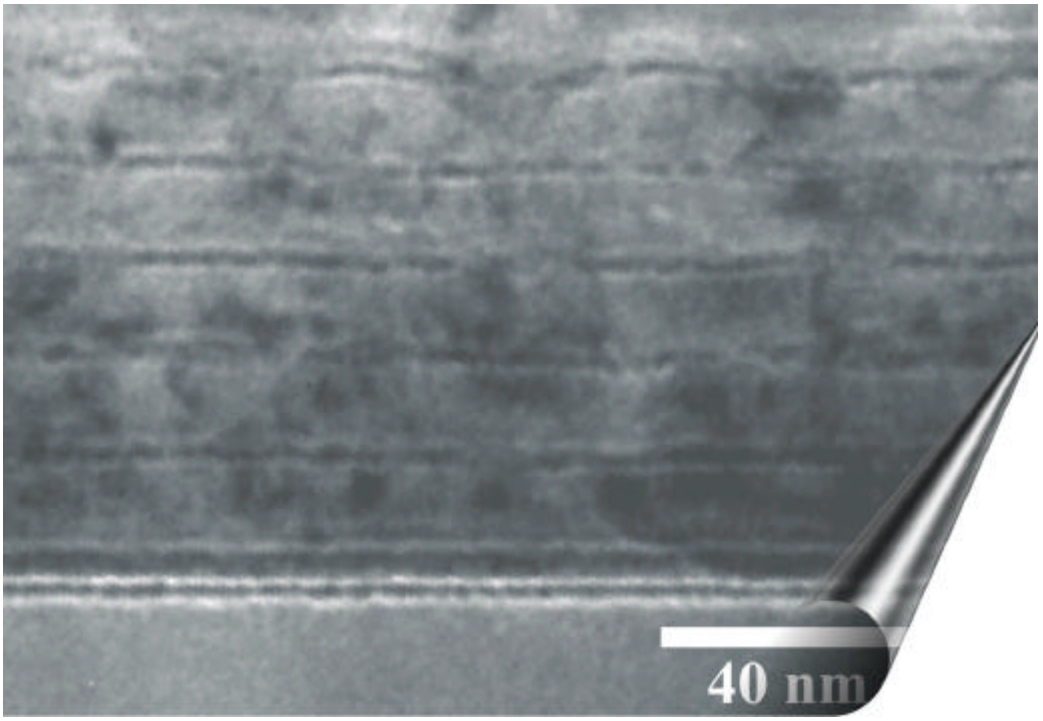
Darstellung und Charakterisierung Dünner Filme in den Systemen Ti-Se, Cr-Se und Cr-Te



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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Sabine Herzog

Kiel
2002

Titelbild: Transmissions-Elektronenmikroskop-cross-section-Bild einer Cr-Te-Multischicht mit 6 Cr/Te-Doppelschichten. Das Bild wurde im Unterfokus aufgenommen.

Referent/in: .....

Korreferent/in:.....

Tag der mündlichen Prüfung:.....

Zum Druck genehmigt: Kiel, ...

„Der Langsamste, der sein Ziel nicht aus den Augen verliert, geht immer noch geschwinder als der ohne Ziel umherirrt.“

Gotthold Ephraim Lessing

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom Juli 1998 bis Juli 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Leitung von Prof. Dr. Wolfgang Bensch angefertigt. Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglicht haben.

An erster Stelle möchte ich meinem akademischen Lehrer Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die hoch interessante Aufgabenstellung, seine Diskussionsbereitschaft und die Bereitstellung von Personalmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft während meiner gesamten Zeit als Doktorandin danken. Besonders danken möchte ich für sein Vertrauen, das er in die Arbeitsgruppenmitglieder setzt, indem er ihnen das selbständige Arbeiten an den zahlreich vorhandenen Analyse-Geräten ermöglicht.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Ein offenes Ohr und Lösungen für die in einer universitären Einrichtung auftretenden alltäglichen Probleme hatten auch immer Dr. Bluhm, Dr. Pausch und Dr. Teske, der „alte Teufelskerl“. Ihnen sei an dieser Stelle dafür gedankt. Besonders stark haben mich die „Dünnfilm-Pioniere“ der Gruppe Dr. Kim Lukoschus und Dr. Sven Kraschinski unterstützt. Ihnen kann ich für ihre Hilfsbereitschaft und ihren fachkundigen Rat gar nicht genug danken. Oliver Riemenschneider und Gerrit Fenske möchte ich für die vielen Tips zum Umgang mit den verschiedensten Programmen danken. Zudem war Oliver Riemenschneider mit seinen herausragenden Fachkenntnissen vom Rasterelektronenmikroskop eine unentbehrliche Hilfe.

Großer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Christel Dieker von der Technischen Fakultät Kiel (Mikrostrukturanalytik, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Jäger) für die Messungen am Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) und die Aufbringung ihrer Geduld, um mich die mühsame Präparation einer „TEM-Probe“ zu lehren.

Mein Dank gilt ebenfalls den Damen aus dem Sekretariat (Frau Marianne Asmussen, Frau Gunda Gentzen, Frau Geest, Frau Magrit Kurpiela und Frau Helga Ofterdinger) sowie den Herren aus der Werkstatt (Herrn Melzer, Herrn Wesing, Herrn Stephan Göttsche und Herrn Puttig).

Meiner Familie, insbesondere meiner Mutter, bin ich zu tiefem Dank für die materielle und, was noch viel wichtiger für mich war, moralische Unterstützung während meines gesamten Studiums verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**
1.1 Allgemeines 1
1.2 Motivation 2

2 Die untersuchten Systeme **4**
2.1 Übergangsmetall-Dichalkogenide 4
2.1.1 Struktur der Übergangsmetall-Dichalkogenide der 4.-6. Gruppe 4
2.1.2 Übergangsmetall-Dichalkogenide als Wirtsgitter bei der Interkalation 7
2.2 Binäre Chrom-Tellur-Verbindungen 9
2.2.1 $CrTe_3$ 9
2.2.2 Cr_2Te_3 11
2.3 Binäre Chrom-Selen-Verbindungen 14

3 Dünnfilmtechnik in der Anorganischen Chemie **16**
3.1 Von Volumen- über Volumen-Diffusionspaar- zu Dünnfilm-Reaktionen 16
3.2 Darstellung amorpher Phasen 19
3.3 Beispiele aus der Literatur zur Charakterisierung von Multischicht-Systemen 19
3.3.1 Niob-Selen-Multischichten 20
3.3.2 Indium-Niob-Selen-Multischichten 21
3.3.3 Niob-Titan-Selen-Multischichten 22

4 Präparation **25**
4.1 Die UHV-Bedampfungsanlage 25
4.2 Bedampfungsparameter der untersuchten Proben 26

5 Untersuchungsmethoden **27**
5.1 Röntgenreflektometrie 27
5.1.1 Simulation der Reflektometriekurven von Cr-Te-Multischichten 28
5.1.1.1 Dicke und Anzahl der Schichten 28
5.1.1.2 Einfluß der Dichte 33
5.1.1.2 Einfluß der Rauhigkeit 33
5.1.2 Verfeinerung von Reflektometriedaten 38
5.1.2.1 Simplex 39
5.1.2.2 Monte Carlo 39
5.1.2.3 Simulated Annealing 40
5.1.2.4 Threshold Acceptance 41

5.2 Rasterkraftmikroskopie 42
5.2.1 Funktionsweise 42
5.2.2 Kalibrierung des Scanners 44

6 Untersuchungen am Ti-Se-System **46**
6.1 Untersuchungen an „as-deposited“ Ti-Se-Schichten 46
6.1.1 Untersuchungen an Ti-Schichten 47
6.1.2 Untersuchungen an Se-Schichten 49

6.1.3 Untersuchungen an Ti-Se-Multischichten 51
6.1.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 6.1 54
6.2 Temperaturaufgelöste ex-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen 55
6.2.1 Temperung der Co-Depositions-Probe CTS4 (22 at% Ti) 55
6.2.3 Temperung der Co-Depositions-Probe CTS6 (25 at% Ti) 58
6.2.3 Temperung der Co-Depositions-Probe CTS5 (24 at% Ti) 60
6.2.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 6.2 64

7 Untersuchungen an Chrom-Tellur-Multifilmen 66
7.1 Beispiel einer detaillierten Cr-Te-Multischicht Analyse 66
7.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 7.1 69
7.2 Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen 70
7.2.1 Temperung der Cr/$(Te/Cr)_{326}$-Multischicht CT47 (88 at % Te) 70
7.2.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 7.2.1 80
7.2.2 Temperung der Co-Depositions-Probe GlasCrTe3 (77 at% Te) 86
7.2.2.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 7.2.2 91

8 Untersuchungen an einem Cr-Se-Multifilm 93
8.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 8 99

9 Zusammenfassung 101

10 Ausblick 105

11 Literatur 107

Anhang 113

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

In der anorganischen Festkörper-Chemie ist eine rationale Syntheseplanung nur eingeschränkt möglich. Nicht nur die Strukturen neuer Zielverbindungen und damit verbunden auch die physikalischen Eigenschaften, sondern auch Produkteigenschaften wie Defektart und -dichte sowie Kristallinität und Kristallitgröße können nur in einem sehr begrenzten Rahmen vorhergesagt werden. Dies liegt einerseits an der Unkenntnis der den Reaktionen zugrunde liegenden Mechanismen und andererseits an den zu geringen Möglichkeiten eine Reaktion zu beeinflussen. Eine große Herausforderung für Festkörper-Chemiker besteht darin, Materialien mit erwünschten Eigenschaften gezielt herzustellen.

Bei der klassischen Festkörper-Synthese werden die Ausgangsstoffe miteinander vermengt, in ein inertes Reaktionsgefäß überführt und einem Temperaturprogramm unterworfen. Bei Temperaturen zwischen typischerweise 873 und 1273 K werden über die Interdiffusion der Teilchen, Reaktion und Nukleation oftmals die thermodynamisch stabilsten Produkte gebildet. Die Atome müssen durch den Festkörper diffundieren, um an das Interface des Reaktionspartners zu gelangen. An diesem Interface findet dann die chemische Reaktion statt. Anschließend muß eine Reorganisation der Atome in der neuen Verbindung stattfinden. Danach muß die kritische Keimgröße überschritten werden, damit Nukleation und Kristallwachstum einsetzen können. Diese verschiedenen Einzelschritte sind experimentell nur in sehr geringem Umfang untersucht worden. Dies ist überwiegend auf experimentelle Probleme zurückzuführen, da die Zone nahe dem reagierenden Interface in polykristallinen Materialien nur sehr schwer direkt beobachtet werden kann.

Ein neuer Weg, der das Studium der den Reaktionen zugrunde liegenden Mechanismen als auch die Darstellung neuer Verbindungen eröffnet, führt über die Abscheidung der Edukte in Form dünner Filme, die anschließend zur Reaktion gebracht werden. Diese Art der Präparation ermöglicht die Synthese von Multischichten, die aus alternierenden

Schichten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bestehen. So könnte man bis in den Subnanometerbereich z.B. Halbleiter und Leiter oder Antiferro- und Ferromagnete alternierend übereinander anordnen. Es ist zu erwarten, daß durch die gegenseitigen Wechselwirkungen der Substanzen in den unterschiedlichen Schichten, Materialien mit interessanten neuen Eigenschaften synthetisiert werden können.

1.2 Motivation

Die Darstellung und Charakterisierung von Edukten in Form von dünnen Filmen ist Thema dieser Arbeit. Eines der dabei untersuchten Systeme stellt das Ti-Se-System dar. Es geht um die Frage, ob über die Variation der Präparationsbedingungen die Kristallqualität von $TiSe_2$ gezielt beeinflußt werden kann. Titandiselenid stellt als Dichalkogenid mit Schichtstruktur ein geeignetes Wirtsgitter für die Interkalation von Atomen oder Molekülen dar. Über die Art des Interkalats und den Interkalationsgrad lassen sich chemische und physikalische Eigenschaften modifizieren. Es ist zu vermuten, daß die kristalline Perfektion des Dichalkogenids Einfluß auf den Interkalationsverlauf und die Eigenschaften des interkalierten Produkts hat. Voraussetzung für die Gewinnung eines besseren Verständnisses der Zusammenhänge zwischen Kristallinität der Dichalkogenide und des interkalierten Produkts sowie den resultierenden Eigenschaften sind reproduzierbare Synthesebedingungen des Dichalkogenids. Für eine reproduzierbare Synthese wiederum ist ein definierter Ausgangspunkt Voraussetzung. Die Darstellung der Edukte als dünne Filme auf Inertträgern bietet die Möglichkeit reproduzierbare und mit typischen Oberflächenmethoden charakterisierbare Edukte zu synthetisieren. Die verwendeten Temperbedingungen beim anschließenden Tempern sind ebenfalls entscheidend für die Qualität des entstehenden Produkts.

Neben dem Ti-Se-System wurden ebenfalls Untersuchungen an den Systemen Cr-Se und Cr-Te durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen in diesen Systemen liegt in der Aufklärung der Mechanismen der entsprechenden Festkörperreaktionen auf Dünnfilmbasis. Die Kenntnis der Mechanismen soll die Grundlage für die Präparation von Kompositmaterialien bilden, in denen verschiedene Materialien in alternierender Abfolge mit im Nanometerbereich liegenden Abständen übereinander angeordnet liegen

sollen. Aufgrund der verschiedenen elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Chromchalkogenide werden für Kompositmaterialen aus Chromseleniden und –telluriden besonders interessante Eigenschaften erwartet.

2 Die untersuchten Systeme

2.1 Übergangsmetall-Dichalkogenide

Auf den folgenden Seiten wird kurz auf die Struktur der Übergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppen 4-6 und ihre Stellung als interkalierbare Wirtsgitter eingegangen.

2.1.1 Struktur der Übergangsmetall-Dichalkogenide der 4.-6. Gruppe

Die ausgeprägte strukturelle Anisotropie der Übergangsmetall-Dichalkogenide der 4., 5. und 6. Gruppe sind von hohem wissenschaftlichen Interesse, da sie die chemischen und physikalischen Eigenschaften stark beeinflußt. Neben zahlreichen Einzelveröffentlichungen sind Übersichtsartikel (1, 2) und Bücher (3, 4) verfaßt worden, in denen der Stand der Kenntnisse über die Übergangsmetall-Dichalkogenide zusammengefaßt sind.

Die Dichalkogenide bilden Schichtstrukturen mit den Übergangsmetallatomen T in oktaedrischer ≅ trigonal antiprismatischer (tap) oder trigonal prismatischer (tp) Koordination von 6 Chalkogenatomen X. Die X-T-X-Schichtpakete sind senkrecht zu einer kristallographischen Achse gestapelt. Die Chalkogenatome sind hexagonal dicht gepackt. Die X-T-X-Bindungen innerhalb der Schichten sind kovalenter Natur und entsprechend stark, während die schwachen Bindungen zwischen den Schichten als van der Waals-Wechselwirkungen angesehen werden können. Die verschiedenen Kombinationen von tap und tp Koordination um T und unterschiedliche Schichtabfolgen führen zur Ausbildung von Polytypen. Die hexagonal dicht gepackten Chalkogenschichten können drei verschiedene Anordnungen relativ zueinander einnehmen, die mit *A*, *B* und *C* bezeichnet werden. Die Buchstaben *a*, *b* und *c* stellen die Plätze der Metallatome dar. Gleiche Buchstaben bedeuten dabei, daß die x und y Koordinaten der Plätze gleich sind (5). Eine Schicht, in der die Metallatome trigonal

prismatisch von Chalkogenatomen umgeben sind, kann z.B. mit *AbA* beschrieben werden, während eine Sequenz wie *AbC* Schichten, in denen die Metallatome oktaedrisch koordiniert sind, repräsentiert (Abb.2.1).

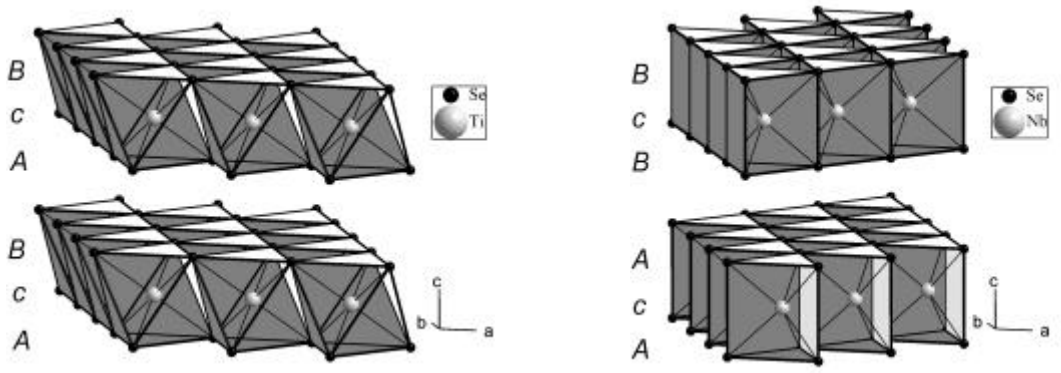


Abb. 2.1: links: $TiSe_6$-Oktaeder in $1T$-$TiSe_2$, rechts: trigonale $NbSe_6$-Prismen in $2H_a$-$NbSe_2$

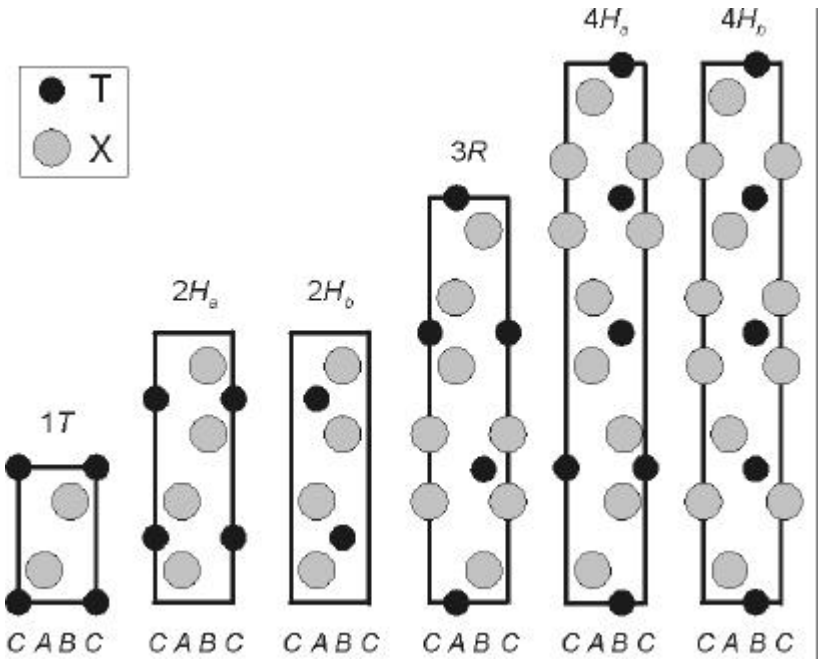


Abb. 2.2: Schema: Ausgewählte Beispiele für Stapelvarianten

Häufig wird auch die 1947 von L.S. Ramsdell eingeführte Notation verwendet, um die verschiedenen Polytype zu beschreiben (6). Hierbei gehen die Zahl der Schichten innerhalb der Elementarzelle und der kursiv geschriebene Anfangsbuchstabe des Kristallsystems (*T*: trigonal, *R*: rhomboedrisch, *H*: hexagonal) in den Namen ein. Polytypen, die sich nur durch unterschiedliche Stapelfolgen unterscheiden, werden durch einen Index differenziert (Abb. 2.2). Dieser Index wird in der Regel beginnend mit a oder 1 chronologisch nach der Entdeckung der ersten Struktur mit der zugehörigen Sequenz vergeben.

Alle Dichalkogenide der Gruppe 4 weisen den 1*T*-Strukturtyp auf. Die Metallatome sind oktaedrisch umgeben und die trigonale Zelle enthält eine X-T-X Schicht. Der 1*T*-Typ entspricht der klassischen CdI_2-Struktur. Werden alle leeren Oktaederplätze zwischen den Schichten mit Metallatomen aufgefüllt gelangt man zu T-X-Verbindungen mit NiAs-Struktur. In den Gruppen 5 und 6 werden häufig 2*H*-Strukturtypen gefunden.

In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Strukturdaten und Bezeichnungen der Übergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppen 4-6 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1**:** Zusammenfassung der Strukturen der Übergangsmetall-Dichalkogenide

Ramsdell	Sequenz	Raumgruppe	Beispiele	Koordination
1*T*	*AcB*	P-3m1	$NbSe_2$, $NbTe_2$, [T: Ti, Zr, Hf, ; X: S, Se, Te], VSe_2 (7)	tap
2*Ha*	*AcA/BcB*	P63/mmc	[T: Ta, Nb; X: S, Se] (8)	tp
2*Hb*	*AbA/BaB*	P63/mmc	[T: Mo, W; X: S, Se] (9)	tp
3*R*	*BaB/CbC/AcA*	R-3m	[T: Ta, Nb, Mo; X: S, Se], WS_2 (10)	tp
4*Ha*	*AbA/BcB/AbA/CbC*	P-6m2	$TaSe_2$, $NbSe_2$ (3)	tp
4Hb	AbA/CbA/CbC/AbC	P63/mmc	$TaSe_2$ (1)	tp/tap

2.1.2 Übergangsmetall-Dichalkogenide als Wirtsgitter bei der Interkalation

Interkalation ist eine vom lateinischen Wort „*intercalare* = einschieben“ abgeleitete Bezeichnung. In der Anorganischen Chemie wird die Einlagerung von Atomen oder Molekülen in Wirtsgitter insbesondere von Schichtverbindungen als Interkalation bezeichnet (11). Lerf weißt darauf hin, daß die Begriffe interstitielle oder Interkalations- und Inklusions-Verbindungen in der Literatur vermischt werden, aber durchaus definierten Gruppen von Festkörper-Verbindungen zugeordnet werden können (12). Als Inklusions-Verbindung (Einschluß-Verbindung) sollten nur solche Verbindungen bezeichnet werden, die die Gast-Komponente während der Präparation im Wirtsgitter aufgenommen haben. Das Gast-Teilchen ist ohne Zerstörung der gesamten Struktur nicht mehr von seinem Wirt zu trennen. Typisch für diese Art von Festkörper ist, daß sich die Kristallstruktur des Wirts durch die Aufnahme des Gastes verändert. Zur Darstellung von Inklusions-Verbindungen werden Moleküle als Gast-Spezies verwendet.

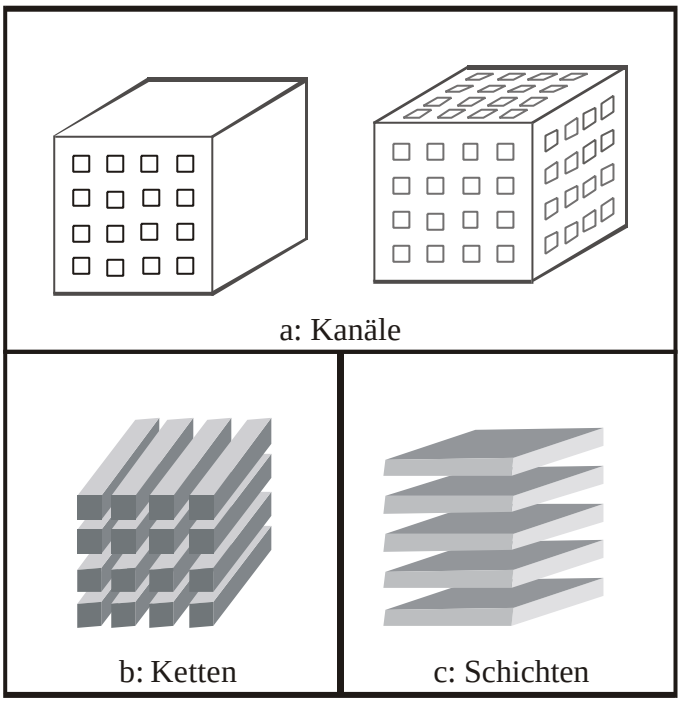


Abb. 2.3: Klassifizierung interkalierbarer Festkörper

Interstitielle bzw. Interkalations-Verbindungen zeichnen sich hingegen dadurch aus, daß sich die Wirt-Gast-Struktur nur sehr geringfügig von der Wirt-Struktur unterscheidet. Die Gast-Teilchen nehmen leere Plätze in dem Wirtsgitters ein und beeinflussen so die Kristallstruktur nur geringfügig. Interkalation findet bereits ab Raumtemperatur statt und ist reversibel. Schöllhorn schreibt hierzu kurz: „Intercalation processes can be defined as reversible topotactic solid state reactions proceeding at lower temperatures“ (13). Des weiteren unterteilt Schöllhorn in metallische und nichtmetallische Wirtsgitter mit ionischen bzw. kovalenten Bindungen. In Abb. 2.3 sind drei strukturell verschiedene Klassen interkalierbarer Feststoffe abgebildet (13). Die Größe der einlagerungsfähigen Gast-Teilchen ist in Strukturen mit vernetzten oder isolierten Kanälen durch den Durchmesser der Kanäle beschränkt. Schicht-Verbindungen und eindimensionale Systeme aus parallelen Ketten können sich dagegen in einer bzw. zwei Dimensionen nahezu ungehindert ausdehnen. Defekte in Kanal-Verbindungen stellen Diffusionsbarrieren dar und können eine vollständige Interkalation verhindern. Kettenstrukturen wiederum werden durch Einlagerungen leicht aufgebrochen. Schicht-Verbindungen sind die am häufigsten verwendeten Wirtsgitter, da das Interkalat von mehreren Seiten Zugang in die Schicht hat, so daß erst hohe Defektdichten den Interkalationsgrad stark beeinflussen. Die interkalierten Schicht-Verbindungen bleiben zudem in ihrer Struktur relativ stabil, da die Schichten selbst von hoher Stabilität sind. Die Übergansmetall-Dichalkogenide sind aufgrund ihrer einfachen Schichtstruktur und interessanten elektronischen und physikalischen Eigenschaften für Interkalations-Reaktionen von besonders hohem Interesse (14).

2.2 Binäre Chrom-Tellur-Verbindungen

Die binären Chromtelluride sind auf Grund ihrer ungewöhnlichen magnetischen, elektronischen und optischen Eigenschaften Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen (15-42). In Tabelle 2.2 sind die bekannten Phasen aufgeführt. Der Telluranteil der verschiedenen Verbindungen erstreckt sich von 50-75 at%. Die Existenz einiger Phasen wird allerdings in Frage gestellt (46).

