die deutsche Rechtschreibung*. 22., bearb. u. erw. Aufl. RM Buch und Medien Vertrieb GmbH, 2000
- [111] EDELMANN, C.: *Vakuumphysik*. 1. Aufl. Heidelberg, Berlin : Spektrum Akademischer Verlag, 1998
- [112] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 2., durchges. Aufl. Stuttgart : Teubner, 1994
- [113] FLEGLER, S. L. ; HECKMAN JR., J. W. ; KLOMPARENS, K. L.: *Elektronenmikroskopie: Grundlagen - Methoden - Anwendungen*. 1. Aufl. Heidelberg, Berlin, Oxford : Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 1995
- [114] VICKERMAN, J. C. (Hrsg.): *Surface Analysis: The Principal Techniques*. Reprint. Chichester : John Wiley and Sons, 1998
- [115] LÜTH, H.: *Surface and Interfaces of Solid Materials*. 3. ed. upd. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1997
- [116] VENABLES, J. A.: *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. 1. Aufl. Cambridge : Cambridge University Press, 2000
- [117] SCHMAUS, R. *Basics 3: An Introduction to Materials for Use in Vacuum*. <http://www.ee.ualberta.ca/~schmaus/vacf/vacmat.html>. November 2000
- [118] BETTERIDGE, H. T. (Hrsg.): *Cassell's German Dictionary*. 10th Ed. New York : Macmillan Publishing Company, 1987
- [119] YATES JR., J. T.: *Experimental Innovations in Surface Science: A Guide to Practical Laboratory Methods and Instruments*. 1. Aufl. New York : Springer Verlag, 1998
- [120] MOVCHAN, B. A. ; DEMCHISHIN, A. V.: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide (russ.). In: *Fiz. Metallov. Metalloved* 28 (1969), S. 653 – 660

- [121] MOVCHAN, B. A. ; DEMCHISHIN, A. V.: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. In: *The physics of metals and metallography* 28 (1969), S. 83 – 90. – engl. Übersetzung v. Fiz. metal. metalloved.
- [122] THORNTON, J. A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974), S. 666 – 670
- [123] THORNTON, J. A.: The microstructure of sputter-deposited coatings. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986), S. 3059 – 3065
- [124] MESSIER, R. ; GIRI, A. P. ; ROY, R. A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984), S. 500 – 503
- [125] HEIDSIECK, H.: Status of vacuum and plasma technology. In: *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999), S. 324 – 338
- [126] MOOSHEIMER, U. ; BACH, H.-J.: Vakuumbdampfung biologisch abbaubarer Folien. In: *Spektrum der Wissenschaft Digest: Moderne Chemie II* 1 (2000), S. 90 – 93
- [127] KAYE, B. H.: *Science and the Detective*. 1. Aufl. Weinheim : VCH, 1995
- [128] BRUNDLE, C. R. (Hrsg.) ; EVANS JR., C. A. (Hrsg.) ; WILSON, S. (Hrsg.): *Encyclopedia of Materials Characterization*. 1. Aufl. Boston, London, Oxford : Butterworth-Heinemann, 1992
- [129] BETHGE, H. ; HEYDENREICH, J.: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1982
- [130] SOMORJAI, G. A.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. 1. Aufl. New York, Chichester, Brisbane : John Wiley and Sons Inc., 1994
- [131] AUCIELLO, O. (Hrsg.) ; KRAUSS, A. R. (Hrsg.): *In Situ Real-Time Characterization of Thin Films*. 1. Aufl. New York, Chichester, Weinheim : John Wiley and Sons Inc, 2001
- [132] HOLÝ, V. ; PIETSCH, U. ; BAUMBACH, T.: *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1999