Tabelle 2.2: Cr-Te-Phasen

Formel	Te-Anteil / at%	Kristallsystem	Literatur
$Cr_{1-x}Te$	50	hexagonal	(28),(29)
Cr_7Te_8	53	monoklin	(22),(43)
Cr_7Te_8	53	hexagonal	(43)
Cr_5Te_6	55	monoklin	(28),(29)
Cr_3Te_4	57	monoklin	(43)
Cr_2Te_3	60	trigonal	(43), (44)
Cr_5Te_8	62	monoklin	(16), (44)
Cr_5Te_8	62	trigonal	(16), (44)
$CrTe_2$	67	hexagonal	(16)
$CrTe_3$	75	monoklin	(45)

2.2.1 $CrTe_3$

Von den bisher bekannten Chromtelluriden ist $CrTe_3$ die tellurreichste Phase. Einkristalle dieser Verbindung wurden durch viermonatiges Tempern eines stöchiometrischen Gemisches der Elemente bei 690 K unter Zusatz von Al_2Cl_6 und HCl als Mineralisatoren erhalten (47). Die anschließende Strukturuntersuchung ergab eine komplexe polyanionische Schichtstruktur in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 7,887(6), b = 11,22(2), c = 11,56(1) und β = 118,41(2)°. Die Schichten sind senkrecht zur a-Achse angeordnet (Abb. 2.4). Die Chromatome sind von 6 Te oktaedrisch umgeben. Je vier $CrTe_6$-Oktaeder sind miteinander kantenverknüpft. Diese Oktaedergruppen bilden über gemeinsame apicale Telluratome eine zweidimensionale Struktur aus. Die aus vier $CrTe_6$-Oktaeder bestehenden Baueinheiten werden zusätzlich durch Te-Te-Bindungen miteinander verknüpft, wobei Te_2-Hanteln und Te_3-Ketten gebildet werden (Abb. 2.5).

Die Verbindung kann in einem ionischen Bild als $[Cr^{3+}]_2[Te^{2-}][Te_2^{2-}][Te_3^{2-}]$ beschrieben werden.

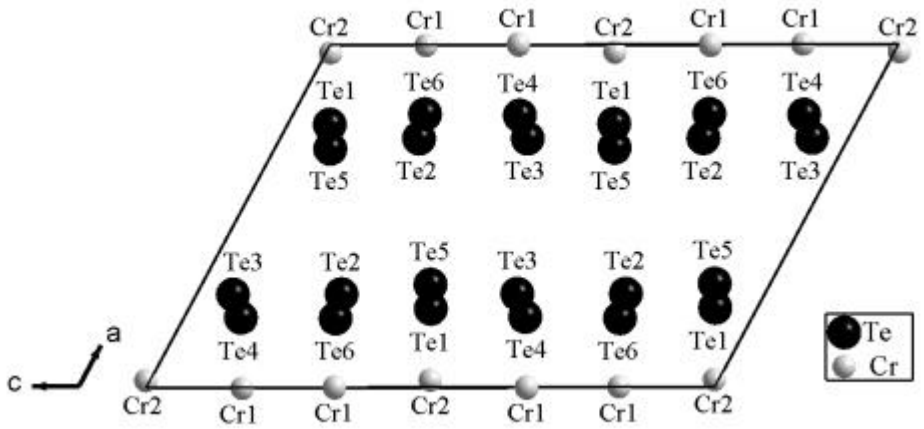


Abb. 2.4: Die Struktur von $CrTe_3$ mit Atomnumerierung.

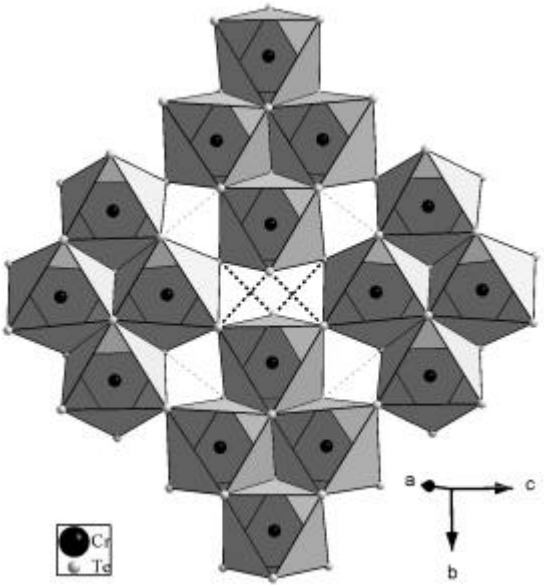


Abb. 2.5: Ausschnitt aus der Struktur von $CrTe_3$: Dünne gestrichelten Linien: Te_2^{2-}-Hantel, dicke gestrichelten Linien: Te_3^{2-}-Ketten.

$CrTe_3$ ist ein Halbleiter mit einer elektrischen Bandlücke von 0,35 eV. Magnetische Messungen ergaben ein magnetisches Moment von 3,63 B.M., was dem theoretischen Wert für die Oxidationsstufe +3 der Chromatome sehr nahe kommt (48).

2.2.2 Cr_2Te_3

Die klassische Synthese von Cr_2Te_3 findet bei 1273 K statt. Stöchiometrische Mengen von elementarem Chrom und Tellur werden in Quarzampullen eingeschmolzen und in einem Ofen erhitzt (43, 44). Das Reaktionsprodukt kristallisiert in Form von schwarzen hexagonalen oder dreieckigen Plättchen (49). Zur Struktur wurden verschiedene Arbeiten veröffentlicht (43, 50). Cr_2Te_3-Einkristalle waren auch Gegenstand von Neutronenbeugungsuntersuchungen (51). Die exakte Struktur wurde durch Einkristallröntgendiffraktometrie aufgeklärt (44). Dabei wurden für das trigonal kristallisierende Cr_2Te_3 mit der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ folgende Strukturparameter bestimmt: a = 6,8198(3) und c = 12,070(1). Die drei kristallographisch unabhängigen Cr-Atome sind oktaedrisch von 6 Te-Atomen umgeben. Da die 2a- und 2d-Lagen nicht von Cr-Atomen besetzt sind, fehlen zur Ausbildung einer NiAs-Struktur in jeder zweiten Metallschicht senkrecht zur c-Achse zwei Drittel der Cr-Atome (Abb. 2.6).

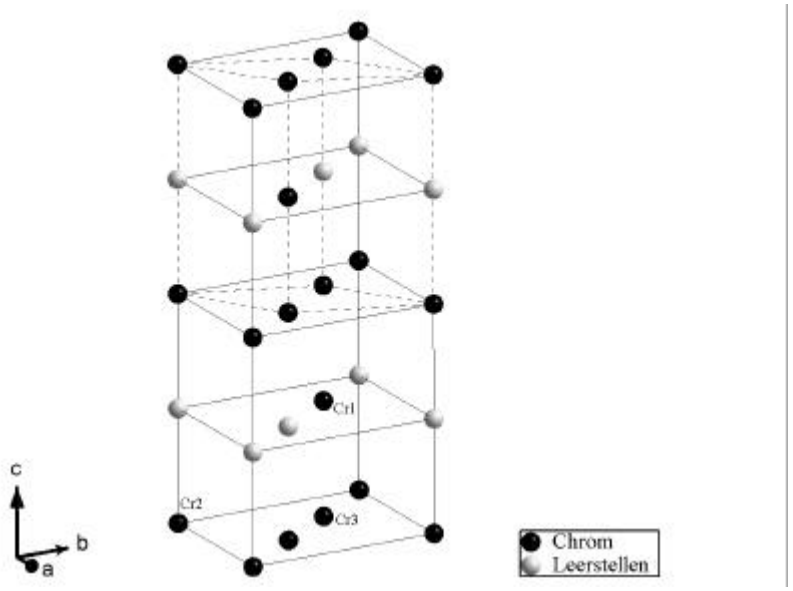


Abb. 2.6: Elementarzelle von Cr_2Te_3. Die Te-Atome werden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die gestrichelten Linien beschreiben die NiAs-Typ-Zelle.

Die Cr1-zentrierten Oktaeder bilden mit zwei Cr3-zentrierten Oktaedern ein über gemeinsame Flächen verbundenes Oktaedertripel. Diese Dreiereinheiten sind wiederum über eine gemeinsame Kante der jeweils endständigen Cr3-Polyeder zu einer unendlichen zickzackartigen Kette verbunden, die parallel zur c-Achse verläuft (Abb. 2.7). Die Verknüpfung der Ketten zu einer dreidimensionalen Struktur findet über die Cr2-Oktaeder statt. Die endständigen Cr3-Polyeder sind über gemeinsame Kanten mit den Cr2-Polyedern verknüpft. Ein Telluratom dieser gemeinsamen Kanten ist jeweils gleichzeitig ein Teil der Cr1-Oktaeder, so daß diese mit den Cr2-Oktaedern eckenverknüpft sind (Abb. 2.8).

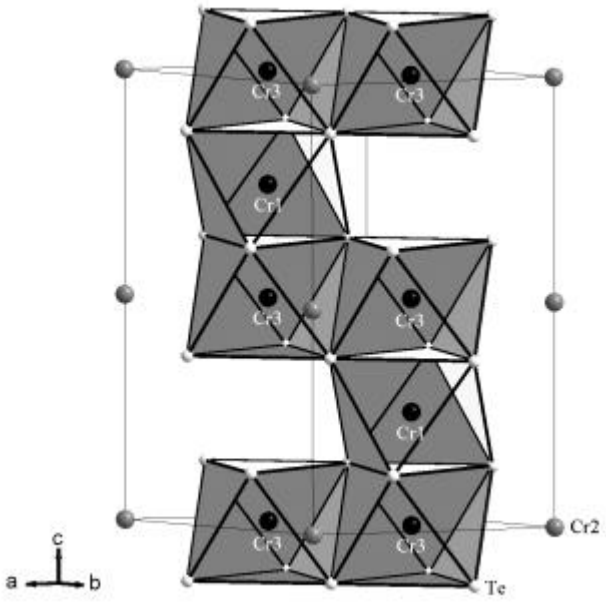


Abb. 2.7: Verknüpfung der Cr1- und Cr3-zentrierten Oktaeder

DTA-Untersuchungen haben gezeigt, daß Cr_2Te_3 nur bei niedrigen Temperaturen stabil ist. Bei 728 K wurde die Zersetzung in Cr_3Te_4 und Cr_5Te_8 beobachtet (46). Leitfähigkeitsmessungen (15, 40) und Berechnungen zur Bandstruktur (35) haben ergeben, daß Cr_2Te_3 ein Metall ist. Bei tiefen Temperaturen wird eine spontane Magnetisierung gefunden. Die Werte für die Curie-Temperatur (T_C) liegen zwischen 170 und 200 K (49, 50). Wird die Curie-Temperatur unterschritten, zeigt die Wärmekapazität eine sprunghafte Änderung (28). Untersuchungen zur Druckabhängigkeit von T_C ergaben eine lineare Abhängigkeit von –1,78 K/kbar. Das

Elementarzellvolumen nimmt beim Unterschreiten von T_C sprunghaft zu. Die c-Achse weist dabei ein normales thermisches Verhalten auf, während die a-Achse mit sinkender Temperatur sprunghaft vergrößert wird (21, 32, 36). Neutronenbeugungsuntersuchungen erlaubten die Bestimmung der magnetischen Struktur. Es wird die Bildung einer geordneten Überstruktur beobachtet (41, 42). Experimente ergaben, daß Cr_2Te_3 eine schwache antiferromagnetische Komponente besitzt (51).

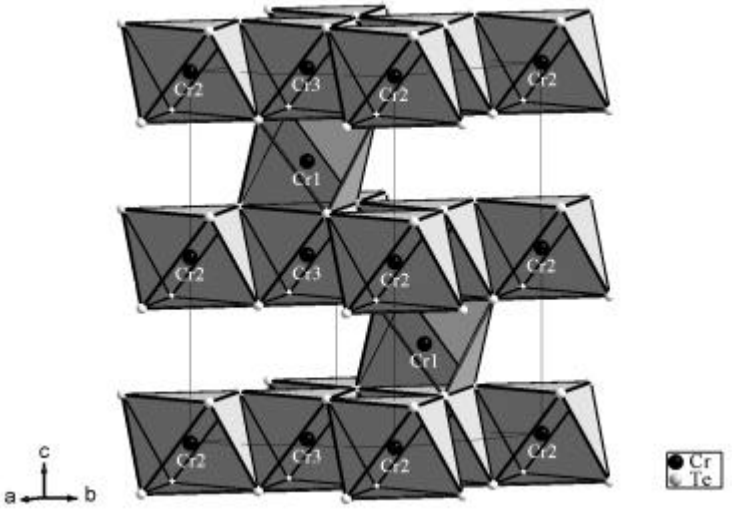


Abb. 2.8: Verknüpfung der Cr2-Oktaeder mit den Cr1- und Cr3-Polyedern

2.3 Binäre Chrom-Selen-Verbindungen

In diesem System sind neben stöchiometrischen auch einige nicht-stöchiometrische Phasen beschrieben worden (Tabelle 2.3). Es wurde von hexagonal kristallisierendem $Cr_{1-x}Se$ (51, 52), Cr_7Se_8 in der monoklinen Modifikation (52, 53), monoklinem Cr_3Se_4 (52-57) sowie monoklinem und rhomboedrischem Cr_2Se_3 (33, 52, 54, 58) berichtet. Nicht-stöchiometrisches Cr_2Se_3 kristallisiert trigonal (33, 36, 54, 58, 59). Unter Hochdruckbedingungen (89 kbar, 1473 K) kann monoklin kristallisierendes Cr_5Se_8 dargestellt werden (60). Das Diselenid $CrSe_2$ wird über eine Metathese-Reaktion (Iod + K_xCrSe_2) erhalten und kristallisiert in der $Cd(OH)_2$ Struktur (61). Im Gegensatz zum Cr-Te-System konnte die $CrSe_3$-Phase noch nicht in kristalliner Form isoliert werden. Es sind allerdings Untersuchungen an amorphem $CrSe_3$ durchgeführt worden (62).

Tabelle 2.3: Cr-Se-Phasen

Formel	Se-Anteil / at%	Kristallsystem
$Cr_{1-x}Se$	50	hexagonal
Cr_7Se_8	53	monoklin
Cr_3Se_4	57	monoklin
$Cr_{0,68}Se$	59,5	trigonal
Cr_2Se_3	60	monoklin
Cr_2Se_3	60	rhomboedrisch
Cr_5Se_8	62	monoklin
$CrSe_2$	67	hexagonal

$Cr_{1-x}Se$ und Cr_7Se_8 sind Metalle, Cr_3Se_4 und Cr_2Se_3 Halbleiter mit kleinen elektronischen Bandlücken E_g (63). Für $Cr_{3+x}Se_4$ wird eine geringe metallische Leitfähigkeit gefunden (55). Für Cr_2Se_3 wird eine Aktivierungsenergie von etwa 0,84 meV im Temperaturintervall 80 K - 150 K und 2,64 meV im Intervall von 150 K bis 250 K angegeben (64).

In monoklinem $Cr_{3\pm x}Se_4$ wird für $x > 0$ antiferromagnetische Ordnung, für $x < 0$ meta- oder ferromagnetisches Verhalten beobachtet (55, 65). Oberhalb von etwa 90 K folgt die magnetische Suzeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz mit $\theta < 0$ K ($x > 0$) und $\theta > 0$ K für $x < 0$ (55).

Rhomboedrisches Cr_2Se_3 wird zwischen 47 K (36) und 43 K (33, 59, 66) antiferromagnetisch, das Zellvolumen expandiert nahe T_N (36). Mit Neutronenbeugung konnte eine antiferromagnetische Tieftemperatur- (LT-AF) und eine antiferromagnetische Hochtemperaturstruktur (HT-AF) bestimmt werden. Der Ordnungs-Ordnungs-Übergang findet bei etwa 45 K statt. In der LT-AF Struktur sind die magnetischen Momente nicht-kollinear, es resultiert eine monokline 24-Schichtstruktur. In der HT-AF-Phase sind die Momente kollinear und die magnetische Zelle weist eine Verdoppelung aller Achsen gegenüber der kristallographischen Zelle auf (59). Die Substitution von 0,1 Selen durch Tellur in Cr_3Se_4 erzeugt ferrimagnetisches Verhalten (T_c = 28 K) und bei 190 K wird ein Nichtmetall-Metall-Übergang beobachtet (64). Monoklines Cr_3Se_4 ist ein Metall (64). Für Cr_5Se_8 wird metallisches Verhalten beobachtet, die magnetische Suszeptibilität weist auf ein kompliziertes Verhalten hin. Eine eingehende Charakterisierung ist noch nicht erfolgt (60).

3 Dünnfilmtechnik in der Anorganischen Chemie

Bei der klassischen anorganischen Festkörper-Synthese werden die Edukte durch Mörsern miteinander vermischt und einem Temperaturprogramm unterworfen. Möglichkeiten der Einflußnahme auf die Reaktion bestehen in der Wahl der Edukte (Stöchiometrie, Kristallitgröße) und der Einstellung des Temperaturprogrammes. Die gezielte Deposition der Edukte eröffnet zusätzliche Möglichkeiten, Einfluß auf die Reaktion zu nehmen. So kann die Schichtdicke der abgeschiedenen Edukte Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben (67). Werden die einzelnen Edukte nacheinander auf den Inertträger deponiert, können verschiedene Edukte durch eine entsprechende Wahl der Schichtfolge räumlich voneinander getrennt werden. Die Darstellung von Materialien aus Edukten, die aus auf Inertträgern abgeschiedenen dünnen Filmen bestehen, bietet damit neue Präparationsperspektiven. Die schichtweise Anordnung der Edukte erlaubt zudem die Verfolgung der Reaktion mit oberflächen- und grenzflächensensitiven Methoden. D. C. Johnson war einer der ersten, der diese Aspekte für die Anorganische Chemie entdeckt und genutzt hat (68). Aus diesem Grund befaßt sich das folgende Kapitel im wesentlichen mit seinen Arbeiten .

3.1 Von Volumen- über Volumen-Diffusionspaar- zu Dünnfilm-Reaktionen

Bei der klassischen Festkörper-Synthese handelt es sich um Volumen-Reaktionen, bei denen pulverförmige Ausgangsstoffe miteinander vermengt, in ein Reaktionsgefäß überführt und einem Temperaturprogramm unterworfen werden. Bei Temperaturen zwischen typischerweise 873 und 1273 K werden über die Interdiffusion der Teilchen, Reaktion und Nukleation oftmals die thermodynamisch stabilsten Produkte gebildet. Es gibt kaum Möglichkeiten, den Reaktionsweg zu beeinflussen. So ist z.B. die Darstellung ternärer Verbindungen unmöglich, sobald thermodynamisch stabilere binäre Produkte entstehen können. Die Atome müssen bei gleichzeitig niedrigen Diffusionskoeffizienten

weite Diffusionswege von 1-10 µm durch den Festkörper zurücklegen, um an das Interface mit dem Reaktionspartner zu gelangen (Abb. 2.9). An diesem Interface findet dann die chemische Reaktion statt. Die verschiedenen Einzelschritte der Reaktion sind experimentell nur in sehr geringem Umfang untersucht worden. Dies ist überwiegend auf apparative Probleme zurückzuführen, da die Zone nahe dem reagierenden Interface in polykristallinen Materialien nur sehr schwer direkt beobachtet werden kann.

Volumen-Diffusionspaare bestehen aus zwei Element-Blöcken oder -Platten, die über eine Fläche miteinander im Kontakt stehen, so daß eine definierte Grenzfläche entsteht (Abb. 2.9). Die Diffusionswege und somit die Reaktionstemperaturen sind denen bei Volumen-Reaktionen vergleichbar. Das definierte Interface ermöglicht eine ortsaufgelöste Analyse der entstandenen Produkte. Die diffusionskontrollierten Reaktionen führen wie bei den Volumen-Reaktionen zu den thermodynamisch stabilsten Produkten. Als Intermediate treten auf dem Weg zum Endprodukt alle thermodynamisch stabilen Verbindungen auf. Volumen-Diffusionspaare werden daher zur Erstellung binärer Phasendiagramme verwendet (67).

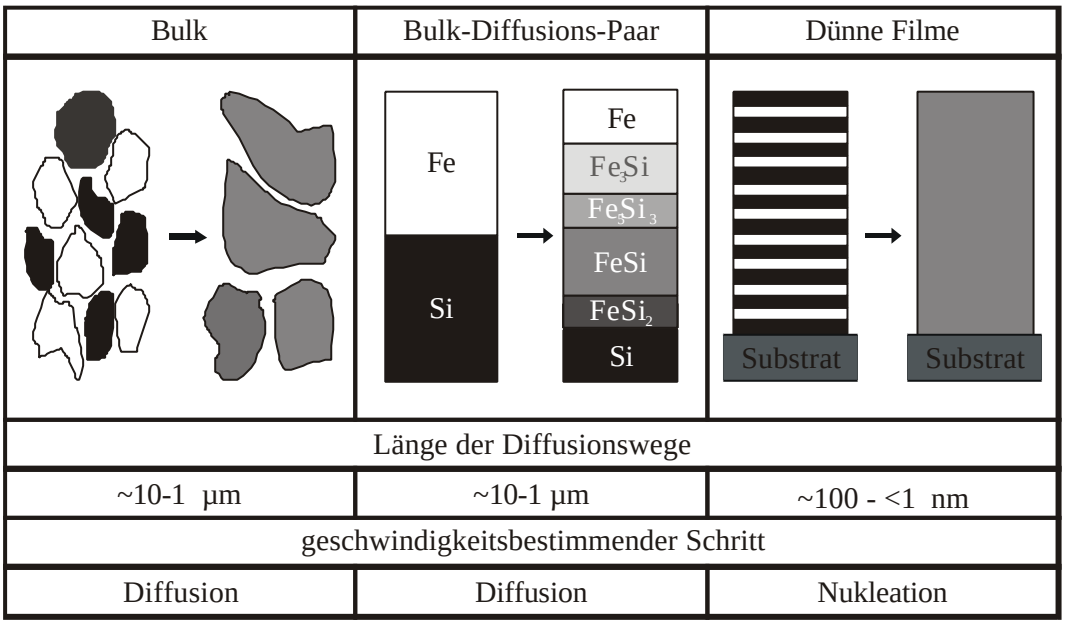


Abb. 2.9: Von Volumen- über Volumen-Diffusionspaar- zu Dünnfilm-Reaktionen

Wird die Dicke der Elementschichten auf ca. 500 Å verringert liegen sog. Dünnfilm-Diffusionspaare vor. Die Temperung solcher Paare führt zur Nukleation von Phase A am Interface, die dann wächst bis einer der Reaktanden verarmt. Erst dann wird die

Bildung einer weiteren Phase beobachtet, die sich an der Grenzschicht Phase A/Element auszubilden beginnt und bis zum Verbrauch der Phase A bzw. des Elementes wächst. Dieser Vorgang wiederholt sich bis die endgültige Gleichgewichtsverteilung der Produkte erreicht ist. Die Arbeiten an Dünnfilm-Diffusionspaaren haben gezeigt, welche Effekte bestimmte experimentelle Parameter auf den Verlauf einer Festkörper-Reaktion haben. D. C. Johnson hat die wichtigsten aus diesen Untersuchungen stammenden Erkenntnisse folgendermaßen zusammengefaßt (67):

- Der Verlauf einer Festkörper-Reaktion wird durch Diffusionslängen beeinflußt.
- Eine amorphe an der Grenzfläche entstehende Verbindung nimmt als Intermediat eine Schlüsselstellung während der Reaktion ein.
- Die Stöchiometrie der amorphen Verbindung ist ausschlaggebend dafür, welches kristalline Produkt gebildet wird.
- Die Nukleation des Intermediats ist der geschwindigkeitsbestimmende Faktor und entscheidend für die Reihenfolge der entstehenden Produkte.

Eine spezielle Dünnfilm-Reaktion ist die Festkörper-Amorphisierungs-Reakton. Hierbei bilden ultradünne Schichten während der Temperung eine aus der gesamten Probe bestehende amorphe Zwischenphase, die erst bei weiterer Temperaturerhöhung zu einem kristallinen Produkt reagiert (Abb. 2.10). Die Bildung amorpher Zwischenphasen wurde sowohl bei Metall-Metall- als auch Metall-Metalloid-Systemen beobachtet (69-71). D. C. Johnson ist der erste, der die Bildung einer amorphen Zwischenphase in Abhängigkeit der Schichtdicken der Ausgangselemente untersucht hat (68).

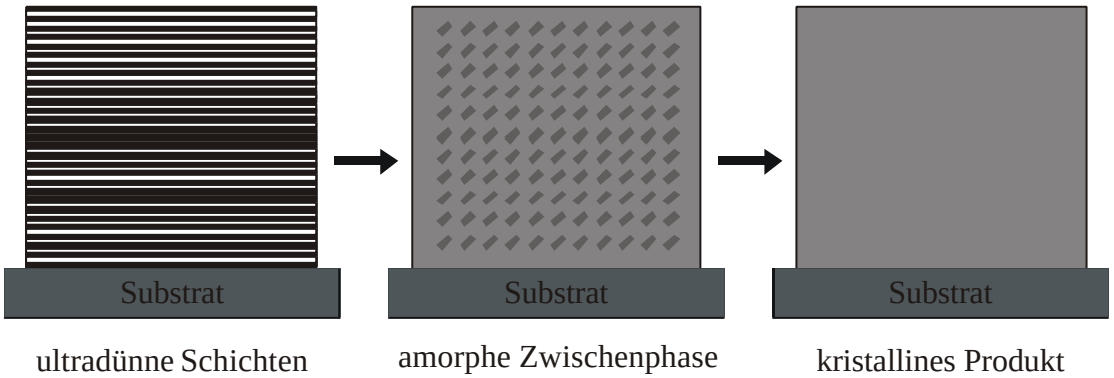


Abb. 2.10: Schema: Reaktionsmechanismus für Festkörper-Amorphisierungs-Reaktion

Damit die Reaktion über eine amorphe Zwischenphase verläuft, müssen die Schichten eine sog. kritische Schichtdicke unterschreiten. Diese Dicke ist sowohl von der Art der eingesetzten Elemente als von deren Zusammensetzung abhängig.

3.2 Darstellung amorpher Phasen

Bei der klassischen Darstellung amorpher Phasen wird eine Schmelze sehr schnell (10^6-10^7 K/s) abgekühlt (72). Die rasche Abkühlung von Schmelzen läßt sich nur schwer kontrollieren, da z.B. Abkühlgeschwindigkeiten nur eingeschränkt regulierbar sind. Zudem ist dieses Verfahren auf Systeme, die homogene Phasen bilden, beschränkt.
Die gezielte Abscheidung von Materialien auf inerte Substrate eröffnet weitere Möglichkeiten, amorphe Zwischenphasen zu bilden. So erhält man diese wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben durch Temperung von Multischichten mit unterkritischer Schichtdicke. Die sequentielle Abscheidung von Materialien übereinander bietet die Möglichkeit, das Edukt regelrecht Maß zu schneidern. Des weiteren können Veränderungen mit Röntgenbeugungsverfahren verfolgt werden. Durch Co-Deposition der Elemente wird eine maximale Vermischung dieser im Edukt erreicht. Der Nachteil der beiden letztgenannten Methoden liegt in dem notwendigen hohen apparativen Aufwand.

3.3 Beispiele aus der Literatur zur Charakterisierung von Multischicht-Systemen

Von der Arbeitsgruppe D. C. Johnson wurden z.B. die Systeme Eisen-Silicium (68), Titan-Silicium (73), Molybdän-Silicium (74), Molybdän-Selen (75), Niob-Selen (76), Indium-Niob-Selen (77), Niob-Titan-Selen (78-81), Niob-Titan-Selen-Eisen (82), Vanadium-Selen (83), Wolfram-Selen (84) und Lanthan-Eisen-Antimon (85) eingehend untersucht. Einige besonders interessante Ergebnisse dieser Arbeiten sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

3.3.1 Niob-Selen-Multischichten

Die Reaktion von Niob-Selen-Multischichten mit der Zusammensetzung nahe Nb_5Se_4 wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht (76). Bei Niob-Selen-Doppelschichtdicken größer als 90 Å bilden sich bereits bei 549 K kleine Nb_5Se_4-Kristallite. Temperung bei 873 K führt zu Kristallitgrößen, die mit der Startschichtdicke einer Niob-Selen-Doppelschicht übereinstimmen. Diese Beobachtungen werden derart interpretiert, daß Nukleation und Wachstum der Nb_5Se_4-Kristalle an den Niob-Selen-Grenzschichten stattfinden (heterogene Keimbildung). Die DSC-Daten (DSC: Differential Scanning Calorimetry) weisen für diese dicken Filme zwei exotherme Signale bei 398 und 473 K auf.

Filme mit einer Dicke von weniger als 60 Å bilden bei 793 K eine homogene amorphe Zwischenphase. Bei 873 K entsteht kristallines Nb_5Se_4. Die Reflexe in dem Pulverdiffraktogramm der Proben mit dünnen Filmen sind im Vergleich zu den Reflexen der Proben mit dickeren Schichten signifikant schmaler. Die schmaleren Reflexe weisen auf deutlich größere Kristallite hin.

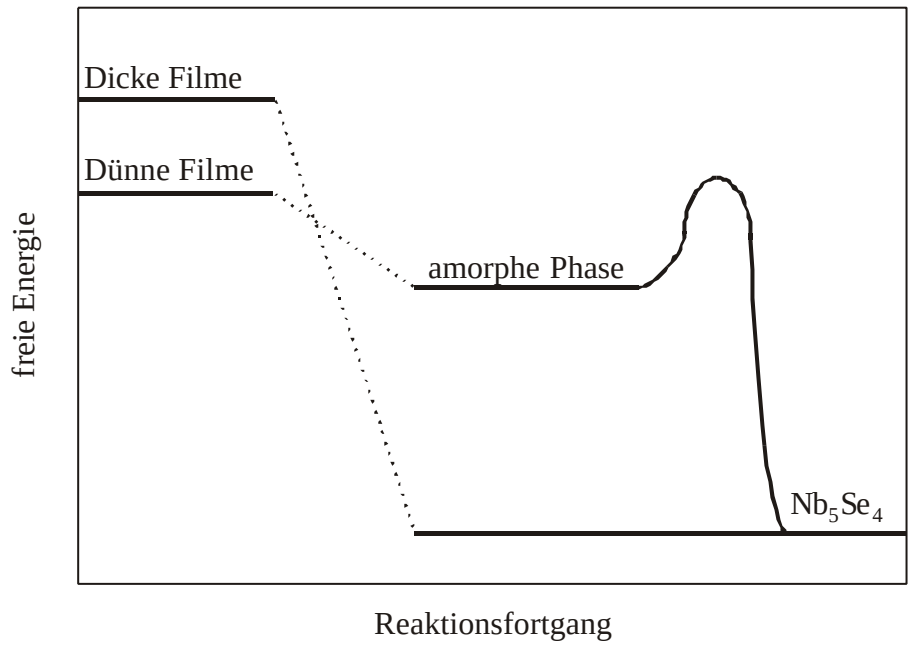


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der freien Energie für Dick- und Dünnfilmproben in Abhängigkeit vom Reaktionsfortgang am Beispiel der Bildung von Nb_5Se_4 (entnommen aus (76)).

Die Ausbildung relativ großer Kristalle aus Edukten mit geringen Filmdicken wird auf eine homogene Keimbildung mit nachfolgendem Wachstum der Kristalle zurückgeführt. DSC-Daten wurden mit verschiedenen Heizraten aufgenommen und ermöglichten die Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Nukleation und das Wachstum der Kristalle aus einer homogenen amorphen Zwischenphase. Die hohe Aktivierungsenergie von 2,7 eV wird als Grund für die hohe Stabilität der amorphen Phase angegeben, die selbst nach längerem Tempern bei 773 K erhalten bleibt. Aus diesen Experimenten konnte ein Schema für die Änderung der freien Energie mit dem Reaktionsfortschritt für Dick- und Dünnfilmproben entwickelt werden (Abb. 2.11). Die Dünnfilmproben besitzen im Vergleich zu den Dickfilmproben zu Reaktionsbeginn wegen ihres höheren Anteils an Interfacebereichen eine niedrigere frei Energie. Die Materialien der dicken Multischichten interdiffundieren. An den Grenzschichten findet die heterogene Nukleation zu Nb_5Se_4 statt. Diese Produktbildung hat einen steilen Abfall der freien Energie zur Folge. Bei den Dünnfilmproben schreitet die Interdiffusion so weit fort, daß sich eine amorphe Zwischenphase ausbildet. Auf Grund der hohen Nukleationsbarriere des Nb_5Se_4, die mit 25 kJ/mol angegeben wird, bleibt diese amorphe Phase bis 773 K stabil. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur homogenen Nukleation von Nb_5Se_4 (76).

3.3.2 Indium-Niob-Selen-Multischichten

Die Kristallisation von Nb_3Se_4 wurde als Funktion der Indium-Konzentration untersucht (77). Die Zusammensetzungen der Edukt-Multischichten variierten für „$In_xNb_3Se_4$" von x = 0 bis x = 5. Die Gesamtschichtdicke der Wiederholeinheiten betrug für die Dreistoffsysteme 20 Å und für die Probe ohne Indium 16 Å. Interessanter Weise verläuft die Reaktion der indiumfreien Probe trotz der geringen Schichtdicke nicht über eine amorphe Zwischenphase. Zudem entstand neben Nb_3Se_4 mindestens eine weitere Phase. Alle indiumhaltigen Proben reagierten über eine Amorphisierung-Reaktion zu röntgenographisch phasenreinem Nb_3Se_4. Obwohl Indium selbst nicht reagiert, beeinflußt dessen Konzentration die Nukleationstemperatur von Nb_3Se_4. (Abb. 2.12). Die Kristallisationstemperatur von Nb_3Se_4 als Funktion der Indium-Konzentration durchläuft zwischen 2 und 3 Mol pro Mol Nb_3Se_4 ein Minimum. Die Erhöhung der

Kristallisationstemperatur mit zunehmendem Indiumgehalt wird mit einem statistischen Effekt begründet. Damit eine Kristallisation stattfindet müssen Kristallisationskeime zunächst eine kritische Größe erreichen. Mit zunehmender Verdünnung der Niob-Selen-Probe durch Indium wird dies immer unwahrscheinlicher, so daß die Aktivierungs-Energie und somit die Kristallisationstemperatur ansteigen. Das Indium scheint allerdings die Diffusionsraten von Niob und Selen zu erhöhen und wirkt somit auch begünstigend auf die Nukleation. Eine niedrige Indium-Konzentration übt deswegen eine erhöhende Wirkung auf die Kristallisationstemperatur aus.

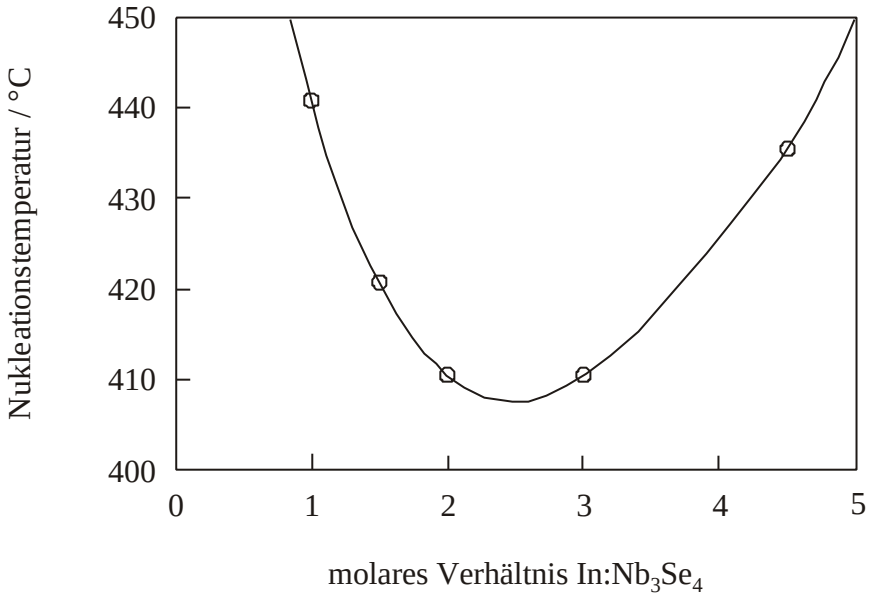


Abb. 2.12: Nukleationstemperatur von Nb_3Se_4 als Funktion der Indiumkonzentration (entnommen aus (77)).

3.3.3 Niob-Titan-Selen-Multischichten

In verschiedenen Arbeiten (78-81) wird die Darstellung von $[TiSe_2]_m[NbSe_2]_n$-Überstrukturen beschrieben. Ti-Se- und Nb-Se-Schichten wurden alternierend mit einigen Ångström Dicke auf Silicium-Wafer abgeschieden. Über Schichtanzahl und -dicke wurden Proben mit bestimmten Stöchiometrien gezielt erhalten. Röntgenbeugungsuntersuchungen an einer ungetemperten Probe geben Hinweise, daß bereits während der Abscheidung kleine $TiSe_2$- und $NbSe_2$-Kristalle entstehen. Bei der

Temperung der Probe werden mit zunehmender Temperatur und Behandlungsdauer schmalere und intensivere Reflexe in den Beugungsdiagrammen gefunden. Die Temperung bei 773 K für 197 h führte zur Ausbildung des Übergitters $[TiSe_2]_6/[NbSe_2]_6$. In dem zugehörigen Pulverdiffraktogramm können alle Reflexe als 00l-Serie bis zum Index 62 mit einer c-Achse indiziert werden, die einer Superzelle aus 6 $TiSe_2$- und 6 $NbSe_2$-Schichten entspricht (78). Das ausschließliche Auftreten von 00l-Reflexen weist auf hochtexturiert gewachsene Verbindungen hin, deren c-Achsen senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Eine Erhöhung der Temperatur auf 923 K bewirkt innerhalb von 12 Stunden den Zusammenbruch der Überstruktur. $(TiSe_2)_6(NbSe_2)_6$ ist demnach eine kinetisch abgefangene Verbindung, die nur bei niedrigen Temperaturen stabil ist.

Ähnliche Untersuchungen wurden an Systemen durchgeführt, die neben Niob, Titan und Selen auch Eisen bzw. Chrom enthielten (82). Die kristallinen Produkte lassen sich mit $[(Fe_{0,33}NbSe_2)_8(Fe_{0,33}TiSe_2)_8]_{12}$ bzw. $[(Cr_{0,33}NbSe_2)_8(Cr_{0,33}TiSe_2)_8]_{12}$ beschreiben. Die Eisen- bzw. Chromatome ordnen sich in den van der Waals-Lücken zwischen den $NbSe_2$- bzw. $TiSe_2$-Schichten an. Die ermittelten Strukturparameter stimmen weitestgehend mit denen überein, die an Volumenkristallen der Verbindungen $Fe_{0,33}NbSe_2$ bzw. $Fe_{0,33}TiSe_2$ erhalten wurden. Die maximale Abweichung zu den Daten der Volumenkristalle beträgt 2 %.

In einer anderen Arbeit stellen M. Noh und D. C. Johnson Untersuchungen zur Leitfähigkeit und zur Supraleitfähigkeit von $[(TiSe_2)_{\mathbf{l}}(NbSe_2)_{\mathbf{m}}]_{\mathbf{n}}$-Überstrukturen in Abhängigkeit des Überstrukturaufbaus vor (86). Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur lassen den Schluß zu, daß der Elektronentransport im wesentlichen über die metallischen $NbSe_2$-Schichten verläuft. Dies wird durch die Beobachtung unterstützt, daß die Anzahl **l** der halbleitenden $TiSe_2$-Schichten den Widerstand bei Raumtemperatur nicht beeinflußt, während die Leitfähigkeit der Proben mit zunehmendem **m** besser wird. Temperaturabhängige Messungen belegen eine deutliche Abhängigkeit der Widerstands-Temperaturkoeffizienten α vom **l/m**-Verhältnis. Bei kleinen Werten für **l** sind diese Koeffizienten positiv. Mit zunehmender Zahl an $TiSe_2$-Schichten wird der Wert für α sukzessive kleiner. Bei großem **l** und kleinem Wert für **m** wird α schließlich negativ.

2H-$NbSe_2$-Volumen-Proben sind Supraleiter mit einer Sprungtemperatur T_c von 7,2 K. Für reine $NbSe_2$-Proben aus 6 $NbSe_2$-Schichten wurde dieser Wert ebenfalls gemessen

(87). Die Sprungtemperaturen der Proben $(TiSe_2)_l(NbSe_2)_6$ und $(TiSe_2)_l(NbSe_2)_{15}$ weisen Abhängigkeiten vom Aufbau der Überstruktur auf. Je weniger $NbSe_2$-Schichten die Probe enthält desto niedriger wird die Sprungtemperatur. Bei konstanter $NbSe_2$-Schichtanzahl wird mit zunehmendem Wert für **l** ebenfalls eine Erniedrigung der Sprungtemperatur beobachtet (Abb. 2.13).

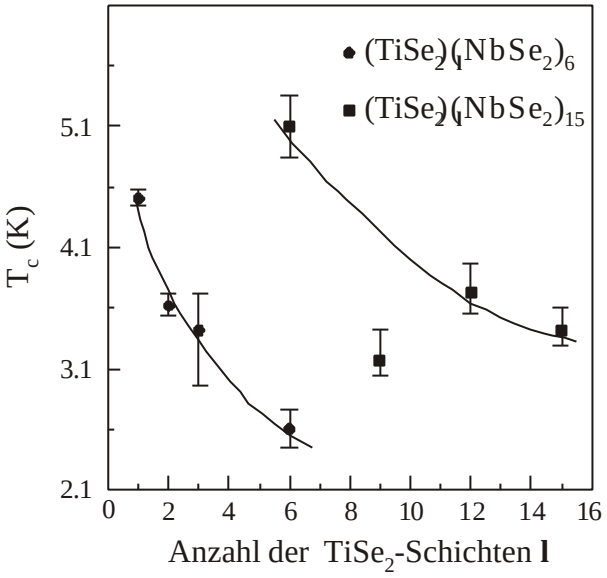


Abb. 2.13: Auftragung der Sprungtemperatur vs. Anzahl der $TiSe_2$-Schichten in Proben mit $(TiSe_2)_l(NbSe_2)_6$- bzw. $(TiSe_2)_l(NbSe_2)_{15}$-Schichtabfolge (entnommen aus (86)).

4 Präparation

4.1 Die UHV-Bedampfungsanlage

Für die Präparation der Multifilm- und Co-Depositionsproben wurde eine zum größten Teil in der Institutswerkstatt angefertigte Bedampfungsanlage verwendet (88). Die Substrathalter werden in der Bedampfungskammer entweder an einem drehbaren Haken oder bleiben am Manipulator befestigt. Im letzteren Fall wird der Halter über einen von außen in den Kühlflansch positionierten Magneten in Kontakt mit dem Flansch gebracht. Zum Erreichen des UHV-Bereichs muß die Bedampfungskammer ausgeheizt werden. Der gesamte Ausheizprozeß inklusive Evakuieren, Heizen und Abkühlung dauert etwa 3 Tage. Damit diese Prozedur nicht für jede Probe durchgeführt werden muß, werden die Substrathalter über eine Schleusenkammer, die bis zu vier Halter aufnehmen kann, in die Anlage eingebracht (Abb. 4.1). Die Anlage wurde mit einem Einfachelektronenstrahlverdampfer (EFM3) der Fa. Omicron mit Wolfram-Tiegel und zwei Knudsenzellen der Fa. Oxford Instruments mit Graphit-Tiegeln betrieben. Als Substrate wurden 12x12 mm große Glasplättchen oder (100)-Silizium-Wafer verwendet, die mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt wurden

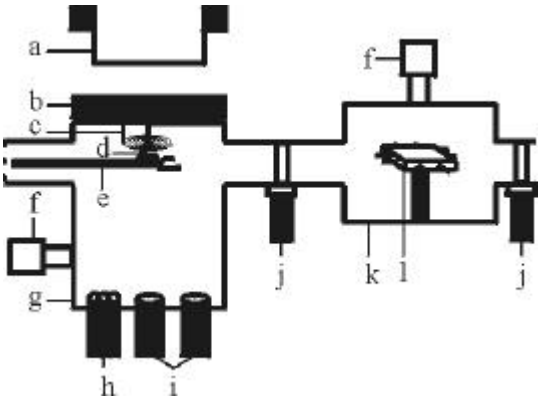


Abb. 4.1: Schema der Bedampfungsanlage:
a: Kühlflansch (optional), b. Heizflansch, c: Heizdraht, d: drehbarer Haken, e: Manipulator, f: Turbomolekularpumpe, g: Bedampfungskammer, h: Elektronenstrahlverdampfer, i: Knudsen Zelle, j: UHV-Schieber, k: Schleusenkammer, l: Probenkarussell

4.2 Bedampfungsparameter der untersuchten Proben

Die Titan- und Chromschichten wurden durch Elektronenstrahl-Verdampfung der entsprechenden Pulver und die Chalkogenschichten durch Verdampfen von Pulver aus einer Knudsen-Zelle hergestellt. Nach dem Einregeln der Verdampfer wurden die Shutter dem eingestellten Bedampfungsplan entsprechend computergesteuert geöffnet und geschlossen. Die Bedampfungsparameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Bedampfungsparameter der untersuchten Proben

			Übergangsmetall		Chalkogen	
Name	Abfolge	Substrat	Zeit / s	Fluß / nA	Zeit / s	Temperatur / K
T2	Ti	Silizium	26820	400	-	-
TS1	Ti/Se	Silizium	1200	400	3600	513
TS3	$(Ti/Se)_{25}$	Silizium	1222	400	247	513
CTS4	Co-Deposition von Cr und Se	Silizium	240420	400	240420	493
CTS5	Co-Deposition von Cr und Se	Silizium	316200	400	316200	488
CTS6	Co-Deposition von Cr und Se	Silizium	241200	400	241200	485
CT13	$(Cr/Te)_6$	Silizium	7260	1000	2280	673
GCrTe3	Co-Deposition von Cr und Te	Glas	338400	1000	338400	658
CrSe2	$Cr(Se/Cr)_{326}$	Silizium	109	1000	73	513

5 Untersuchungsmethoden

5.1 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie stellt ein Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung der Dichte, Dicke und Rauhigkeit von dünnen Schichten und Mehrfachschichtsystemen dar. A. H. Compton entdeckte 1923, daß der kritische Winkel der Totalreflexion von der Dichte des Probenmaterials abhängig ist (89). Die Reflektometrie-Kurve einer dünnen Schicht auf einem Substrat weist Oszillationen auf, deren Frequenz von der Dicke der Schicht abhängt. Diese Oszillationen bezeichnet man nach ihrem Entdecker als „Kiessig-fringes“ (90). Parat schließlich entdeckte eine Methode, in der die mikroskopische Rauhigkeit der Grenzflächen für die Schichtanalyse berücksichtigt wurde (91). Für die quantitative Erfassung dieser Rauhigkeit wurden eine Reihe von Modellen entwickelt (92-94). Neben der mikroskopischen Rauhigkeit beeinflußt die Rauhigkeit, die durch die Welligkeit der Flächen verursacht wird, die Reflektivität einer Probe. Die Oberflächenwelligkeit verursacht eine Verbreiterung des spekulär reflektierten Röntgenstrahls. Die theoretische Beschreibung dieses Effekts ist sehr schwierig. Aus diesem Grund kann diese Art der Rauhigkeit nicht bei der Auswertung berücksichtigt werden (95). Geräte zur Messung und Programme zur Auswertung von Reflektometriedaten sind mittlerweile kommerziell erhältlich. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen Reflektometriedaten wurden mit einem θ-θ-Diffraktometer vom Typ D8-Advance der Fa. Bruker Analytical X-Ray Systems GmbH (Bruker-AXS) aufgenommen. Die Simulationen und Verfeinerungen erfolgten mit dem Programm REFSIM Version 1.2, welches ebenfalls von Bruker-AXS erworben wurde.

5.1.1 Simulation der Reflektometrie-Kurven von Cr-Te-Multischichten

Die Möglichkeiten und Grenzen der Analytik mittels Röntgenreflektometrie sollen im folgenden am Beispiel einiger Simulationen der Reflektometrie-Kurven von Cr-Te-Multischichten auf Silizium dargelegt werden. Es werden die Einflüsse der Dichte, Dicke, Rauhigkeit und des Aufbaus der Multischichten vorgestellt. Die Zusammensetzung der Multischicht wurde auf 75 at% Te festgelegt. Die eingesetzte Wellenlänge beträgt 1,5406 Å.

5.1.1.1 Dicke und Anzahl der Schichten

Der Einfluß unterschiedlicher Schichtdicken bei einem Cr-Te 2-Schichtsystem mit 75 at% Te ist in Abb. 5.1 dargestellt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Bei einer Doppelschichtdicke von 20 Å treten erkennbare Oszillationen auf. Der Abstand zwischen den Oszillationen („Kiessig fringes“) verringert sich mit zunehmender Doppelschichtdicke. In der Simulation der Reflektometrie-Kurve des Schichtsystems mit 1500 Å Dicke sind die Oszillationen gerade noch zu erkennen, während bei 2000 Å der Abstand zwischen den Oszillationen so gering ist, daß sie nicht mehr aufgelöst werden können. In diesem Fall ist eine Bestimmung der Schichtdicken mit Hilfe der Reflektometrie nicht mehr möglich. Somit beschränkt sich der Meßbereich der Gesamtschichtdicke einer Filmprobe auf etwa 20-1500 Å. Wäre man für die Bestimmung der Einzelschichtdicken ausschließlich auf die Gesamtdicke der Probe angewiesen, könnten lediglich Proben mit bis zu 1500 Å Dicke mit Hilfe der Reflektometrie charakterisiert werden. Um Material reichere Proben reflektometrisch charakterisieren zu können, müssen diese so präpariert werden, daß durch eine gleichmäßige Wiederholung von Schichteinheiten eine Überstruktur erhalten wird. Die regelmäßige Wiederholung von Schichten führt zum Auftreten von Überstrukturreflexen, deren Lage von der Dicke der Wiederholeinheit abhängt (Abb. 5.2, Tabelle 5.2). In erster Näherung kann die Dicke der Wiederholeinheit aus den Positionen der Beugungsmaxima mit der Bragg’schen Gleichung berechnet werden. In

Abb. 5.3 sind Simulationen von Multischichten mit Wiederholeinheitsdicken von 20, 200 und 1000 Å dargestellt (Tabelle 5.3). Die Abstände der Reflexe nehmen mit zunehmender Dicke ab. Außerdem werden die Intensitäten mit zunehmender Dicke geringer. Ab etwa 1000 Å Wiederholeinheitsdicke trifft man auf eine Grenze der vorgestellten Analytikmethode.