- [133] TOLAN, M.: *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1999
- [134] BONNELL, D. A.: *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*. Weinheim : VCH, 1993
- [135] HOWLAND, R. ; BENATAR, L.: *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*. Sunnyvale/CA : Park Scientific Instruments, 1996
- [136] HAMANN, C. ; HIETSCHOLD, M.: *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. 1. Aufl. Berlin : Akademie Verlag, 1991
- [137] LANGE, R. H. ; BLÖDORN, J.: *Das Elektronenmikroskop TEM+REM: Leitfaden für Biologen und Mediziner*. 1. Aufl. Stuttgart, New York : Georg Thieme Verlag, 1981
- [138] HAHN-WEINHEIMER, P. ; HIRNER, A. ; WEBER-DIEFENBACH, K.: *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*. Überarb. Fassung. Braunschweig, Wiesbaden : Friedr. Vieweg u. Sohn, 1995
- [139] ENDER, E., Universität München, Diplomarbeit, 1991
- [140] KNOLL, A.: *Oberflächensensitive Röntgenbeugung mit konventionellen Strahlenquellen am Beispiel vergrabener Silizide*, Universität Karlsruhe, Diplomarbeit, 1996
- [141] KNOLL, A. *X-ray Reflectometry Theoretical Basics*. Bruker AXS. 1998
- [142] TOLAN, M. ; PRESS, W.: X-ray and neutron reflectivity. In: *Z. Kristallogr.* 213 (1998), S. 319 – 336
- [143] SINHA, S. K.: Surface structure reflectometry with X-rays. In: *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996), S. 645 – 652
- [144] NOVET, T. ; KEVAN, S. ; JOHNSON, D. C.: Low angle X-ray diffraction as a probe of reactions at buried interfaces and as characterization technique for thin films. In: *Mat. Sci. Eng. A* 195 (1995), S. 21 – 27
- [145] ZORN, G. M.: The New Siemens X-Ray Reflectometer A Tool with Out-standing Capabilities / Siemens AG. 1994 (337). – Analytical Application Note

- [146] LUKOSCHUS, K. A.: *Entwicklung, Aufbau und Automatisierung einer UHV-Aufdampfanlage sowie Untersuchungen zur Morphologie und Reaktivität dünner Schichten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Dissertation, 2000
- [147] WETZIG, K. ; THOMAS, J. ; BAUER, H.-D.: Analytical TEM for the investigation of thin functional layers. In: *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001), S. 143 – 149
- [148] HERZOG, S. *Persönliche Mitteilung*
- [149] WIESENDANGER, R.: Surface magnetism at the nanometer and atomic scale. In: *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999), S. 435 – 440
- [150] SKOOG, D. A. ; LEARY, J. J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen.* 4. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1996
- [151] ALLMANN, R.: *Röntgenpulverdiffraktometrie.* 1. Aufl. Köln : Sven von Loga, 1994
- [152] WARREN, B. E.: *X-Ray Diffraction.* 1. Aufl. New York : Dover Publications, 1990
- [153] MASSA, W.: *Kristallstrukturbestimmung.* 2., überarb. Aufl. Stuttgart : Teubner, 1996
- [154] JENKINS, R. ; SNYDER, R. L.: *Introduction to X-ray Powder Diffraction.* 1. Aufl. New York, Chichester, Brisbane : John Wiley and Sons, 1996
- [155] BISH, D. L. (Hrsg.) ; POST, J. E. (Hrsg.): *Reviews in Mineralogy.* Bd. 20: *Modern Powder Diffraction.* Washington, D. C. : The Mineralogical Society of America, 1989
- [156] SURYANARAYANA, C. ; GRANT NORTON, M.: *X-Ray Diffraction: A Practical Approach.* 1. Aufl. New York : Plenum Press, 1998
- [157] KRISCHNER, H. ; KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B.: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: Eine Einführung.* 5., neubearb. Aufl. Braunschweig, Wiesbaden : Friedr. Vieweg und Sohn, 1994
- [158] YOUNG, R. A. (Hrsg.): *The Rietveld Method.* Reprint. New York : Oxford University Press, 2000