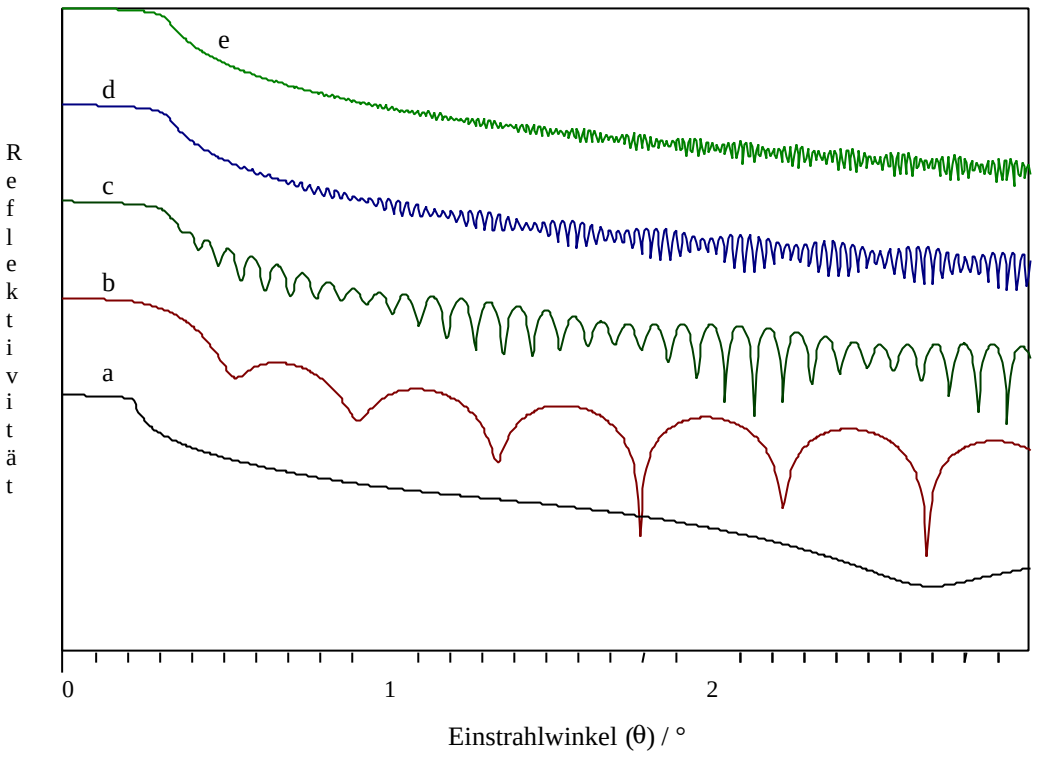


Abb. 5.1: Der Einfluß der Schichtdicke des Cr-Te 2-Schichtsystems mit 75 at% Te auf die Reflektometrie-Kurven. Die Doppelschichtdicken betragen für a 20, b 100, c 500, d 1500 und e 2000 Å. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

Tabelle 5.1: Verwendete Parameter der Simulationen a-e in Abb. 5.1

Name	a: Dicke / Å	b: Dicke / Å	c: Dicke / Å	d: Dicke / Å	e: Dicke / Å	Rauhigkeit / Å	Dichte /g cm^{-3}
Tellur	**18**	**89**	**447**	**1340**	**1790**	0	6,25
Chrom	**2**	**11**	**53**	**159**	**213**	0	7,14
SiO_2	20	20	20	20	20	0	2,65
Silizium	-	-	-	-	-	0	2,32

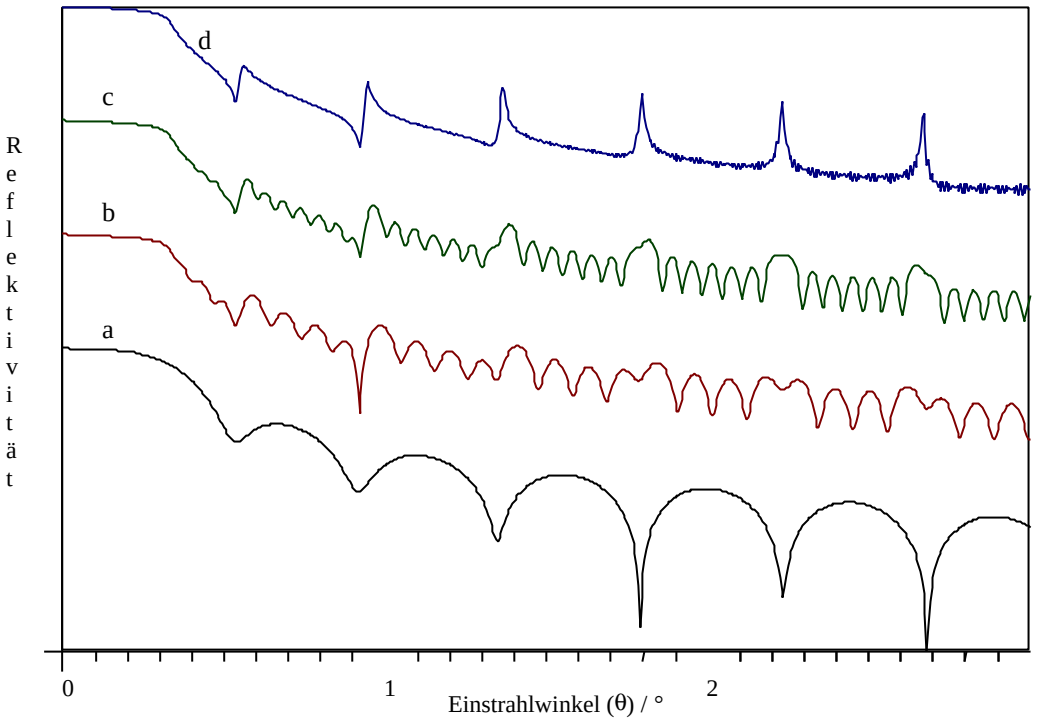


Abb. 5.2: Der Einfluß der Anzahl der Doppelschichten mit je 100 Å Dicke auf die Reflektometrie-Kurven. Die Zahl der Doppelschichten beträgt für a 1, b 4, c 7 und d 20. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

Tabelle 5.2: Verwendete Parameter der Simulationen a-d in Abb. 5.2

Name	a: Dicke / Å	b: Dicke / Å	c: Dicke / Å	d: Dicke / Å	Rauhigkeit / Å	Dichte /g cm^{-3}
Anzahl Cr/Te-Doppelschicht	**1**	**4**	**7**	**20**		
Tellur	89	89	89	89	0	6,25
Chrom	11	11	11	11	0	7,14
SiO_2	20	20	20	20	0	2,65
Silizium	-	-	-	-	0	2,32

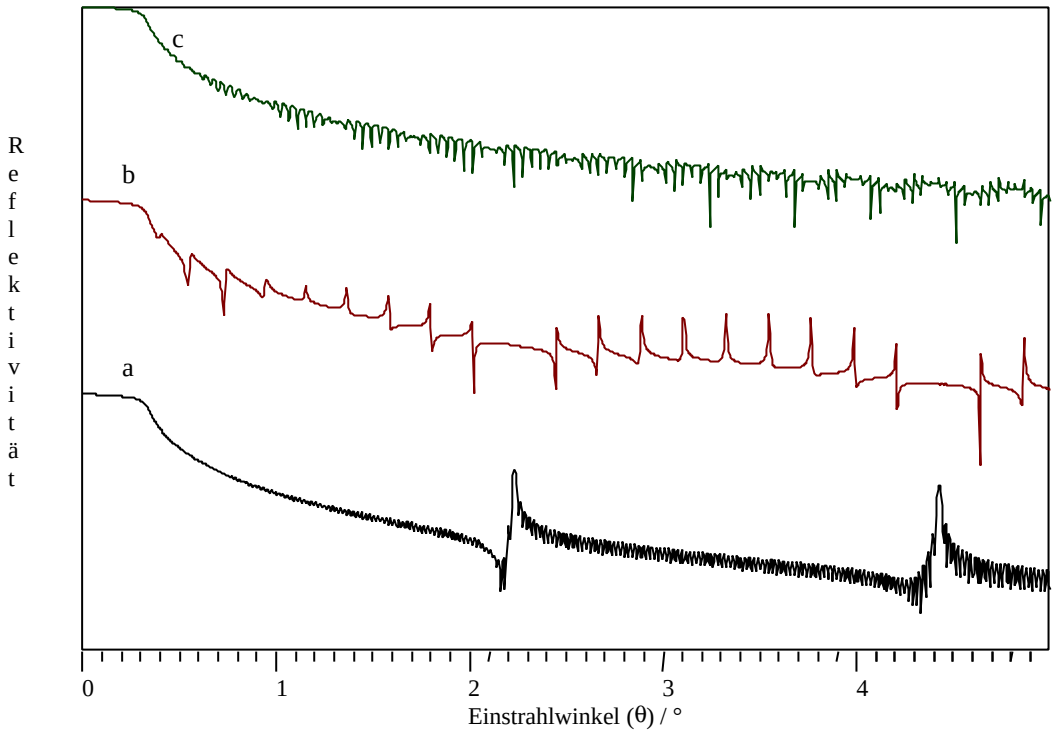


Abb. 5.3: Der Einfluß der Dicke der Doppelschichten mit je 100 Wiederholeinheiten auf die Reflektometrie-Kurven. Die Dicke der Doppelschichten beträgt für a 20, b 200, und c 1000 Å. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

Tabelle 5.3: Verwendete Parameter der Simulationen a-d in Abb. 5.3

Name	a: Dicke / Å	b: Dicke / Å	c: Dicke / Å	Rauhigkeit / Å	Dichte /g cm^{-3}
Anzahl Cr/Te-Doppelschicht	100	100	100		
Tellur	**18**	**180**	**900**	0	6,25
Chrom	**2**	**20**	**100**	0	7,14
SiO_2	20	20	20	0	2,65
Silizium	-	-	-	0	2,32

5.1.1.2 Einfluß der Dichte

In Abb. 5.4 wird der Einfluß der Dichten verschiedener Tellurschichten auf die Reflektometrie-Kurven deutlich. Es werden Simulationen, in denen die Dichte jeweils einer Tellurschicht auf 7,25 g cm^{-3} gesetzt wurde, mit einer Simulation verglichen, in der alle Tellurschichten die Dichte 6,25 g cm^{-3} aufweisen. Das betrachtete Beispielsystem besteht aus 20 Cr/Te-Doppelschichten mit der Dicke 100 Å pro Doppelschicht (Tabelle 5.4). Wird die Dichte der obersten Tellurschicht erhöht, resultiert eine Kurve, die sich deutlich von der Vergleichssimulation unterscheidet (Abb. 5.4, a). Die Erhöhung der Tellurschichtdichte der 10. Schicht wirkt sich sichtlich weniger aus (Abb. 5.4, b) und die Erhöhung der Dichte der untersten Tellurschicht macht sich fast nicht in der Simulation bemerkbar (Abb. 5.4, c). Ähnliches beobachtet man, wenn die Dichten der entsprechenden Chromschichten variiert werden (Abb. 5.5 und Tabelle 5.5).

5.1.1.2 Einfluß der Rauhigkeit

Für die bisher diskutierten Simulationen wurden ideal glatte Grenzflächen angenommen. Da die mikroskopische Rauhigkeit zu diffuser Streuung des einfallenden Röntgenstrahls führt, muß sie bei der Auswertung von Reflektogrammen berücksichtigt werden. Je rauher die Grenzflächen sind desto geringer wird die Intensität der spekulär reflektierten Röntgenstrahlung. Der Rauhigkeitsparameter der Oberfläche wirkt sich dabei grundsätzlich anders auf den Verlauf der Simulation aus als die entsprechenden Parameter der inneren Grenzflächen. Am Beispiel verschiedener Simulationen einer Multischicht mit 20 Cr/Te-Doppelschichten mit der Dicke 100 Å pro Doppelschicht (Tabelle 5.6) wird dies deutlich (Abb. 5.6). Zur Demonstration der Effekte wird die Rauhigkeit verschiedener Grenzflächen auf 5 Å gesetzt und mit einer Simulation verglichen, in der alle Rauhigkeiten den Wert 0 besitzen. Eine Erhöhung der Rauhigkeit der 20. Tellurschicht, die die oberste Schicht der Probe darstellt, bewirkt eine Erniedrigung der Intensität der Oszillationen zwischen den Überstrukturreflexen. Die Intensität der Überstrukturreflexe bleibt dagegen unverändert (Abb. 5.6, a). Werden die

entsprechenden Parameter der inneren Tellur- bzw. Chromschichten auf 5 Å erhöht, erniedrigt sich die Intensität der Überstrukturreflexe, während der Kurvenbereich zwischen den Reflexen nahezu unverändert bleibt. Die Ober- und Grenzflächenrauhigkeit lassen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Wirkung auf den Verlauf der Kurve gut unterscheiden. Es ist für das gewählte Beispiel allerdings nicht möglich, Aussagen über eventuelle Unterschiede zwischen einer Cr/Te- und einer Te/Cr-Grenzschicht zu machen, da sich beide Parameter auf den Verlauf der Simulation nahezu gleich auswirken (Abb. 5.6, b und c).

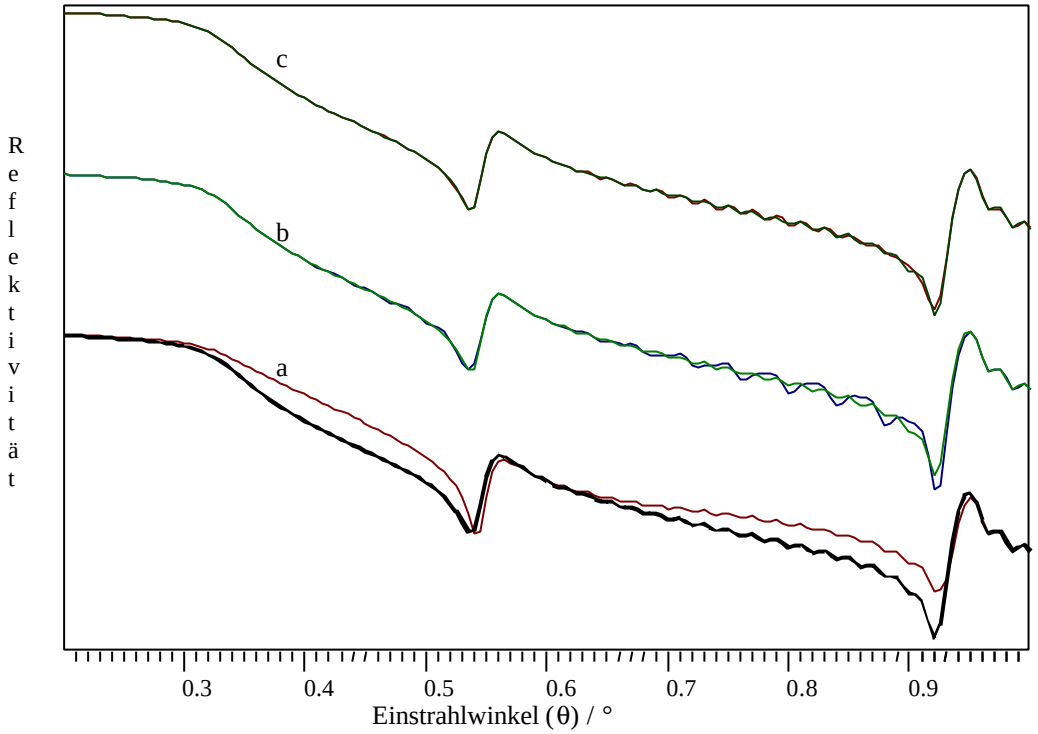


Abb. 5.4: Der Einfluß der Dichte verschiedener Tellurschichten in einer $(Cr/Te)_{20}$-Multischicht auf die Reflektometrie-Kurven. In den Simulationen wurde die Dichte einer Tellurschicht um 1 g cm^{-3} im Vergleich zur Ausgangssimulation erhöht, wobei für a der Wert der 20. (obersten), für b der Wert der 10. und für c der Wert der 1. (untersten) Tellurschicht verändert wurde. Die Vergleichssimulation liegt jeweils unter den Simulationen a, b und c. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

Tabelle 5.4: Verwendete Parameter der Simulationen a-c in Abb. 5.4

Anzahl der Doppelschichten	20				
	a: Dicke / Å	b: Dicke / Å	c: Dicke / Å	Rauhigkeit / Å	Dichte /g cm^{-3}
Tellur *	89	89	89	0	6,25
Chrom	11	11	11	0	7,14
SiO_2	20	20	20	0	2,65
Silizium	-	-	-	0	2,32

***Dichte: 7,25 g cm^{-3} für: a: 20. (oberste), b: 10. und c: 1. (unterste) Tellurschicht**

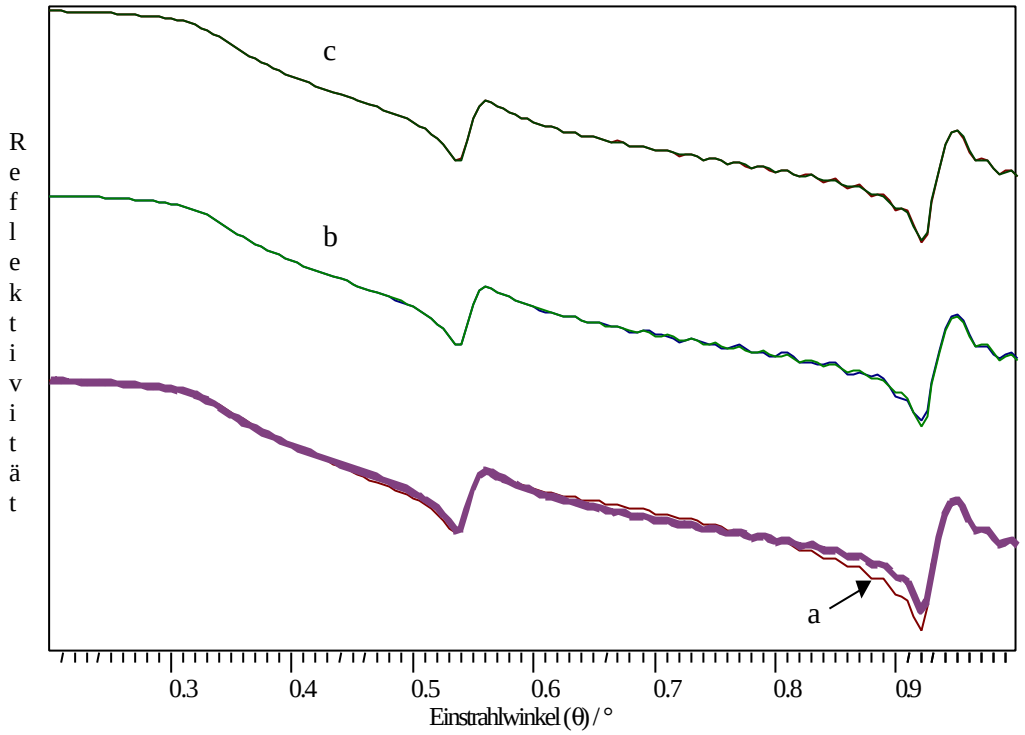


Abb. 5.5: Der Einfluß der Dichte verschiedener Chromschichten in einer $(Cr/Te)_{20}$-Multischicht auf die Reflektometrie-Kurven. In den Simulationen wurde die Dichte einer Chromschicht um 1 g cm^{-3} im Vergleich zur Ausgangssimulation erhöht, wobei für a der Wert der 20. (obersten), für b der Wert der 10. und für c der Wert der 1. (untersten) Chromschicht verändert wurde. Die Vergleichssimulation liegt jeweils unter den Simulationen a, b und c. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

Tabelle 5.5: Verwendete Parameter der Simulationen a-c in Abb. 5.5

Anzahl der Doppelschichten	20				
	a: Dicke / Å	b: Dicke / Å	c: Dicke / Å	Rauhigkeit / Å	Dichte /g cm^{-3}
Tellur	89	89	89	0	6,25
Chrom *	11	11	11	0	7,14
SiO_2	20	20	20	0	2,65
Silizium	-	-	-	0	2,32

***Dichte: 8,14 g cm^{-3} für: a: 20. (oberste), b: 10. und c: 1. (unterste) Chromschicht**

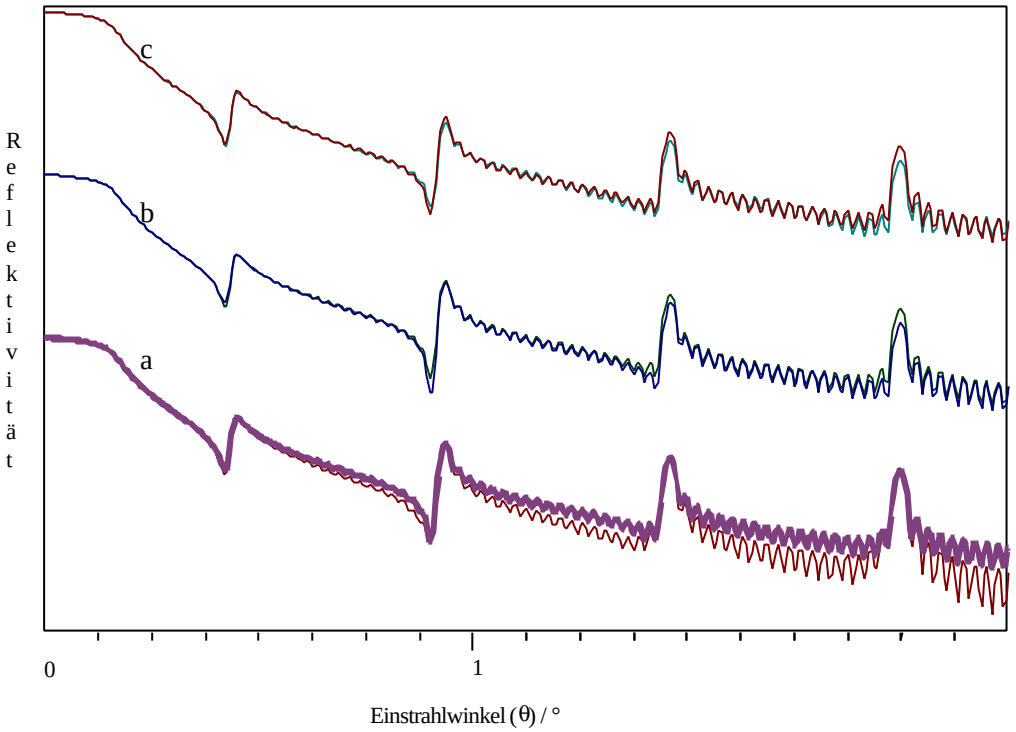


Abb. 5.6: Der Einfluß der Rauhigkeit verschiedener Schichten in einer $(Cr/Te)_{20}$-Multischicht. In den Simulationen wurde die Rauhigkeit der obersten Tellurschicht (a), aller inneren Tellurschichten (b) bzw. aller Chromschichten (c) auf 5 Å gesetzt. Die Vergleichssimulation, in der alle Rauhigkeiten auf 0 gesetzt sind, liegt jeweils unter den Simulationen a, b und c. Zur besseren Übersicht wurden die Kurven mit einem Offset versehen.

Tabelle 5.6: Verwendete Parameter der Simulationen a-c in Abb. 5.6

Anzahl der Doppelschichten	20				
	a: Dicke / Å	b: Dicke / Å	c: Dicke / Å	Rauhigkeit / Å	Dichte /g cm^{-3}
Tellur	89	89	89	0	6,25
Chrom *	11	11	11	0	7,14
SiO_2	20	20	20	0	2,65
Silizium	-	-	-	0	2,32

***Rauhigkeit: 5 Å für: a: 20. (oberste), b: 1.-19. Tellurschicht und c: alle Chromschichten**

5.1.2 Verfeinerung von Reflektometriedaten

Zur Verfeinerung der Reflektometriedaten wird das Programm REFSIM Version 1.2 der Fa. Bruker AXS (95) verwendet. Dieses Programm bietet vier verschiedene Methoden zur automatischen Verfeinerung: Simplex, Monte Carlo, Simulated Annealing und Threshold Acceptance. Alle Methoden erfordern die Angabe einer Startlösung. Diese wird mit Hilfe einer Eingabemaske erstellt, indem Art, Rauhigkeit und Dichte des Substratmaterials und Art, Dicke, Rauhigkeit und Dichte der einzelnen Schichten eingetragen werden (Abb. 5.7).

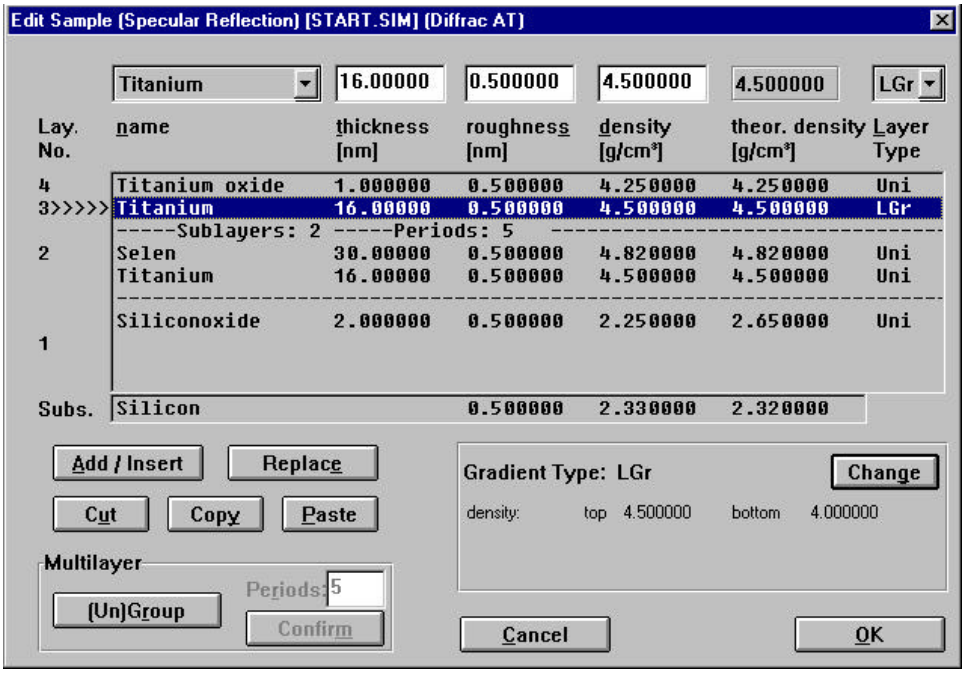


Abb. 5.7: Eingabemaske für die verfeinerbaren Parameter

Für die einzelnen Schichten können lineare Dichtegradienten eingegeben werden. Das Programm unterteilt in diesem Fall die jeweiligen Schichten in viele kleine Schichten, deren Dichten sich linear innerhalb der angegeben Dichtegrenzen ändern. Bei Verwendung eines solchen Gradienten ist zu beachten, daß sich die Berechnungszeiten der Simulationen entsprechend verlängern. Sich wiederholende Schichtfolgen können als Multilayer zusammengefaßt werden und vereinfachen die Verfeinerungsroutine. Die verschiedenen Verfeinerungsmethoden werden im folgenden kurz beschrieben.

5.1.2.1 Simplex

Von der Startlösung werden die Parameter gewählt, die verfeinert werden sollen. Wählt man n Parameter, so erstellt das Programm n+1 Lösungsvorschläge, die Simplex genannt werden. Die Werte der zu verfeinernden Parameter werden in immer kleiner werdenden Schritten verschoben. Wird so eine Lösung gefunden, die besser ist als die schlechteste Lösung im Simplex, ersetzt sie diese. Die Verfeinerung kann per Hand gestoppt werden oder stoppt nach maximal 9999 Schritten. Anschließend kann die Verfeinerung wieder neu gestartet werden. Idealerweise wandert der Simplex so zur korrekten Lösung. Die Simplex-Methode kann zu einer falschen Lösung führen, wenn die Startwerte zu weit von der richtigen Lösung entfernt liegen. Simplex ist eine relativ schnelle Verfeinerungsroutine, die sich allerdings lediglich für einfache Systeme (z.B. Einfachschichten) gut eignet. Für alle Methoden gilt, daß die Verfeinerung abgeschlossen ist, wenn die beste Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve erreicht wurde. Gerade bei sehr komplexen Proben können einzelne Parameter je nach Startlösung oder Reihenfolge der freigegeben Parameter sehr unterschiedliche Werte annehmen. Letztendlich muß mit chemischem Sachverstand über die Güte einer Anpassung entschieden werden.

5.1.2.2 Monte Carlo

Ausgehend von einer Startlösung erlaubt es diese Methode, den Bereich, in dem die zu verfeinernden Parameter variiert werden, festzulegen. Die Variationsbreite der Schichtdicke kann z.B. auf 2 % , die der Rauhigkeit auf 50 % und die der Schichtdichte auf 5 % eingeschränkt werden. Das Programm sucht nur innerhalb des gesetzten Parameterfensters nach besseren Lösungen, deshalb dürfen die Werte nicht zu niedrig gewählt werden. Die Verfeinerungsroutine läuft solange bis sie gestoppt wird. Mit Simplex erhaltene Lösungen können mit Hilfe der Monte Carlo Methode weiter verbessert werden. Man kann auch ab initio Verfeinerungen mit Monte Carlo durchführen, indem die Parameterbereiche sehr groß (z.B. 1000 %) gewählt werden und das Programm einfach alle Möglichkeiten durchprobiert.

5.1.2.3 Simulated Annealing

Diese Methode verdankt ihren Namen der Vergleichbarkeit des Verfeinerungsalgorithmus mit dem Verhalten von Atomen in einer abkühlenden Schmelze. Die Position eines Atoms in einer Schmelze ändert sich ständig. Mit abnehmender Temperatur der Schmelze nimmt auch die Wahrscheinlichkeit ab, daß sich die Position des Atoms ändert. Auf den Verfeinerungsalgorithmus angewandt heißt das, daß am Anfang der Verfeinerung (hohe Temperatur) schlechtere Lösungen als die aktuelle Lösung noch relativ häufig akzeptiert werden. Zum Ende der Verfeinerung (niedrige Temperatur) wird die Wahrscheinlichkeit, daß schlechtere Lösungen akzeptiert werden, immer geringer bis schließlich nur noch Verbesserungen zugelassen werden. Die Einbeziehung von schlechteren Lösungen in den Gesamtlösungsalgorithmus ermöglicht es dem Programm, aus lokalen Minima herauszufinden. In dem Programm sind eine Reihe von Möglichkeiten für den Anwender vorgesehen, den Algorithmus zu beeinflussen. Ausgehend von einer Startlösung werden Art und Größe des Parameterfensters durch die Wahl der zu verfeinernden Parameter und die Variationsbreiten gewählt. Dabei muß das Fenster die richtige Lösung nicht unbedingt enthalten, da die Simulated Annealing Methode das Fenster über den Ausgangsbereich hinaus verschieben kann. Dies ist möglich, da die Verfeinerungsroutine auch Lösungen akzeptiert, die schlechter sind als die bis dahin gefundene Lösung. Dieser Teil der Routine kann mit Hilfe des „control parameter“ und der „failures per step“ beeinflußt werden. Je größer der „control parameter“ ist, um so größere Abweichung von der aktuellen Lösung werden für neue Lösungen akzeptiert. Wie viele schlechtere Lösungen in den Verfeinerungsprozeß mit einbezogen werden, kann über die „failures per step“ beeinflußt werden. Für komplexe Probleme, bei denen viele Parameter verfeinert werden müssen, sollte der Wert für „failures per step“ relativ hoch gewählt werden. Die Verfeinerung läuft so lange bis sie per Hand gestoppt wird.

5.1.2.4 Threshold Acceptance

Dieser Verfeinerungsalgorithmus ist dem der Simulated Annealing Methode sehr ähnlich nur etwas einfacher gehalten. Auch hier kann der Anwender die Verfeinerung durch die Wahl des Parameterfensters, des „control parameter“ und der „failures per step“ beeinflussen. Das Erlauben von starken Parameterschwankungen und Einsetzen von hohen Werten für „control parameter“ und „failures per step“ kostet entsprechend viel Rechenzeit, erhöht allerdings die Chance ein gegebenes Problem zu lösen.

5.2 Rasterkraftmikroskopie

5.2.1 Funktionsweise

Rasterkraftmikroskope, atomic force microscopes (AFMs), gehören wie die Rastertunnelmikroskope, scanning tunneling microscopes (STMs), zur Gruppe der Rastersondenmikroskope, scanning probe microskopes (SPMs). Das Funktionsprinzip dieser Mikroskope beruht auf der Verwendung einer Sonde, die rasterförmig über eine Oberfläche bewegt wird und deren Wechselwirkung mit dieser zur Erstellung eines dreidimensionalen Bildes der Oberfläche verwendet wird. Eine Voraussetzung für hochauflösende Messungen ist ein Scanner, der die Probe unter der Spitze (oder umgekehrt) in möglichst kleinen Schritten in alle drei Raumrichtungen bewegen kann (Abb. 5.8). In SPMs werden deswegen piezoelektrische Scanner eingesetzt, deren kleinste Schrittweiten im Subangströmbereich liegen. Je nach Bauart bewegt sich ein Scanner in lateraler Richtung einige zehn Angström bis etwa 100 µm. Die Höhe des Scanners kann in Subangströmschritten um bis zu 10 µm variiert werden (96).

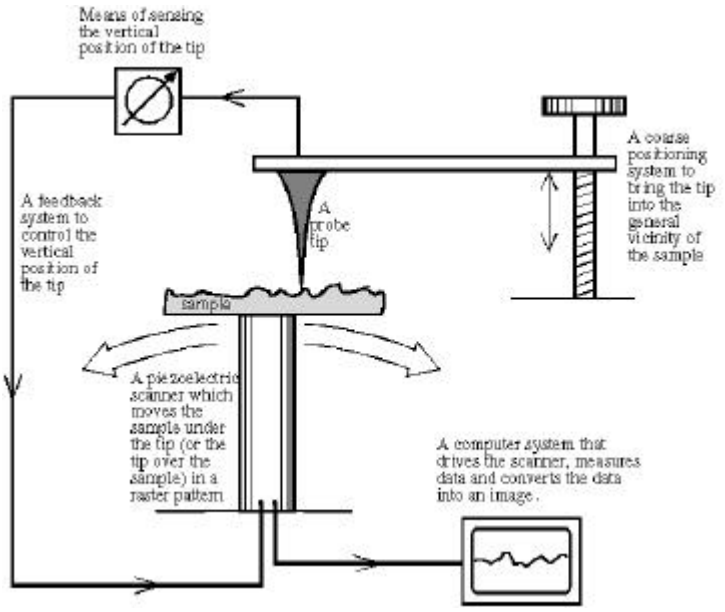


Abb. 5.8: Allgemeines Schema eines SPMs, entnommen aus (96)

Die Verwendung des AFMs stellt eine besonders einfache Methode zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen dar. Die zwischen Probe und Sonde auftretenden Kräfte sind so gering, daß die meisten Oberflächen zerstörungsfrei reproduzierbar vermessen werden können. Neben leitenden und halbleitenden Proben können auch Isolatoren untersucht werden. Im AFM werden Sonden in Form von scharfen Spitzen, die sich am freien Ende einer 100 bis 200 µm langen Feder befinden, verwendet. Die Spitzen selbst sind einige Mikrometer lang und weniger als 200 Å im Durchmesser. Je nach Einstellung des Abstandes zwischen Probe und Spitze unterscheidet man drei Modi, mit denen ein AFM betrieben werden kann. Im Contact-AFM Modus (C-AFM), in dem abstoßende Kräfte die entscheidenden Wechselwirkungen zwischen Probe und Sonde darstellen, berühren sich diese, während im Non-Contact-AFM Modus (NC-AFM) die Messung berührungslos stattfindet und die anziehenden Kräfte die entscheidenden Wechselwirkungen darstellen. Im Intermittend-Contact-AFM Modus (IC-AFM) spielen sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte eine Rolle. Die verwendete schwingende Feder tippt die Probe mit der Spitze während der Messung an, weswegen dieser Modus auch „tapping-Mode“ genannt wird (Abb. 5.9). Die beiden letztgenannten Methoden werden häufig zur Untersuchung von Materialien mit niedrigen Haftkoeffizienten verwendet, da sich diese im C-AFM leicht vom Substrat lösen. Zudem liefern sie Bilder mit etwas höherer Auflösung als eine C-AFM-Messung. Die Auflösung hängt allerdings nur zu einem kleinen Teil vom verwendeten Meßmodus ab. Der Einsatz von piezoelektrischen Scannern führt zu einer im Subangströmbereich liegenden vertikalen

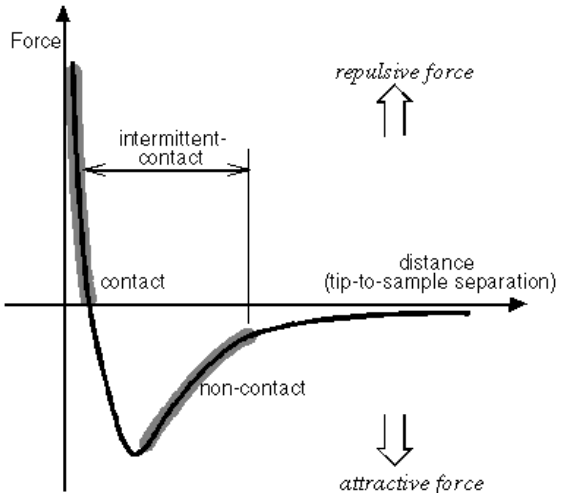


Abb. 5.9: Auftragung der interatomaren Kraft vs. Abstand, entnommen aus (96)

Auflösung für AFM-Bilder. Die laterale Auflösung ist im wesentlichen von der verwendeten Schrittgröße, der Bildgröße und dem Durchmesser der Spitze abhängig. Unter der Voraussetzung, daß Schrittgröße und Bildgröße klein genug gewählt und die kleinsten kommerziell erhältlichen Spitzen mit einem Durchmesser von 100 Å eingesetzt werden, resultiert eine laterale Auflösung von 10-20 Å (96).

Die in dieser Arbeit verwendeten AFM-Bilder wurden mit dem Rasterkraftmikroskop Autoprobe CP der Fa. Park Scientific Instruments (PSI) unter Verwendung eines 5 µm-Scanners im C-AFM Modus erstellt. Für die Messungen wurden mit Gold beschichtete Siliziumnitrid-Federn des Typs MSCT-AUMT-A (PSI) eingesetzt (Abb. 5.10). Die Proben wurden mit doppelseitig klebendem Papier auf einem Metallplättchen befestigt, welches magnetisch auf dem Scanner fixiert wurde. Die Nichtlinearität des Scanners wurde über eine Software korrigiert. Zur Kalibrierung wurden ein 1µm Goldgitter und eine 20,88 nm Schichtdickennormale verwendet.

Abb. 5.10: Scanning Elektron Microscope (SEM) Bild einer Feder, entnommen aus (96)

5.2.2 Kalibrierung des Scanners

In erster Näherung kann die Verlängerung eines piezoelektrischen Scanners in einen linearen Zusammenhang mit dem angelegten elektrischen Feld gesetzt werden. Mit der Verlängerung s (in Å/m), dem elektrischen Feld E (in V/m) und dem Koeffizienten d (in Å/m) läßt sich dies in der Gleichung $s = d \cdot E$ beschreiben. Tatsächlich beobachtet man jedoch oberhalb einer Scanweite von etwa 1 µm Abweichungen von der Linearität. Aus diesem Grund muß jeder Scanner kalibriert werden. Zu diesem Zweck werden zunächst Kalibrierproben gemessen. Durch den Vergleich von Ist- und Sollwerten gelangt man zu Parameterwerten, die in ein Korrekturprogramm eingegeben werden. Das Programm beinhaltet einen Algorithmus, der die Bewegung des Scanners in Abhängigkeit von der

angelegten Spannung berechnet (96). Für die Kalibrierung des Scanners in den lateralen Richtungen x und y, wird meist ein 1 µm Goldgitter verwendet (Abb. 5.11, links). Eine compact disk (CD) kann ebenfalls als eine günstige und präzise Kalibrierprobe dienen (97). Dabei wird der definierte Spurabstand von 1,6 µm für die Kalibrierung genutzt. Alternativ hierzu können auch die Spuren einer digital versatile disk (DVD) verwendet werden, die mit 0,74 µm einen geringeren Abstand voneinander aufweisen (Abb. 5.11, rechts). Für die z-Richtung werden Schichtdickenmaßverkörperungen mit einer definierten Kante eingesetzt (Abb. 5.12).

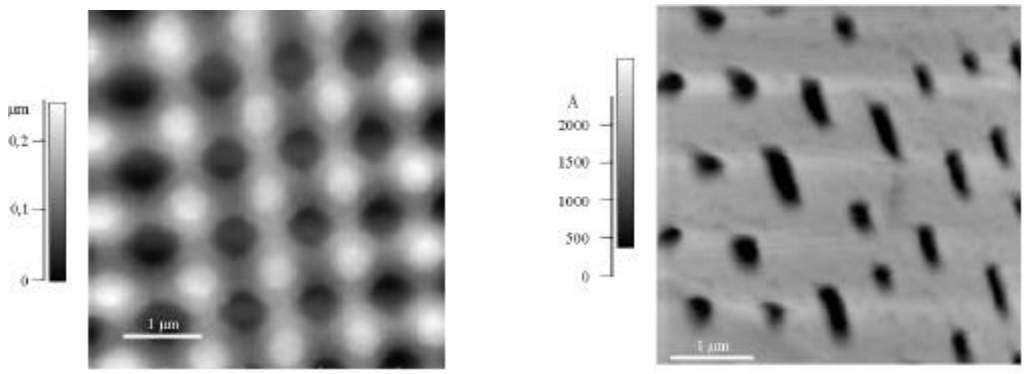


Abb. 5.11: AFM-Bild von einem 1µm Goldgitter (links); AFM-Bild von der Polycarbonatschicht einer DVD (rechts)

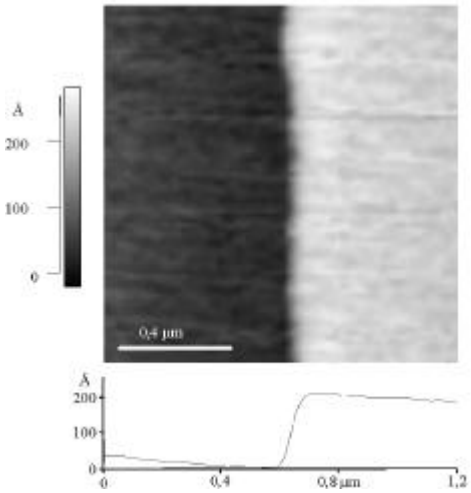


Abb. 5.12: AFM-Bild von einer Schichtdickennormalen mit 208,8 Å Kantenhöhe

6 Untersuchungen am Ti-Se-System

Titandiselenid stellt als Dichalkogenid mit Schichtstruktur ein geeignetes Wirtsgitter für die Interkalation von Atomen oder Molekülen dar. Über die Art des Interkalats und den Interkaltionsgrad lassen sich chemische und physikalische Eigenschaften modifizieren. Es ist zu vermuten, daß die kristalline Perfektion des Dichalkogenids Einfluß auf den Interkalationsverlauf und die Eigenschaften des interkalierten Produkts hat. Voraussetzung für die Gewinnung eines besseren Verständnisses der Zusammenhänge zwischen Kristallinität der Dichalkogenide und des interkalierten Produkts sowie den resultierenden Eigenschaften sind reproduzierbare Synthesebedingungen des Dichalkogenids. Für eine reproduzierbare Synthese wiederum ist ein definierter Ausgangspunkt Voraussetzung. Die Darstellung der Edukte als dünne Filme auf Inertträgern bietet die Möglichkeit, reproduzierbare und charakterisierbare Edukte zu synthetisieren. Anschließend werden die Edukte getempert. Die verwendeten Temperbedingungen sind ebenfalls entscheidend für die Qualität des entstehenden Produkts. Im folgenden werden erste Arbeiten zur Darstellung von Ti-Se-Edukten in Form von Multischichten und Co-Depositions-Proben und deren Temperung vorgestellt.

6.1 Untersuchungen an „as-deposited“ Ti-Se-Schichten

Die Röntgenreflektometrie-Untersuchungen wurden am D8-Advance θ-θ-Diffraktometer der Fa. Bruker-AXS durchgeführt. Die zugehörigen Meßparameter befinden sich im Anhang A1-A3. Für die Simulationen wurde das Programm REFSIM Version 1.2 (95) verwendet.

6.1.1 Untersuchungen an Ti-Schichten

Zur Bestimmung der Aufdampfrate von Titan auf Silizium wurde eine Schicht Titan auf Silizium bedampft und reflektometrisch untersucht. Abbildung 6.1 zeigt die Reflektometrie-Messung der Titan-Schicht (Probe T2 (Tabelle 4.1)) mit einer Simulation. Die eingesetzten Anpassungsparameter können Tabelle 6.1 entnommen werden. Diese Parameter werden als Startlösung für eine Verfeinerung eingesetzt (Abb. 6.2). Mit Ausnahme der Dicke der SiO_2-Schicht wurden alle Parameter zur Verfeinerung freigegeben. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Die genaue Vorgehensweise während der Verfeinerung wird in Anhang A1.2 beschrieben. Die θ-Lagen der Oszillationen der verfeinerten Simulation entsprechen dem Verlauf der gemessenen Kurve etwas besser als die der Simulation der Startlösung. Die Rauhigkeiten von SiO_2 und Si entsprechen in etwa den Werten, die für einen unbedampften Si-Wafer bestimmt wurden. Für die Startlösung wurden mit 2,3 und 2,7 g cm^{-3} die Dichten der Volumenkristalle von Si und SiO_2 eingesetzt. Die Dichte der Titan-Schicht wurde so gewählt, daß die Simulation den Abfall der gemessenen Kurve gut wiedergibt. Mit 4,9 g cm^{-3} liegt diese um 0,4 g cm^{-3} über der Volumenkristalldichte. Diese Abweichung kann mit einer leichten Dejustage des Diffraktometers erklärt werden. Je nach Art der Dejustage wirkt sich diese entweder erniedrigend oder erhöhend auf alle Dichtewerte aus. Die Werte der Dichteparameter von Ti und Si der verfeinerten Simulation liegen etwas oberhalb der Volumenkristalldichte während der Wert für SiO_2 mit 2,5 g cm^{-3} darunter liegt. Die Abweichung der Dichten in verschiedene Richtungen weißt auf einen methodischen Fehler hin. Wenn man davon ausgeht, daß die Dichte der SiO_2-Schicht bei einer Verschiebung zu höheren Werten mindestens 2,8 g cm^{-3} betragen müßte, gelangt man zu einem geschätzten Mindestfehler von 0,3 g cm^{-3}. Die Frequenz der Oszillationen wird von einer leichten Dejustage kaum beeinflußt. Die Verfeinerung der Simulation ergibt eine Titanschichtdicke von 241 Å. Daraus berechnet sich bei einem Fluß von 400 nA eine Aufdampfrate von Titan auf Silizium von 0,54 Å/min. Diese Aufdampfrate sinkt im Laufe einer Bedampfungsperiode um bis zu 50%. Nach einer Reinigung des mit Titan bedampften Flußmonitors steigt die Aufdampfrate wieder. Aus diesem Grund werden die Schwankungen auf eine Fehlkonstruktion des Flußmonitors zurückgeführt.

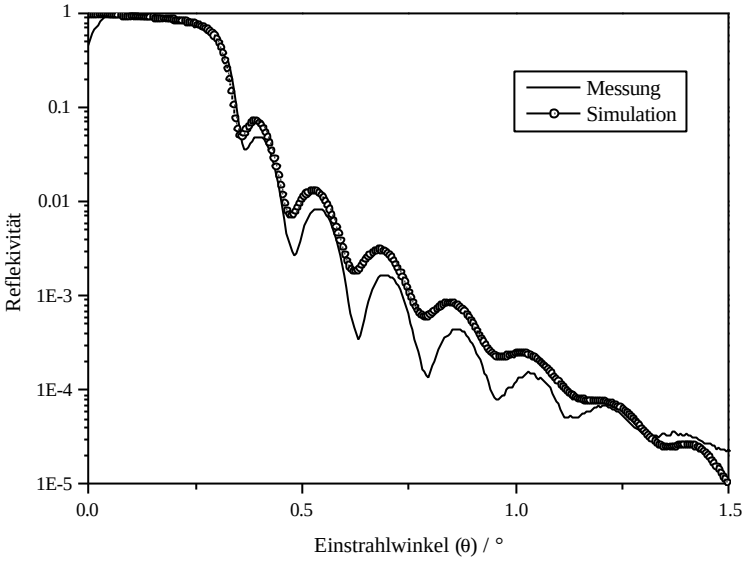


Abb. 6.1: Reflektometrie-Kurve des Titanfilms T2 und Simulation (nicht verfeinert)

Tabelle 6.1: Parameter für die Simulation (nicht verfeinert) der Reflektometrie-Kurve des Titanfilms T2

Schicht	Dicke/Å	Rauhigkeit/Å	Dichte/g cm^{-3}
Ti	243	7	4,9
SiO_2	20	10	2,7
Si		4	2,3

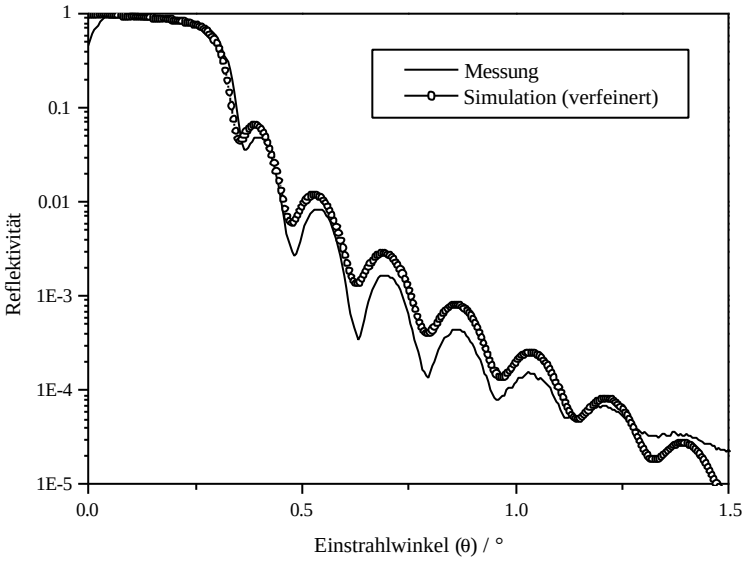


Abb. 6.2: Reflektometrie-Kurve des Titanfilms T2 und Simulation (verfeinert)

Tabelle 6.2: verfeinerte Parameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve des Titanfilms T2

Schicht	Dicke/Å	Rauhigkeit/Å	Dichte/g cm^{-3}
Ti	241	7	4,7
SiO_2	20	9	2,5
Si		4	2,4

6.1.2 Untersuchungen an Se-Schichten

Die Aufdampfrate von Selen auf Titan wurde ebenfalls durch Reflektometrieuntersuchungen ermittelt. Exemplarisch wird die Auswertung der Reflektometriemessung der Probe TS1 (Tabelle 4.1) vorgestellt. In Abb. 6.3 sind die gemessene Reflektometrie-Kurve und eine Simulation gezeigt. Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Probe T2 wurde kurz vor der Probe TS1 präpariert. Aus diesem Grund wird die aus der Probe T2 bestimmte Aufdampfrate für die Berechnung der Titan-Schichtdicke in Probe TS1 verwendet. Die Parameter der konstruierten Simulation (Tabelle 6.3) werden wiederum als Startlösung für eine Verfeinerung eingesetzt (Abb. 6.4). Mit Ausnahme der Dicken der SiO_2- und der Ti-Schicht wurden alle Parameter zur Verfeinerung freigegeben. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Die genaue Vorgehensweise während der Verfeinerung wird in Anhang A2.2 beschrieben. Die Verfeinerung ergibt eine Se-Schichtdicke von 181 Å. Somit ergibt sich für die Aufdampfung von Selen auf Titan bei einer Knudsenzelltemperatur von 513 K eine Aufdampfrate von 3 Å/min.

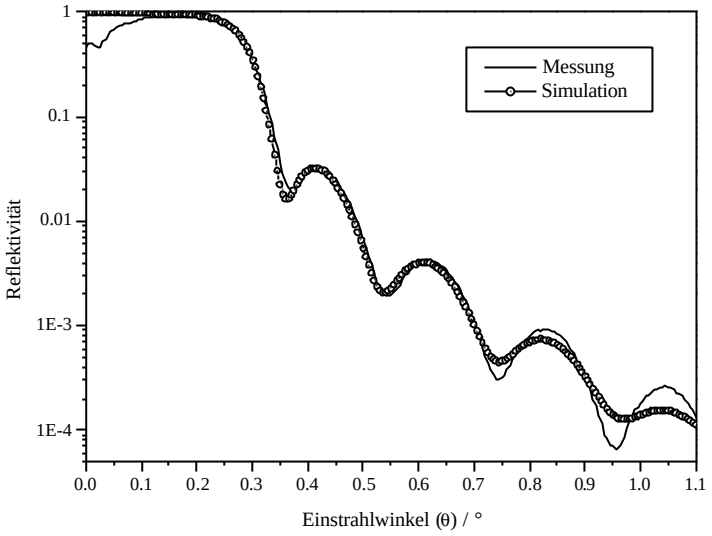


Abb. 6.3: Reflektometrie-Kurve des Ti/Se-Films TS1 und Simulation (nicht verfeinert)

Tabelle 6.3: Parameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve des Ti/Se-Films TS1

Schicht	Dicke/Å	Rauhigkeit/Å	Dichte/g cm^{-3}
Se	176	7	4,5
Ti	10,8	7	4,5
SiO_2	20	10	2,7
Si		4	2,3

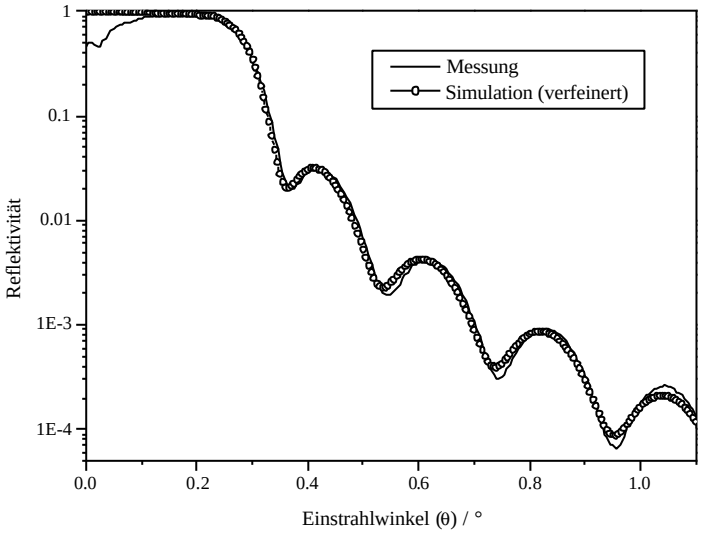


Abb. 6.4: Reflektometrie-Kurve des Ti/Se-Films TS1 und Simulation (verfeinert)

Tabelle 6.4: verfeinerte Parameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve des Ti/Se-Films TS1

Schicht	Dicke/Å	Rauhigkeit/Å	Dichte/g cm^{-3}
Se	181	7	4,6
Ti	10,8	8	4,8
SiO_2	20	10	2,7
Si		4	2,7

6.1.3 Untersuchungen an Ti-Se-Multischichten

Die Struktur der Multischichtprobe TS3 (Tabelle 4.1) mit 25 Ti/Se-Doppelschichten wurde reflektometrisch bestimmt. Das Reflektogramm weist bei 1,41° θ einen Überstrukturreflex auf (Abb. 6.5). Unter Anwendung der Bragg'schen Gleichung berechnet sich hieraus die Dicke der Wiederholschichteinheit zu 31,3 Å. Für die Simulation der Reflektometrie-Kurve wurden die Dichten der Volumenkristalle eingesetzt. Die Rauhigkeiten wurden auf 5,5 Å festgesetzt (Tabelle 6.5). Die so konstruierte Simulation gibt das gemessene Reflektogramm qualitativ recht gut wieder (Abb. 6.5). Der Überstrukturreflex der Simulation ist allerdings im Vergleich zum Reflex der Messung zu höherem Theta verschoben. Wird bei analoger Vorgehensweise von einer Doppelschichtdicke von 32 Å ausgegangen resultiert die Simulation in Abb. 6.6, die die Lage des gemessenen Überstrukturreflexes gut wiedergibt. Die EDX-Analyse der Probe TS3 ergab einen Titangehalt von 28 at%. Die Kombination beider Ergebnisse führt zu Ti- und Se-Einzelschichtdicken von 5,7 bzw. 26,3 Å. Die so gewonnenen Ergebnisse zur Multischichtstruktur der Probe TS3 sind in Tabelle 6.6 zusammengefaßt.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Anhang A3.1) der as-deposited Probe ist in Abb. 6.7 gezeigt. Neben den Überstrukturreflexen der 1. und 2. Beugungsordnung treten zwei Reflexe auf, die $TiSe_2$ zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich um den 001- und 002-Reflex der Verbindung.