- [159] LUKOSCHUS, K. ; KRASCHINSKI, S. ; HERZOG, S. ; BENSCH, W.: Design, construction, and performance of a low-cost deposition system for thin film multilayer. In: *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001), S. 4297 – 4299
- [160] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *Short Reference Guide of the Program Full-Prof.* 1998
- [161] AYLWARD, G. H. ; FINDLAY, T. J. V.: *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten.* 2. neu bearb. Aufl. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1986
- [162] WEAST, R. C. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics.* 66th Ed. Boca Raton : CRC Press Inc., 1986
- [163] *Powder Diffraction File Database Set 1-45.* International Centre for Diffraction Data. 1995
- [164] LEE, H. J.: Texture and morphology of sputtered Cr thin films. In: *J. Appl. Phys.* 57 (1985), S. 4037 – 4039
- [165] YOSHIKAWA, S. A. ; NOGAMI, J. ; QUATE, C. F. ; PIANETTA, P.: Behavior of tellurium on silicon (100). In: *Surf. Sci. Lett.* 321 (1994), S. L183 – L188
- [166] HIGUCHI, S. ; NAKANISHI, Y.: The growth of Ge on a Te / Si (001) surface: surface catalytic epitaxy. In: *Surf. Sci. Lett.* 254 (1991), S. L465 – L468
- [167] OTT, Ph. ; GÜNTHER, J. R.: Electron microscopic study of the epitaxial growth of thin single crystalline tellurium films on NaCl (001). In: *Thin Solid Films* 366 (2000), S. 100 – 101. – Film Te auf NaCl
- [168] NAGASHIMA, S.: Growth modes and surface structures of Te overlayers deposited on Au(111) surfaces. In: *Appl. Surf. Sci.* 144 - 145 (1999), S. 73 – 77
- [169] VALERI, S. ; PARADISI, P. ; LUCHES, P. ; DI BONA, A.: Growth and morphology of Te films on Mo. In: *Thin Solid Films* 352 (1999), S. 114 – 118
- [170] GOOSENS, M. ; MITTELBACH, F. ; SAMARIN, A.: *Der LaTeX Begleiter.* 1. Aufl. 4., unveränderter Nachdruck. Bonn : Addison-Wesley, 1998

- [171] KOPKA, H.: *LaTeX: eine Einführung*. 3., überarb. u. erw. Aufl. Bonn, München, Reading : Addison-Wesley, 1991
- [172] EBEL, H. F. ; BLIEFERT, C.: *Diplom- und Doktorarbeit: Anleitungen für den naturwissenschaftlich-technischen Nachwuchs*. 2., durchges. Aufl. Weinheim, New York, Basel : VCH, 1994

Lebenslauf

Sven Kraschinski

geboren am 03.03.1969 in Kiel

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1975 - 1979 Adolf-Reichwein-Grundschule, Kiel

1979 - 1986 Realschule Schönkirchen

Abschluß: mittlere Reife

1989 - 1992 Berufliche Schulen am Schützenpark

Fachgymnasium - Technischer Zweig -

Abschluß: allgemeine Hochschulreife

1986 - 1989

Ausbildung zum Chemielaboranten

in der Pädagogischen Hochschule Kiel

Wehrdienst

07/1992 - 09/1992 Ausbildung zum Sanitäter in der

Marineversorgungsschule, List auf Sylt

10/1992 - 06/1993 Marinefliegergeschwader 5, Kiel

Hochschulstudium

10/1993 - 05/1998 Studium der Chemie, Universität Kiel

Abschluß: Diplom

03/1997 - 05/1998 **Diplomarbeit**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel
bei Prof. Dr. W. Bensch

Titel: „Charakterisierung und Eigenschaften von
dünnen Chromfilmen und Chromtelluriden“

seit 05/1998

Promotion

Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel
bei Prof. Dr. W. Bensch

Titel: „Chromtelluride: Dünnschicht versus „Bulk“ -
David gegen Goliath?“

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig - abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer - und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Kiel, Dezember 2001