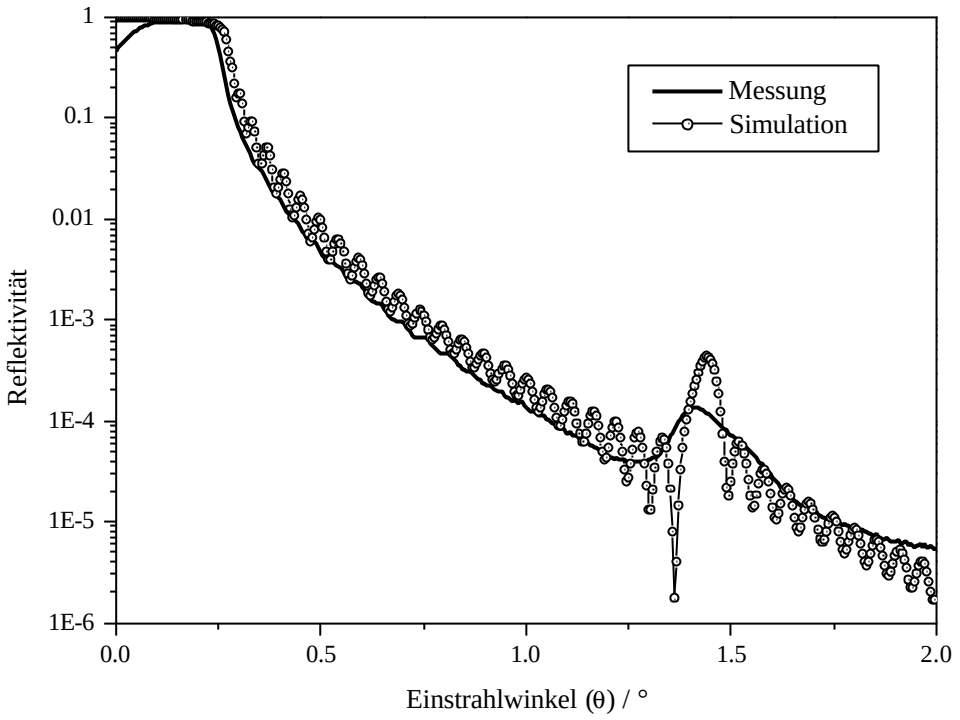


Abb. 6.5: Reflektometrie-Kurve des $(Ti/Se)_{25}$-Multifilms TS3 mit Simulation (Doppelschichtdicke: 31,3 Å)

Tabelle 6.5: Parameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve des $(Ti/Se)_{25}$-Multifilms TS3 mit einer Doppelschichtdicke von 31,3 Å

Schicht	Dicke/Å	Rauhigkeit/Å	Dichte/gcm^{-3}
Se	25,7	5,5	4,2
Ti	05,6	5,5	4,5
Periode mit 24 Wiederholungen			
Se	25,8	5,5	4,2
Ti	05,6	5,5	4,5
SiO_2	20	10,5	2,65
Si	-	4	2,32

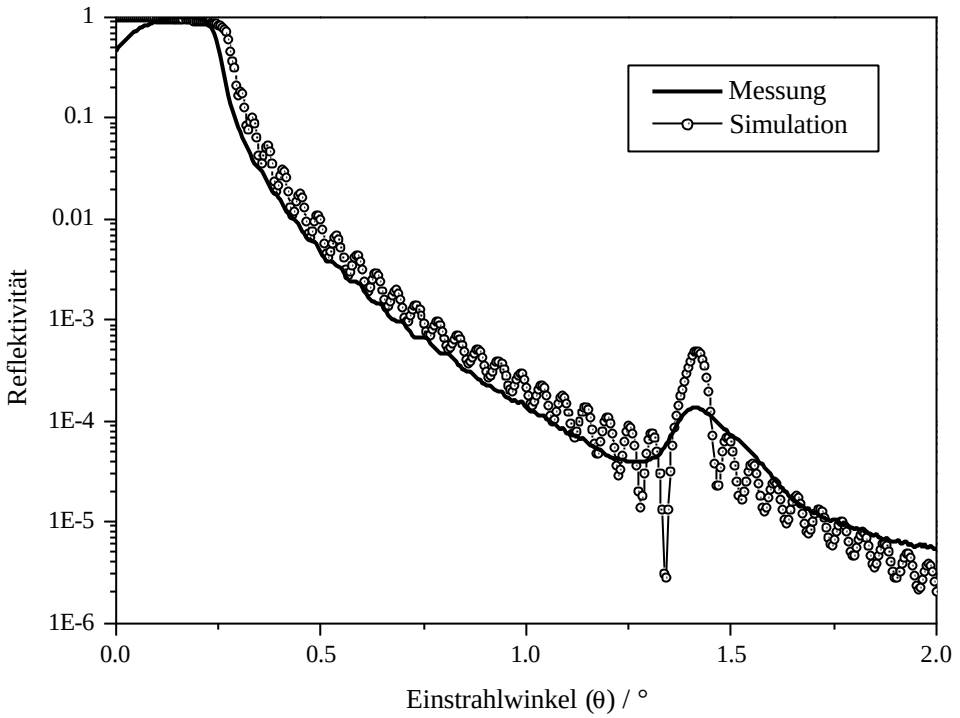


Abb. 6.6: Reflektometrie-Kurve des $(Ti/Se)_{25}$-Multifilms TS3 mit Simulation (Doppelschichtdicke: 32 Å)

Tabelle 6.6: Parameter für die Simulation der Reflektometrie-Kurve des $(Ti/Se)_{25}$-Multifilms TS3 mit einer Doppelschichtdicke von 32 Å

Schicht	Dicke/Å	Rauhigkeit/Å	Dichte/gcm^{-3}
Se	26,3	5,5	4,2
Ti	5,7	5,5	4,5
Periode mit 24 Wiederholungen			
Se	26,3	5,5	4,2
Ti	5,7	5,5	4,5
SiO_2	20	10,5	2,65
Si	-	4	2,32

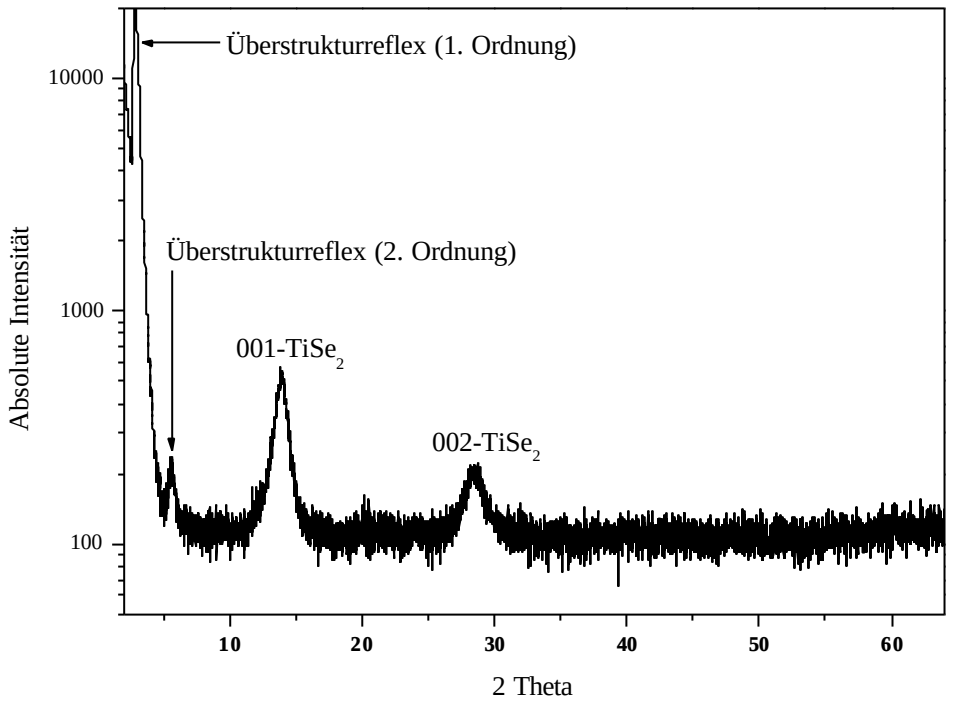


Abb. 6.7: Diffraktogramm vom $(Ti/Se)_{25}$-Multifilm TS3, as-deposited

6.1.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 6.1

In Kapitel 6.2 wurden verschiedenen as-deposited Proben aus dem Ti-Se-System reflektometrisch analysiert. Die Reflektometrie-Kurven einer Ti-Einzelschicht und einer Ti-Se-Doppelschicht konnten mit guten Ergebnissen angepaßt werden. Die Aufdampfrate von Titan auf Silizium bei einem Fluß von 400 nA wurde zu 0,54 Å/min bestimmt. Für Selen konnte bei einer Aufdampfung auf eine dünne Schicht Titan und einer Knudsenzelltemperatur von 513 K eine Aufdampfate von 3 Å/min bestimmt werden. Eine mit 25 Ti/Se-Doppelschichten deutlich komplexere Probe konnte ebenfalls mit guten Ergebnissen reflektometrisch charakterisiert werden. Die Dicke der Ti/Se-Wiederholeinheit konnte aus dem Überstrukturreflex bestimmt werden und betrug 32 Å. Die Kombination dieses Ergebnisses mit dem der EDX-Analyse (28 at% Ti) führte zu Ti- und Se-Einzelschichtdicken von 5,7 bzw. 26,3 Å.

Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben, daß sich bereits bei der Präparation der $(Ti/Se)_{25}$-Multischicht 00l-texturiertes $TiSe_2$ gebildet hat.

6.2 Temperaturaufgelöste ex-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen

Zur Bestimmung eines geeigneten Temperprogramms zur Darstellung von $TiSe_2$ wurden Co-Depositions-Proben mit einem Titangehalt zwischen 22 und 25 at% unterschiedlichen Temperaturprogrammen unterworfen. Für die Präparation von stöchiometrieschem $TiSe_2$ wurde zur Vermeidung einer Eigeninterkalation von Titan (98) bewußt mit einem Selenüberschuß gearbeitet. Bei der Wahl eines geeigneten Temperprogramms ist anzunehmen, daß überschüssiges Selen durch Verdampfen entfernt werden kann und stöchiometrisches $TiSe_2$ zurückbleiben sollte. Die vorgestellten Temperungen wurden in einem Röhrenofen (Eigenbau der Institutswerkstatt) durchgeführt. Die Öfen wurden mit Thermoelementen vom Typ K der Fa. Thermocoax überwacht und von Reglern der Fa. Eurotherm Typ 2416 gesteuert. Die Proben wurden in ein Glasrohr überführt, welches anschließend mehrfach evakuiert und mit Argon gespült wurde. In einer Argon-Atmosphäre wurden die Proben schließlich getempert. Nach den einzelnen Temperschritten wurden die Proben entnommen und Röntgenbeugungsmessungen (Anhang A4-A6) mit dem D8-Advance Diffraktometer sowie EDX-Untersuchungen durchgeführt.

6.2.1 Temperung der Co-Depositions-Probe CTS4 (22 at% Ti)

Die Probe CTS4 (Tabelle 4.1) wurde bei 423, 473 und 523 K je 24 h getempert und jeweils anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Heiz- und Kühlraten betrugen 0,1 K/min.

Zwischen Raumtemperatur und 473 K steigt der Titangehalt von 22(2) über 25(3) at% bei 473 K auf 28(5) at% nur unwesentlich an. Nach der Temperung bei 523 K erhöht sich der Titangehalt auf 55(5) at%. In Abb. 6.8 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der as-deposited Probe dargestellt. In dem gesamten Temperaturbereich waren Reflexe vom Siliziumsubstrat zu erkennen. Neben Cu_{K_a}-Strahlung enthält die Röntgenstrahlung in geringem Maß auch $Cu_{K_{a/2}}$- und Cu_{K_b}-Strahlung. Die hohe Kristallinität des 100-Siliziums führt daher neben einem sehr intensiven 400-Reflex bei 69° 2θ (Cu_{K_a}) zu

weiteren Reflexen bei 33 ($Cu_{K_{a/2}}$) und 62° 2θ (Cu_{K_b}). Wie eine Messung von unbedampftem Silizium ergeben hat, verursacht das Substrat auch einige weitere schwache Reflexe, die nicht näher zugeordnet werden konnten. Eine Messung mit HTK aber ohne Probe ergab, daß die HTK Reflexe bei etwa 44 und 51° 2θ verursacht. Eventuell ist eine Art Streustrahlung dafür verantwortlich. Die Reflexe bei 14,3 und 29,3° 2θ lassen sich in 00l-Richtung texturiertem $TiSe_2$ zuordnen (Abb. 6.8). Abbildung 6.9 zeigt die Diffraktogramme der Probe nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum Diffraktogramm der as-deposited Probe. Nach der Temperung bei 423 K wird ein leichter Anstieg der Intensität des 001-Reflexes von $TiSe_2$ beobachtet. Die Kristallitgröße erhöht sich von 60 auf 68 Å (zur Berechnung der Kristallitgrößen vgl. Anhang B1).

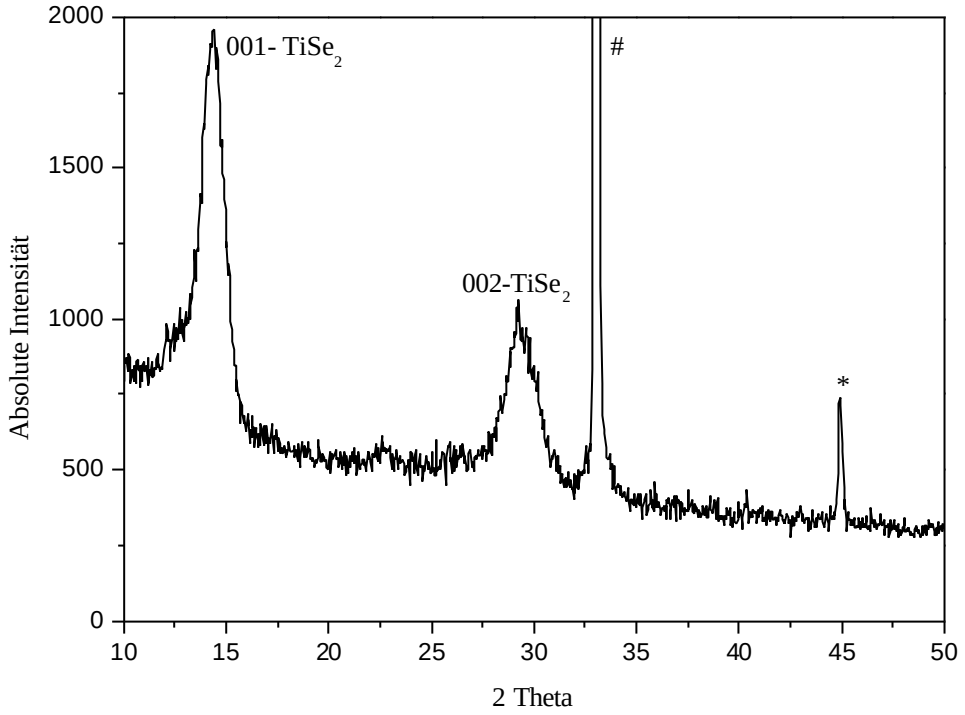


Abb. 6.8: Diffraktogramm der Co-Depositions-Probe CTS4 (22 at% Ti), as-deposited (#: Substrat; *: Probentisch)

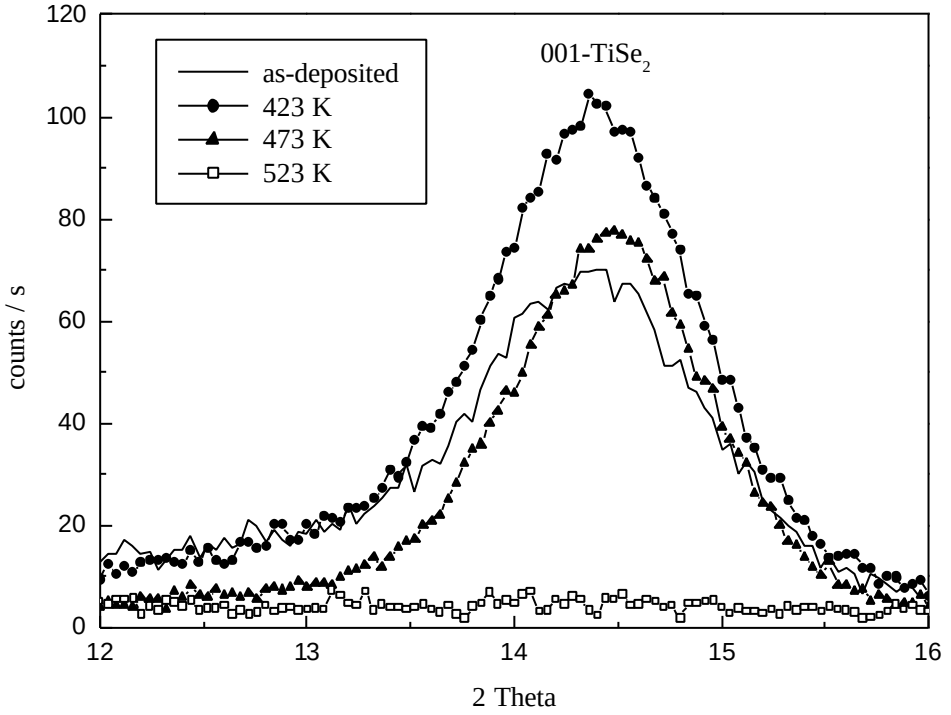


Abb. 6.9: Diffraktogramme der Co-Depositions-Probe CTS4 (22 at% Ti) nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen

6.2.3 Temperung der Co-Depositions-Probe CTS6 (25 at% Ti)

Die Probe CTS6 (Tabelle 4.1) wurde bei 473, 523 und 573 K je 1 h getempert und jeweils anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Heiz- und Kühlraten betrugen 10 K/min.

Mit einem Titangehalt von 25(3) at% für die as-deposited und 23(3) at% Ti für die bei 473 K getemperte Probe bleibt die Zusammensetzung zunächst gleich. Nach der Temperung bei 573 K erhöht sich der Titangehalt auf 90(5) at%. Einzelne Bereiche der Probe, die auf dem SEM-Bild als Flecke zu erkennen sind, weisen mit 30-45 at% Titan noch deutlich höhere Selengehalte auf. In Abb. 6.10 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der as-deposited Probe gezeigt. Die Reflexe bei 14 und 29° 2θ lassen sich wie bei der Probe CTS4 00l-texturiertem $TiSe_2$ zuordnen. Der Reflex bei 45° 2θ wird vom Probentisch verursacht. Abbildung 6.11 zeigt die Diffraktogramme der Probe nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum as-deposited Diffraktogramm. Bis 523 K beobachtet man eine deutliche Zunahme der Intensitäten der Reflexe von $TiSe_2$. Nach dem Tempern bei 573 K sind die Reflexe von $TiSe_2$ nur noch sehr wenig ausgeprägt und weisen geringere Intensitäten auf als die entsprechenden Reflexe im Diffraktogramm der as-deposited Probe.

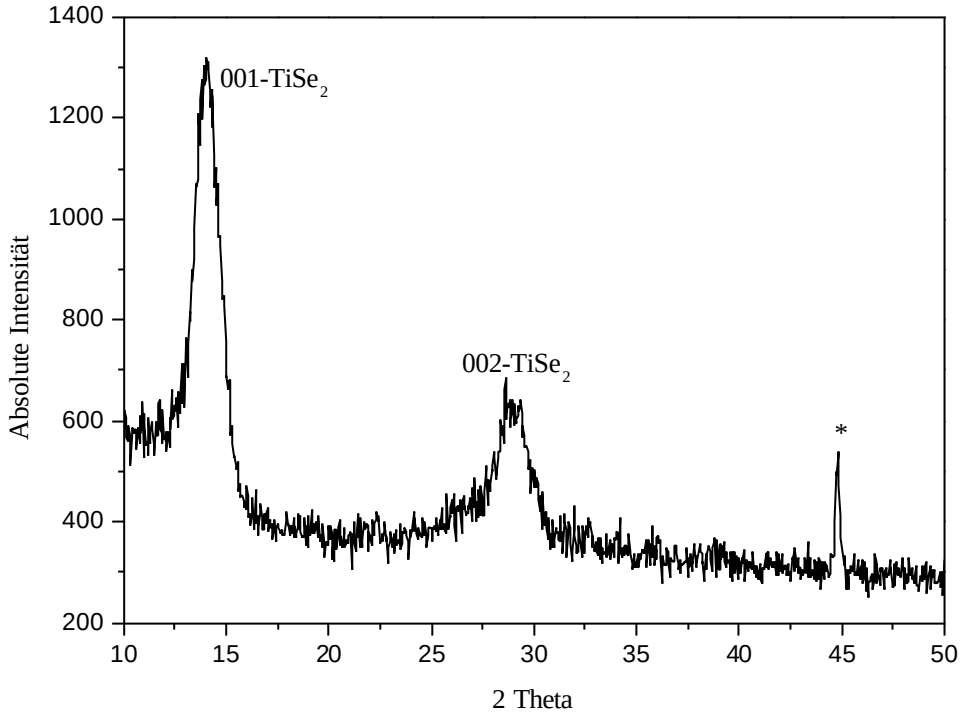


Abb. 6.10: Diffraktogramm der Co-Depositions-Probe CTS6 (25 at% Ti), as-deposited (*: Probentisch)

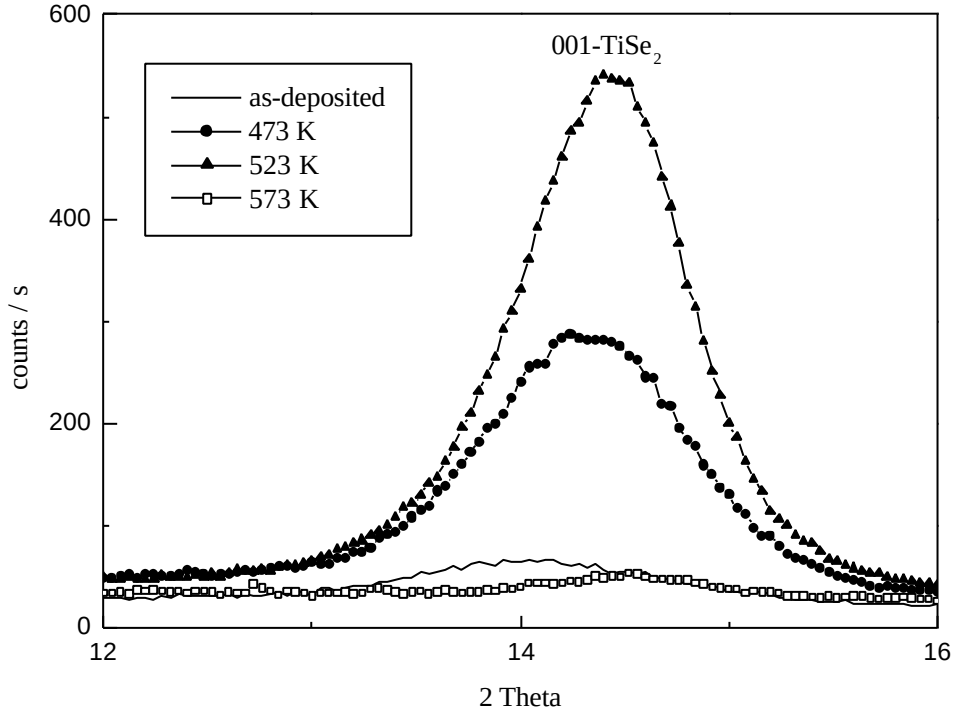


Abb. 6.11: Diffraktogramme der Co-Depositions-Probe CTS6 (25 at% Ti) nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen

6.2.3 Temperung der Co-Depositions-Probe CTS5 (24 at% Ti)

Die Probe CTS5 (Tabelle 4.1) wurde bei 373, 473, 523, 573, 623 und 673 K je 2 h getempert und jeweils anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Heiz- und Kühlraten betrugen 5 K/min.

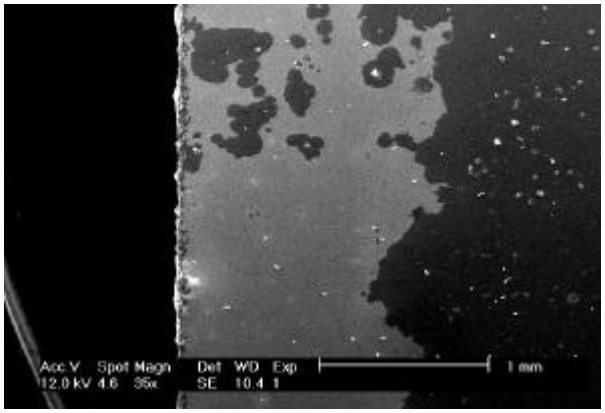
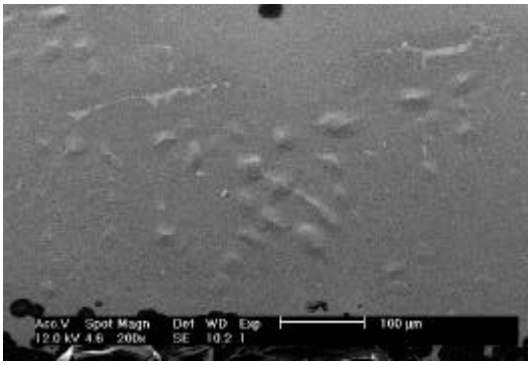


Abb. 6.12: SEM-Bild der Co-Depositions-Probe CTS5 nach der Temperung bei 673 K



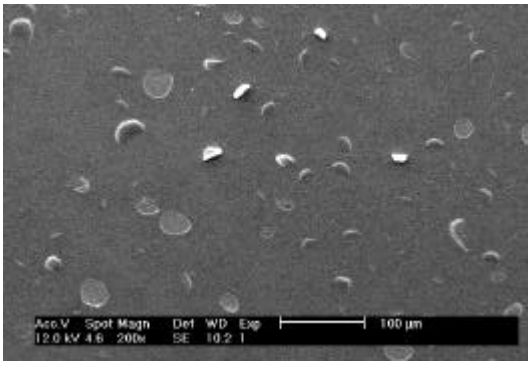


Abb. 6.13: SEM-Bilder der Co-Depositions-Probe CTS5 nach der Temperung bei 673 K: links: 31(3) at% Titan; rechts: 90(9) at% Titan

Zwischen Raumtemperatur und 573 K beträgt der Titangehalt konstant 24(3) at%. Nach der Temperung bei 623 K erhöht sich der Titangehalt auf 31(3) at%. Die Temperung bei 673 K hatte zur folge, daß ein Bereich der Probe mit 90(9) at% Titan kaum noch Selen enthielt, während ein anderer Bereich einen Titananteil von 31(3) at% aufwies. Eine optische Betrachtung zeigte einen dunkel lila gefärbten und einen hell lila schimmernden Bereich. Der dunkel lila farbene Bereich stellt den selenreichen Teil der Probe dar. Im SEM-Bild sind die verschiedenen Bereiche deutlich zu erkennen (Abb.

6.12). In der Mitte des Bildes befindet sich der selenreiche und am rechten Bildrand der selenarme Teil der Probe. Vergrößerungen zeigen eine weitestgehend geschlossene mit Blasen überzogene Oberfläche für den selenreichen Bereich, während der fast nur noch Titan enthaltene Bereich runde Lücken und zusammengerollte Filmstücke aufweist (Abb. 6.13). In Abb. 6.14 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der as-deposited Probe dargestellt. Wie in den Diffraktogrammen der as-deposited Proben von CTS4 und CTS6 beobachtet man hier ebenfalls die Bildung von 00l-texturiertem $TiSe_2$.

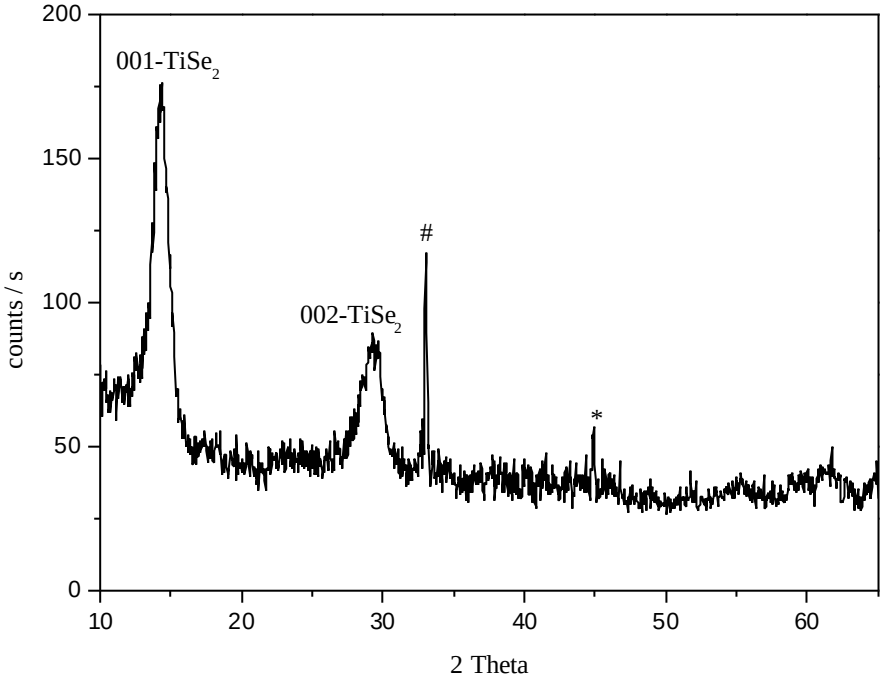


Abb. 6.14: Diffraktogramm der Co-Depositions-Probe CTS5 (24 at% Ti), as-deposited (#: Substrat; *: Probentisch)

Abbildung 6.15 zeigt die Diffraktogramme der Probe nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen. Für die Röntgenbeugungsuntersuchung der Probe nach der Temperung bei 673 K wurde der Bereich mit 31(3) at% Titan verwendet. Bis 573 K wird mit steigender Temperatur eine Zunahme der Reflexintensitäten beobachtet. Für die bei 673 K getemperte Probe werden wieder verringerte Intensitäten der Reflexe von $TiSe_2$ gefunden (Abb. 6.15). Allerdings wird bis 673 K in allen Diffraktogrammen die Verschiebung der Reflexe zu höheren 2-Theta-Werten und eine Abnahme der Halbwertsbreiten beobachtet. In Abb. 6.16 werden diese beiden Entwicklungen am Beispiel des 001-Reflexes von $TiSe_2$ deutlich. Die Reflexlage verschiebt sich von 14,50

(523 K) auf 14,69° 2θ und die Halbwertsbreite nimmt von 0,983 (523 K) auf 0,281° 2θ (673 K) ab.

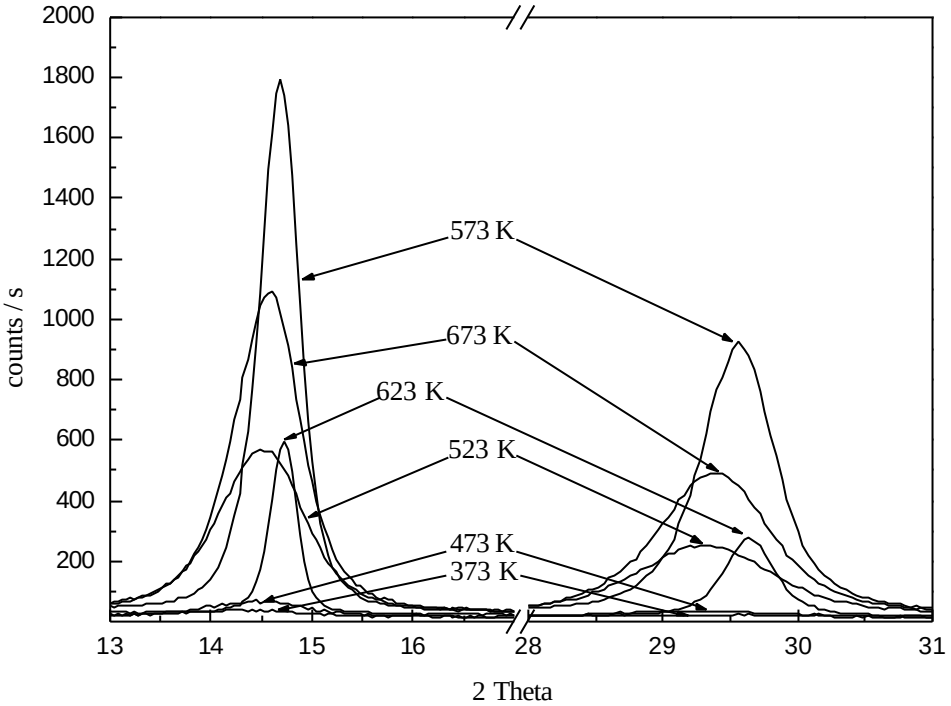


Abb. 6.15: Diffraktogramme der Co-Depositions-Probe CTS5 (24 at% Ti) nach dem Tempern bei verschiedenen Temperaturen

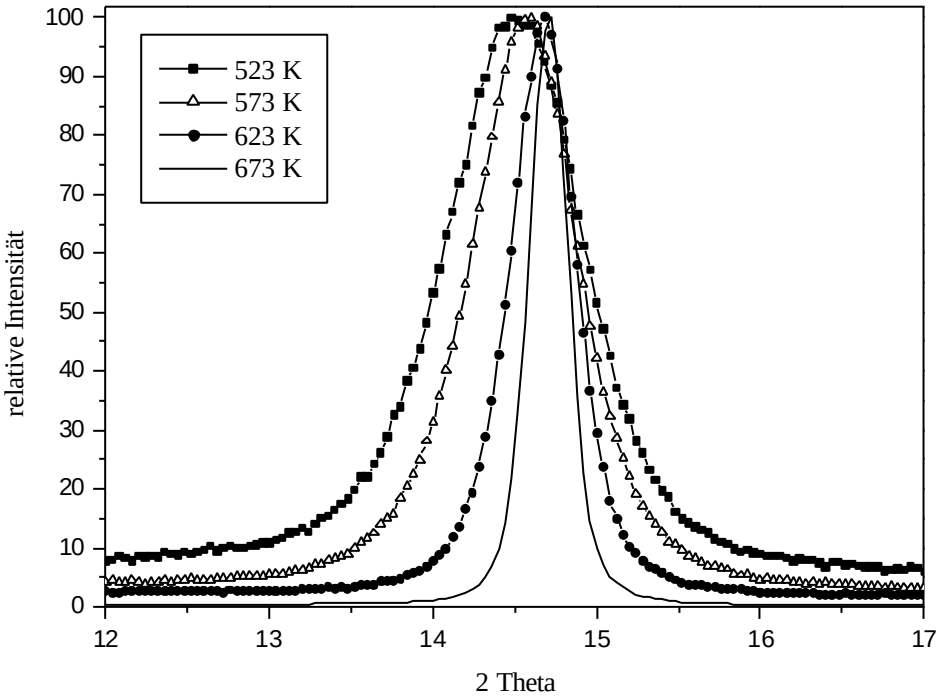


Abb. 6.16: 001-Reflex von $TiSe_2$ aus Diffraktogrammen der Co-Depositions-Probe CTS5 nach verschiedenen Temperaturen

6.2.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 6.2

Tabelle 6.7: Zusammenfassung der Ergebnisse von Kapitel 6.2

Probe	Temperatur / K	Temper-zeit / h	FWHM[1] / ° 2θ	Kristallitgröße[1] / Å	Integrale Intensität[1] / counts s^{-1} °2θ	Titangehalt / at%
CTS4	as-deposited	-	1,34	60	153	22(3)
	423	24	1,18	68	162	25(3)
	473	24	1,11*	72*	122*	28(5)
	523	24	-	-	0	55(5)
CTS6	as-deposited	-	1,45	55	77	25(3)
	473	2	1,14	70	377	23(3)
	523	2	0,96	84	669	23(3)
	573	2	-	-	21	90(5)
CTS5	as-deposited	-	1,31	61	113	24(3)
	373 K	2	1,24*	65*	25*	24(3)
	473 K	2	1,11*	72*	79*	24(3)
	523 K	2	0,98	82	691	24(3)
	573 K	2	0,78	103	1101	24(3)
	623 K	2	0,48	169	1085	24(3)
	673 K	2	0,31	260	224	31(3)[2];90(9)[3]

*Verwendung einer 0,2 statt 0,6 mm-Detektorblende
[1] 001-Reflex von $TiSe_2$
[2] dunkel lila farbener Bereich
[3] hell lila schimmernder Bereich

Die Probe CTS4 wurde bei 423, 473 und 523 K je 24 h getempert und jeweils anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Heiz- und Kühlraten betrugen 0,1 K/min. Wie bereits über die $(Ti/Se)_{25}$-Multischicht (Kapitel 6.1.3) berichtet wurde, bildet sich auch bei dieser Probe schon während der Präparation 00l-texturiertes $TiSe_2$. Dieses Phänomen wurde bei allen hier vorgestellten Ti-Se-Co-Depositions-Proben beobachtet. Nach der Temperung der Probe CTS4 bei 423 K wird ein leichter Anstieg der Intensität des 001-Reflexes von $TiSe_2$ beobachtet. Die Kristallitgröße erhöht sich von 60 auf 68 Å. Der 001-Reflex von $TiSe_2$ aus dem Diffraktogramm, das nach der Temperung bei 473 K gemessen wurde, kann für einen quantitativen Vergleich nicht herangezogen werden, da bei dieser Messung eine kleinere Detektorblende (0,2 statt 0,6 mm) als bei den anderen verwendet wurde. Es wird aber deutlich, daß die Probe noch kristallines $TiSe_2$ enthält. Mit einer Reflexbreite (FWHM=Full Width of Half Maximum) von mehr als 1° 2θ wies

$TiSe_2$ eine recht schlechte Kristallinität auf, die durch weiteres Tempern verbessert werden sollte. Nach der Temperung bei 523 K konnte allerdings kein $TiSe_2$ mehr nachgewiesen werden. Der Anstieg des Titangehalts von 22 auf 55 at% deutet auf eine Zersetzung von $TiSe_2$ hin, bei der Selen aus der Probe entweicht.

Bei der Temperung der Probe CTS6 wurden die Temperzeiten im Vergleich zur eben beschriebenen Versuchsreihe deutlich herabgesetzt. Die erste Temperung der Probe CTS6 wurde bei 473 K durchgeführt. Anschließend wurde die Probe bei 523 und 573 K getempert. Die Dauer der Temperung wurde auf 2 h herabgesetzt und die Heiz- und Kühlraten auf 5 K/min erhöht. Bis 523 K kann eine deutlich Zunahme an kristallinem $TiSe_2$ beobachtet werden, wobei die Kristalle von 55 Å in der as-deposited Probe auf 84 Å wachsen. Die Qualität der Kristalle sollte mit einer Reflexbreite (FWHM) von etwa 1° 2θ für den 001-Reflex von $TiSe_2$ noch verbesserungsfähig sein. Eine anschließende Temperung bei 573 K führte erneut zur Zersetzung von $TiSe_2$. Die EDX-Analyse des Rückstandes ergab einen Titananteil von 90 at%.

Für die Temperung der Probe CTS5 wurde ein ähnliches Temperprogramm verwendet wie für die Probe CTS6. Der einzige Unterschied ist die mit 373 K um 100 K niedrigere Starttemperatur. Diese Probe konnte bis auf 623 K ohne einen Selenverlust erhitzt werden. Nach der Temperung bei 673 K enthielt die Probe nur noch zum Teil $TiSe_2$. Die Reflexbreite (FWHM) vom 001-Reflex von $TiSe_2$ sank von 1,3 (as-deposited) auf 0,31° 2θ (673 K). Dies entspricht einem Kristallitwachstum von 61 auf 260 Å. Die Intensität des entsprechenden Reflexes nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Bei 673 K beobachtet man eine Abnahme der Intensität. Die geringere Intensität rührt wahrscheinlich daher, daß der Röntgenstrahl während der Beugungsuntersuchung eine größere Fläche der Probe bestrahlt als mit $TiSe_2$ belegt ist (Abb. 6.12).

7 Untersuchungen an Chrom-Tellur-Multifilmen

7.1 Beispiel einer detaillierten Cr-Te-Multischicht Analyse

In diesem Kapitel wird die detaillierte Analyse der Multischichtprobe CT13 mit 6 Cr/Te-Doppelschichten beschrieben. Die Ergebnisse der verschiedenen analytischen Methoden führen zu einem umfassenden Bild der Multischichtstruktur dieser Probe. Neben einer EDX-Analyse und AFM- und Reflektometrie-Untersuchungen (Anhang A7.1) wurde von der Probe ein cross-section TEM-Bild angefertigt. Die TEM-Untersuchungen liefern ein hochaufgelöstes reales Bild der Cr-Te-Schichten. Das TEM-Bild in Abb. 7.1 wurde im Unterfokus aufgenommen, da die ähnlichen Dichten von Chrom und Tellur in einem im Fokus produzierten Bild nicht genügend Kontrast liefern, um unterschieden werden zu können. Mit Hilfe der im Unterfokus auftretenden Fresnelsäume können die Cr/Te-Doppelschichtdicken ausgemessen werden. Die so bestimmten Doppelschichtdicken liegen zwischen 153 und 163 Å (Tabelle 7.1). Diese Werte können in Kombination mit den Ergebnissen aus den übrigen Methoden dazu verwendet werden, eine Reflektometrie-Kurve zu simulieren, die dann mit der gemessenen Kurve verglichen werden kann. Die TEM-Analytik gehört zu den destruktiven analytischen Methoden und kann deswegen nicht an Proben angewandt werden, die weiteren Untersuchungen unterzogen werden sollen. Meistens wird versucht, die Struktur eines Multifilms ohne die Information aus TEM-Untersuchungen zu beschreiben. Aus diesem Grund wurde eine Aufklärung der Multischichtstruktur ohne die Ergebnisse aus der TEM-Aufnahme durchgeführt und mit der Struktur, die unter zu Hilfename TEM-Ergebnisse bestimmt wurde, verglichen.

Die Schichtdicken der Einzelschichtdicken von Chrom und Tellur wurden zunächst aus den Ergebnissen der TEM-Untersuchung, der EDX-Analyse, die 46 at% Te ergab, und den Volumenkristalldichten der Elemente berechnet. Die Rauhigkeit der Tellurschichten wurde auf 9,6 Å festgelegt. Diese Rauhigkeit wurde für die oberste Tellurschicht mit dem AFM bestimmt. Die Rauhigkeit der Chromschichten wurde auf 5 Å und die Dichten für Tellur und Chrom auf 6,06 bzw. 6,93 g cm^{-3} fixiert. Die drei letzten Werte

wurden so gewählt, daß die simulierte Reflektometrie-Kurve möglichst gut mit der gemessenen Kurve übereinstimmt. Anschließend wurden die Einzelschichtdicken mit den eingesetzten Filmdichten neu berechnet. Die daraus resultierende Simulation ist mit der gemessenen Reflektometrie-Kurve in Abb. 7.2 dargestellt. Die Filmdichten sind mit Volumenkristalldichten von 6,25 g cm^{-3} für Tellur und 7,14 g cm^{-3} für Chrom nur um etwa 3% erniedrigt. Diese Dichtedifferenz ist auf das kolumnare Wachstum der Filme zurückzuführen (88). Die simulierte Kurve beschreibt die gemessene Reflektometrie-Kurve recht gut und die hierfür verwendeten Daten stehen im Einklang mit dem allgemeinen chemischen Sachverstand.

Die Struktur einer Multischichtprobe kann unter Umständen auch ohne die Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist eine genügend hohe Anzahl von gleich dicken Schichteinheiten. Die so gebildete Überstruktur führt zu dem Auftreten von Überstrukturreflexen, mit deren θ-Lagen unter Anwendung der Bragg'schen Gleichung, die Dicke der Wiederholschichteinheit berechnet werden kann. Bei der Probe CT13 weißt die Reflektometrie-Kurve wegen der nur geringen Anzahl von 6 Cr/Te-Doppelschichten keine Überstrukturreflexe auf (Abb. 7.2). Aus den in der Reflektometrie-Kurve zu erkennenden Oszillationen kann aber die Dicke der Gesamtprobe ermittelt werden. Unter Anwendung der Bragg'schen Gleichung wurde aus den Differenzen der Lagen der Oszillationen die Gesamtschichtdicke der Probe CT13 zu 978 Å berechnet. Bei 6 Doppelschichten ergab sich damit eine Doppelschichtdicke von 163 Å. Daraus wiederum folgten Einzelschichtdicken von 46 Å für Cr und 117 Å für Te. Die Ergebnisse zur Multischichtstruktur der Probe CT13 sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

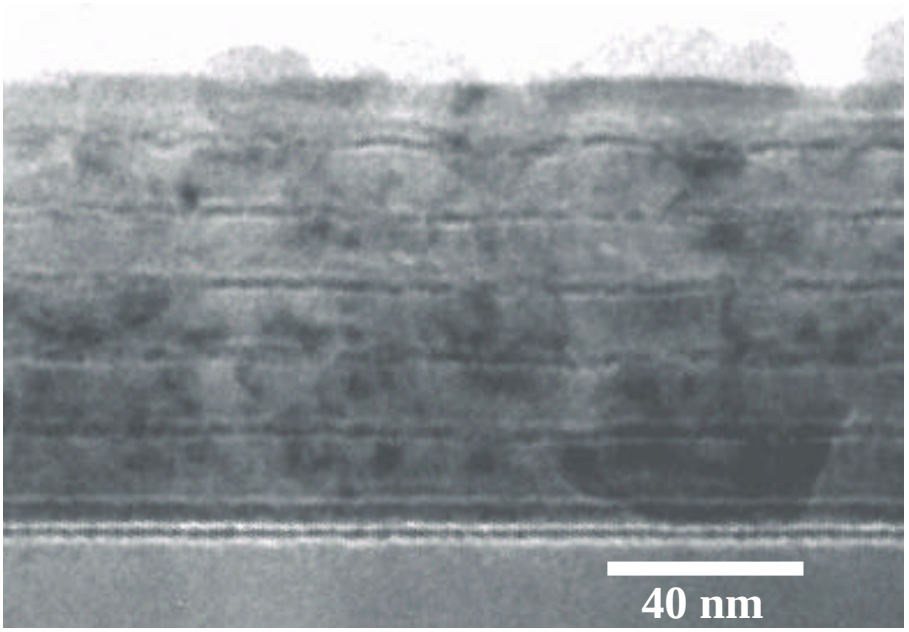


Abb. 7.1: TEM-cross-section-Bild der $(Cr/Te)_6$-Multischichtprobe CT13

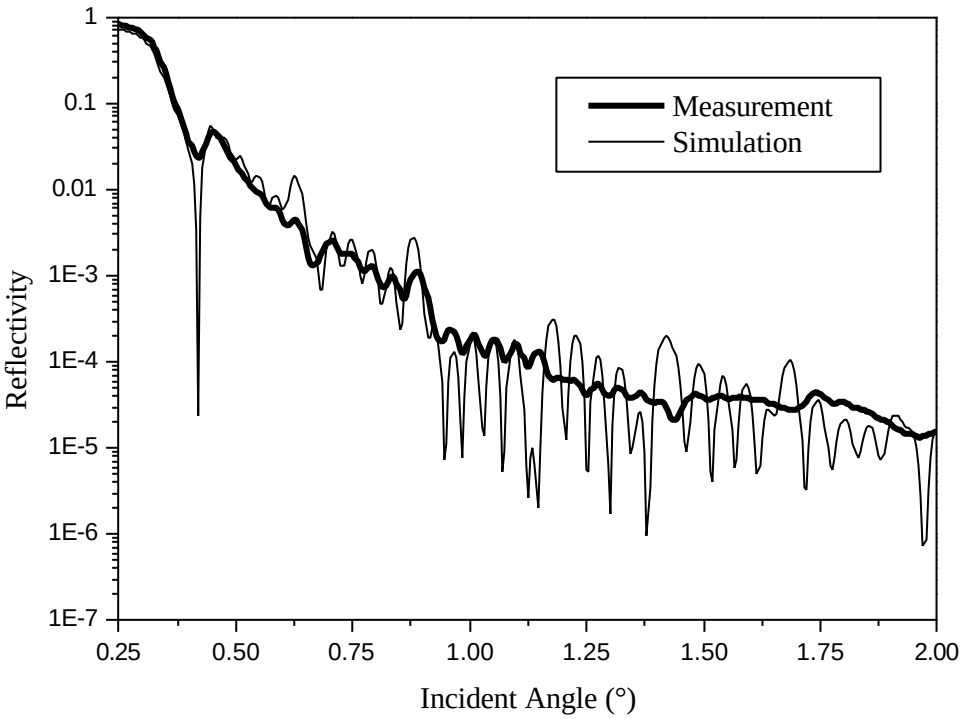


Abb. 7.2: Reflektometrie-Kurve der $(Cr/Te)_6$-Multischichtprobe CT13 mit Simulation

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Multischichtstruktur der Probe CT13

Schicht	TEM: Dicke/Å	Reflektometrie (mit TEM): Dicke/Å	Reflektometrie (ohne TEM): Dicke/Å	Rauhigkeit/Å	Dichte ($g \cdot cm^{-3}$)
Te	} 154	111	117	0.96	6.06
Cr		43	46	0.5	6.93
Te	} 153	110	117	0.96	6.06
Cr		43	46	0.5	6.93
Te	} 161	116	117	0.96	6.06
Cr		45	46	0.5	6.93
Te	} 163	117	117	0.96	6.06
Cr		46	46	0.5	6.93
Te	} 159	115	117	0.96	6.06
Cr		44	46	0.5	6.93
Te	} 158	114	117	0.96	6.06
Cr		44	46	0.5	6.93
Gesamt	**948**	**948**	**978**		

7.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 7.1

Die Anwendung einer Reihe von Untersuchungs-Methoden führte zu einer besonders detaillierten Analyse eines Cr-Te-Multifilms mit sechs Cr/Te-Doppelschichten. Neben einer EDX-Analyse und AFM- und Reflektometrie-Untersuchungen wurde von der Probe ein cross-section TEM-Bild angefertigt. Die Auswertung der TEM-Aufnahme ergab Cr/Te-Doppelschichtdicken zwischen 153 und 163 Å. Zusammen mit den Ergebnissen der oben genannten Methoden konnte hieraus eine Simulation konstruiert werden, die die gemessene Reflektometrie-Kurve gut wiedergibt. Die Auswertung der Reflektometrie-Messung ohne die Verwendung der TEM-Ergebnisse führt zu leicht erhöhten Schichtdicken. Die Einzelschichtdicken weisen um bis zu 6 Å höhere Werte auf, wodurch die Gesamtdicke mit 978 Å um 30 Å größer wird als diejenige mit den TEM-Ergebnissen bestimmte. Dies entspricht einer Abweichung von lediglich 3 %. Es wurde gezeigt, daß die $(Cr/Te)_6$-Multischichtprobe auch ohne die Ergebnisse aus dem TEM-Bild gut charakterisiert werden kann. Die TEM-Untersuchungen untermauern die erhaltenen Ergebnisse und liefern als einzige hier angewandte Methode ein reales Bild des Schichtaufbaus. Nachteile dieser Methode sind der hohe Aufwand und die Destruktivität der Methode.

7.2 Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die in-situ Beugungsuntersuchungen sollen einen Beitrag zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen liefern. Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen an einer Cr-Te-Multischicht mit 326 Cr/Te-Doppelschichten und 88 at% Te vorgestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen mit denen verglichen werden, die in (99) an einer ähnlichen Probe erzielt wurden. Des weiteren werden Reaktivitätsuntersuchungen an einer Cr-Te-Co-Depositions Probe mit 77 at% Te durchgeführt.
Die temperaturaufgelösten in-situ Beugungsuntersuchungen wurden mit der Reflektometrie Hochtemperaturkammer (HTK) am D8-Advance Diffraktometer durchgeführt. Die Proben wurde unter Hochvakuum (Druck < 10^{-5} mbar) über eine Platin-Umgebungsheizung erwärmt. Über Mikrometerschrauben können die Höhen der Schneidblende und der gesamten Kammer sowie die Neugung der Kammer eingestellt werden.

7.2.1 Temperung der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (88 at % Te)

Eine Anpassung der Reflektometrie-Kurve ist auf Grund der Komplexität der Multischicht nicht gelungen (Anhang A8.1). Aus den Überstrukturreflexen bei 3,03 und 3,88° θ konnte für die Chrom-Tellur-Doppelschichtdicke ca. 14,6 bzw. 11,4 Å abgeschätzt werden (Abb. 7.3). Daraus errechnet sich die Gesamtdicke der Probe zu 3700-4800 Å. Die Untersuchung der Probe CT47 (88 at% Te) mußte auf Grund eines Ausfalls des HTK-Controllers in zwei Abschnitten durchgeführt werden: 1.: 323-363 K; 2.: 373-773 K. Die Temperatur wurde schrittweise um 10 K erhöht und jeweils etwa 6 h gehalten. Bei jeder einzelnen Temperatur wurden je vier Messungen durchgeführt (Tabelle 7.2). Die verwendeten Schrittweiten und Zeiten sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Die gewählte Heizrate betrug 0.05 K/s (Anhang A8.2). Die vier isothermen Messungen werden zur Verfolgung zeitabhängiger Reaktionen durchgeführt. Vergleichbare Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen führen zu Ergebnissen, mit denen Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen getroffen werden können.

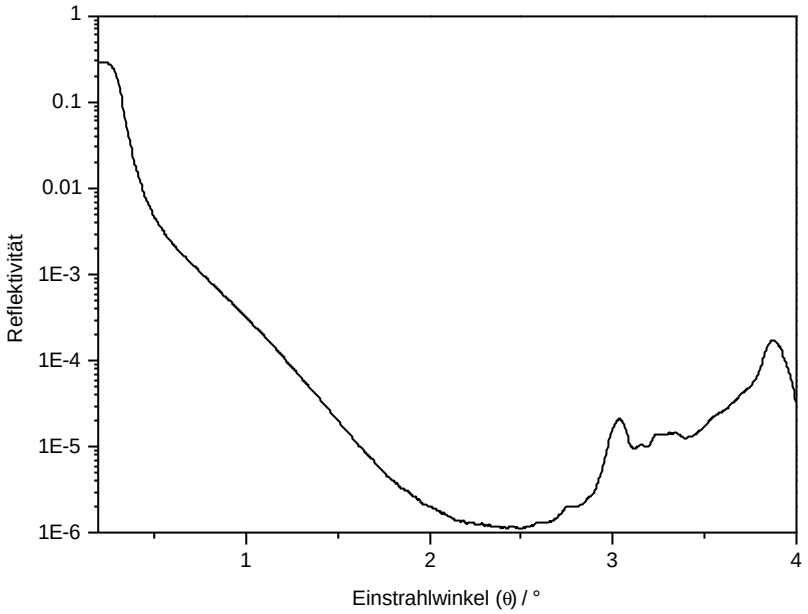


Abb. 7.3: Reflektometrie-Kurve der Cr/(Te/Cr)$_{326}$ Multischicht CT47, as-deposited

Tabelle 7.2: Meßparameter der Einzelmessungen

Messung	2θ-Bereich	Schrittweite/ °2θ	Zeit/Schritt/ s	Gesamtdauer
a1	5-90	0,06	7,8	3 h 4 min
a2	5-90	0,06	7,8	3 h 4 min
b1	10-14,98	0,06	2	2 min 46 s
b2	22-35,98	0,06	2	7 min 46 s

In Abb. 7.4 ist das Diffraktogramm der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te) im as-deposited Zustand dargestellt. Das Diffraktogramm weist drei breite „Halo's" auf. Die Maxima dieser „Halo's" liegen bei etwa 13,5, 28,5 und 49,0° 2θ, wobei derjenige bei 49,0° 2θ nur wenig ausgeprägt ist, während die beiden anderen hohe Intensitäten aufweisen.

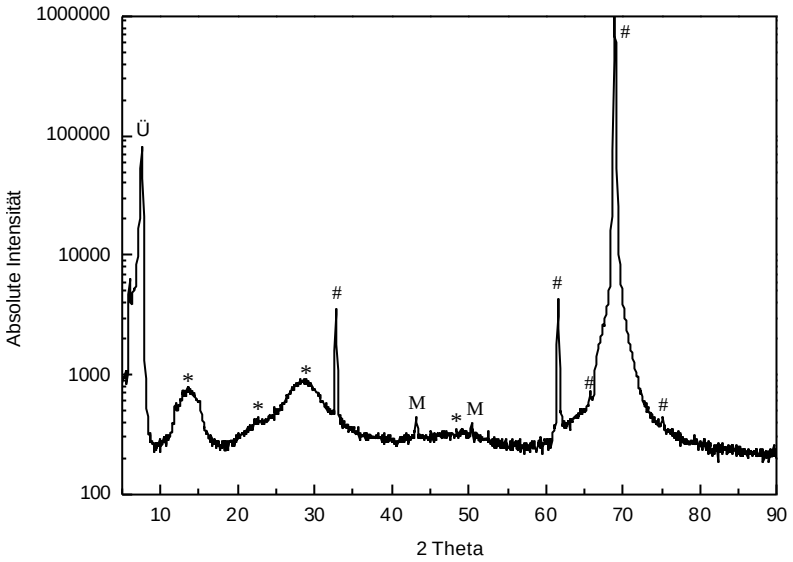


Abb. 7.4: Diffraktogramm der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te), as-deposited (Ü: Überstruktur; #: Substrat; M: HTK ; *: konnten nicht zugeordnet werden)

Die Meßparameter wurden so gewählt, daß die Entwicklung des Überstrukturreflexes bei etwa 8° 2θ verfolgt werden konnte. In Abb. 7.5 werden Ausschnitte verschiedener Diffraktogramme bei 353 und 363 K dargestellt. Die Intensität des Überstrukturreflexes nimmt ab 353 K mit fortschreitender Zeit und Temperatur deutlich ab. Gleichzeitig kristallisiert elementares Tellur aus (Abb. 7.5). Im Anfangsstadium der Kristallisation von Tellur muß die Schichtstruktur der Probe noch erhalten sein, da der Überstrukturreflex neben den Reflexen von Tellur auftritt. Dies weist darauf hin, daß Tellur an den Grenzschichten kristallisiert. Bei 373 K werden keine Hinweise auf eine Schichtstruktur mehr gefunden. Während der Temperung zwischen 353 und 403 K nimmt die Intensität der Reflexe von Tellur sowohl während der isothermen Phasen als auch mit steigender Temperatur zu (Abb. 7.6). Bei der isothermen Temperung bei 413 K wird keine Intensitätszunahme der Reflexe von Tellur beobachtet. Statt dessen wird in dem Diffraktogramm (Kurzmessung b2, Tabelle 7.2) bei 413 K der 200-Reflex von $CrTe_3$ beobachtet. Bis 443 K nimmt der Anteil an kristallinem $CrTe_3$ auf Kosten von Tellur stetig zu (Abb. 7.7). Bei 433 K sind alle Reflexe von Tellur im Untergrund verschwunden. Zwischen 443 und 493 K verändern sich weder die Position noch die Intensität der Reflexe von $CrTe_3$. Von $CrTe_3$ werden ausschließlich die h00-Reflexe beobachtet, d.h. die Kristallite wachsen hoch orientiert auf dem Siliziumsubstrat auf (Abb. 7.8). Ab 493 K setzt die Bildung von 00l-texturiertem Cr_2Te_3 ein. Auch diese

Verbindung kristallisiert hoch orientiert und es treten ausschließlich die 00l-Reflexe von Cr_2Te_3 auf (Abb. 7.8). Zwischen 493 und 533 K liegen kristallines $CrTe_3$ und Cr_2Te_3 nebeneinander vor (Abb. 7.9). Dabei nehmen die Intensitäten der Reflexe von $CrTe_3$ ab, während die Intensitäten der Reflexe von Cr_2Te_3 zunehmen. Oberhalb von 533 K ist $CrTe_3$ nicht mehr zu identifizieren. Mit zunehmender Temperatur verschwinden auch die Reflexe von Cr_2Te_3. Oberhalb von 713 K sind neben einem breiten „Halo“ bei etwa 13° 2θ nur noch Reflexe vom Siliziumsubstrat und der HTK zu beobachten (Abb. 7.10).

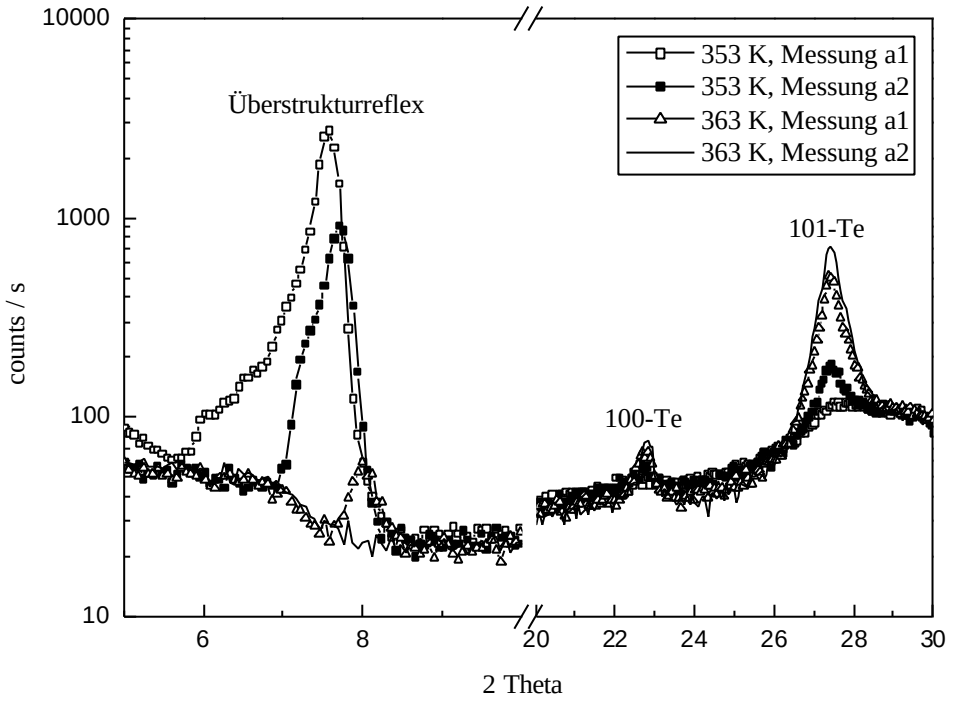
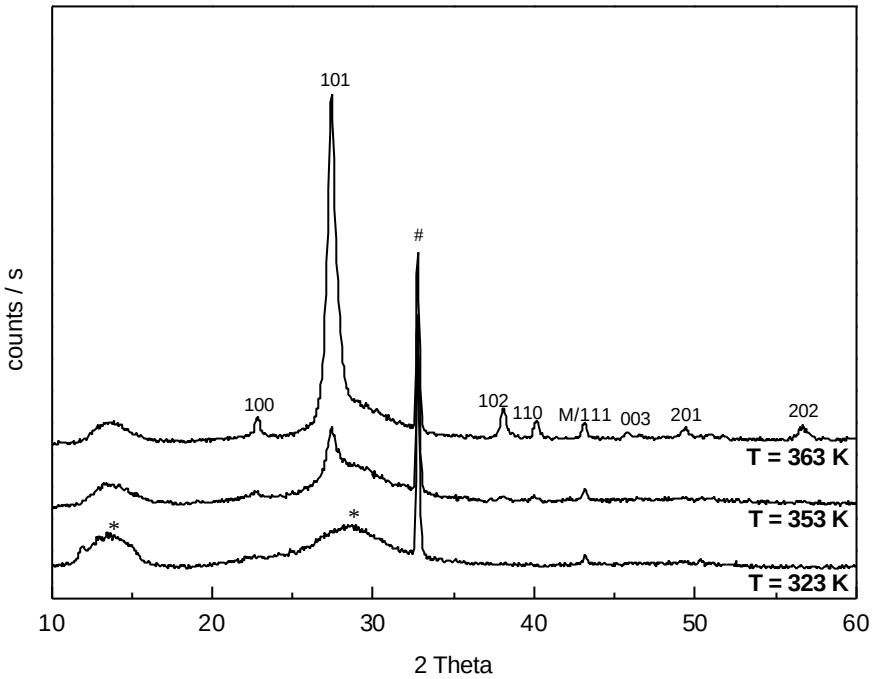


Abb. 7.5: Ausschnitte von Diffraktogrammen verschiedener Messungen (Tabelle 7.2) der $Cr/(Te/Cr)_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te) bei verschiedenen Temperaturen



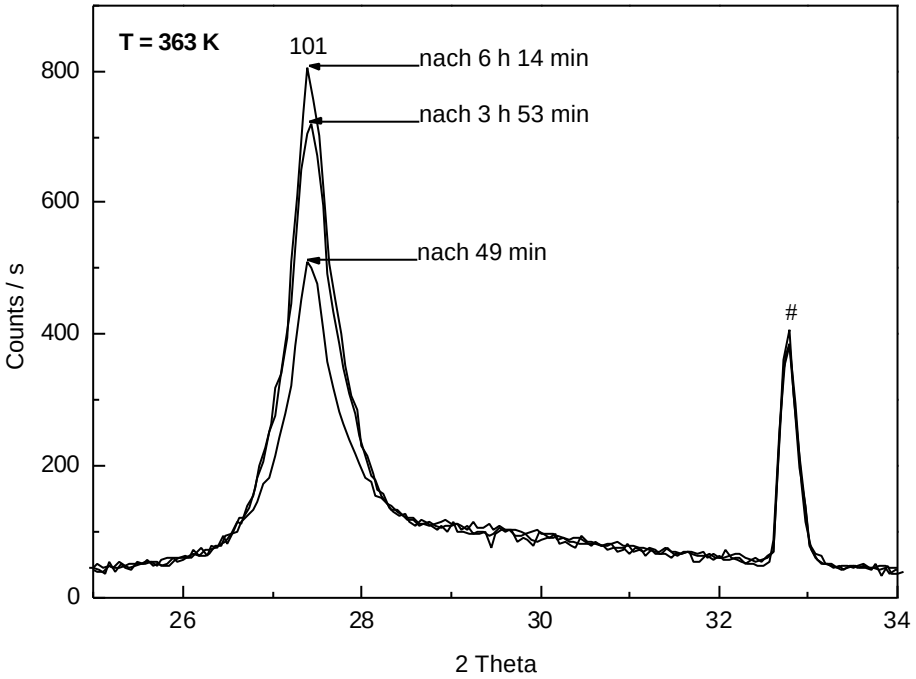


Abb. 7.6: Kristallisation von Tellur: oben: Temperaturabhängigkeit, unten: Zeitabhängigkeit (indizierte Reflexe: Tellur; #: Substrat; M: HTK ; *: konnten nicht zugeordnet werden)

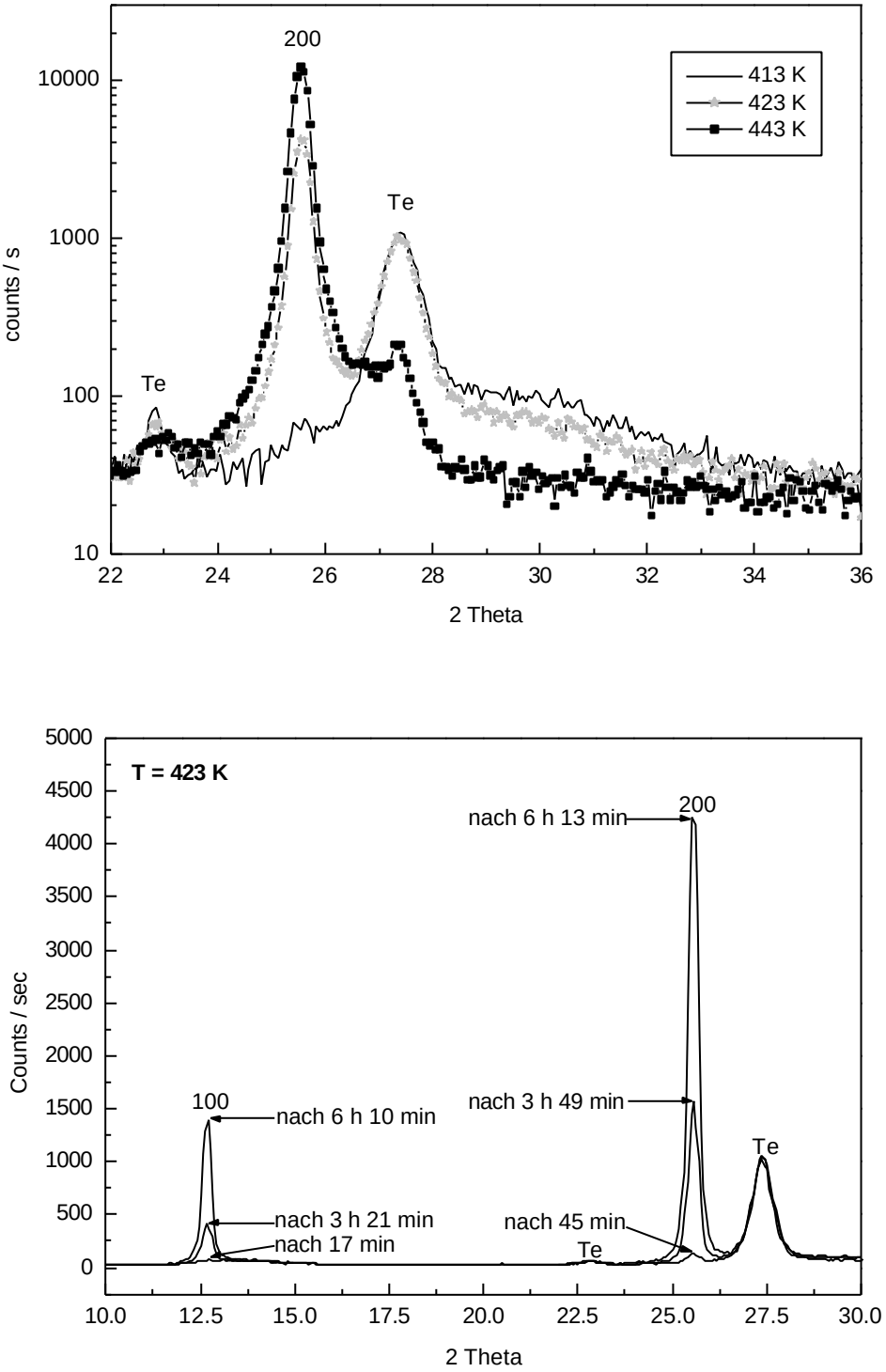
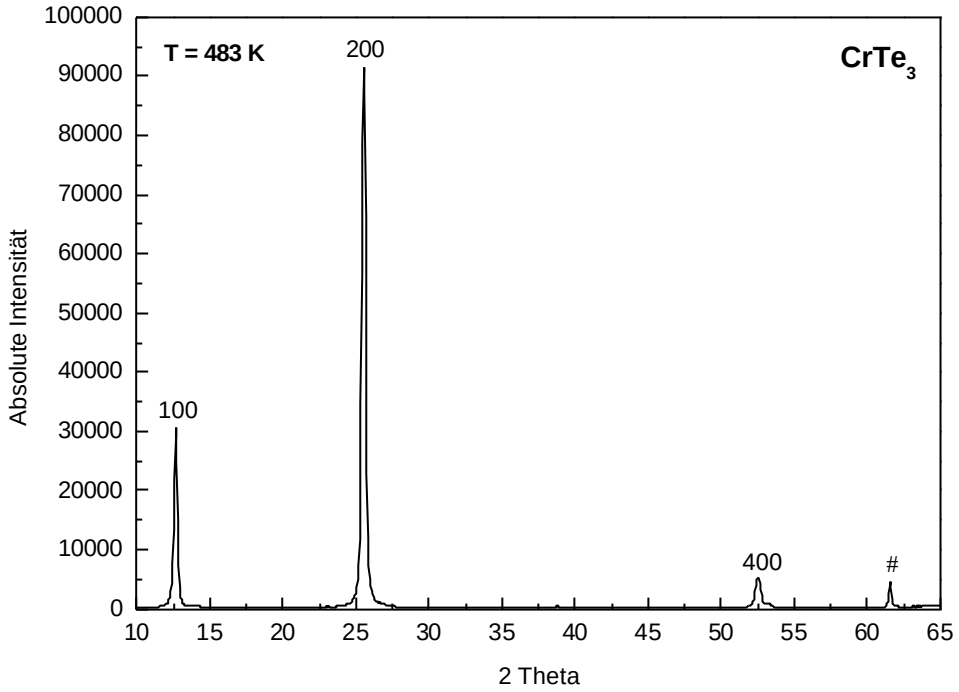


Abb. 7.7: Kristallisation von $CrTe_3$: oben: Temperaturabhängigkeit, unten: Zeitabhängigkeit (indizierte Reflexe: $CrTe_3$; Te: Tellur)



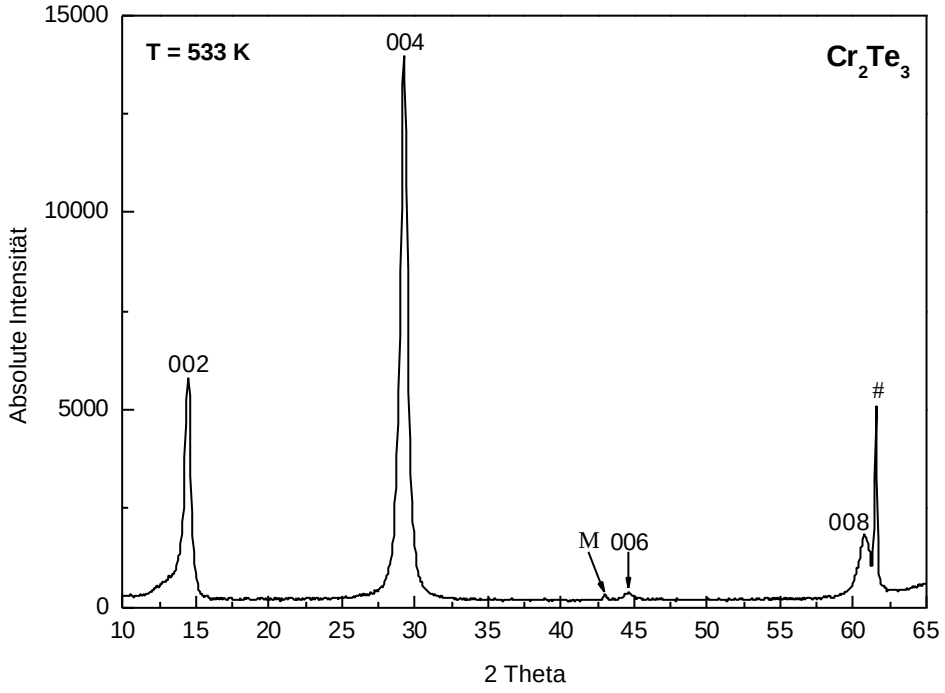
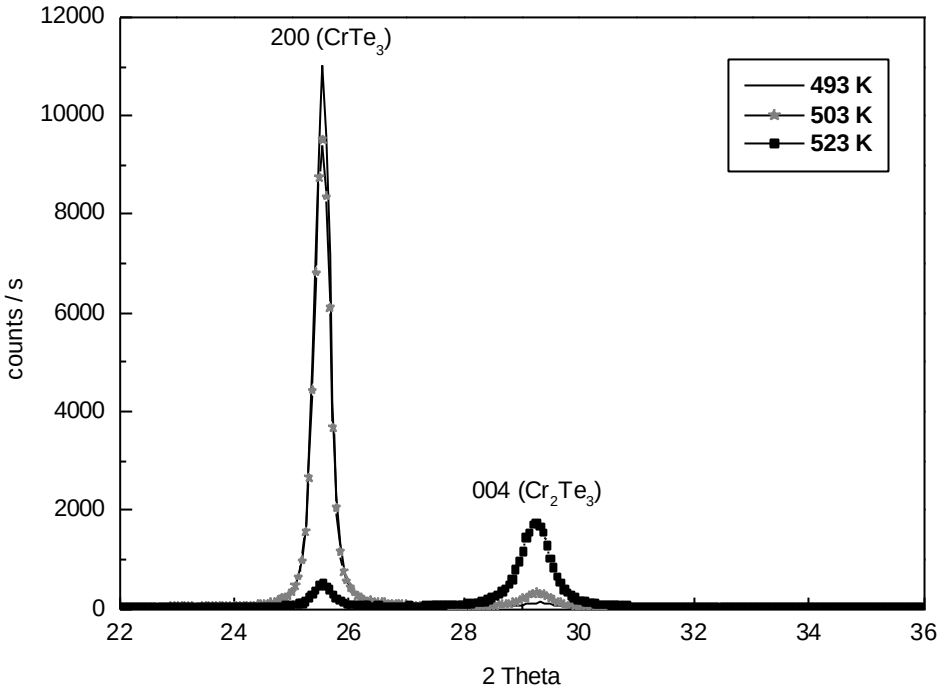


Abb. 7.8: Diffraktogramme von der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te) bei 483 und 533 K (indizierte Reflexe: $CrTe_3$ (oben) bzw. Cr_2Te_3 (unten); #: Substrat; M: HTK)



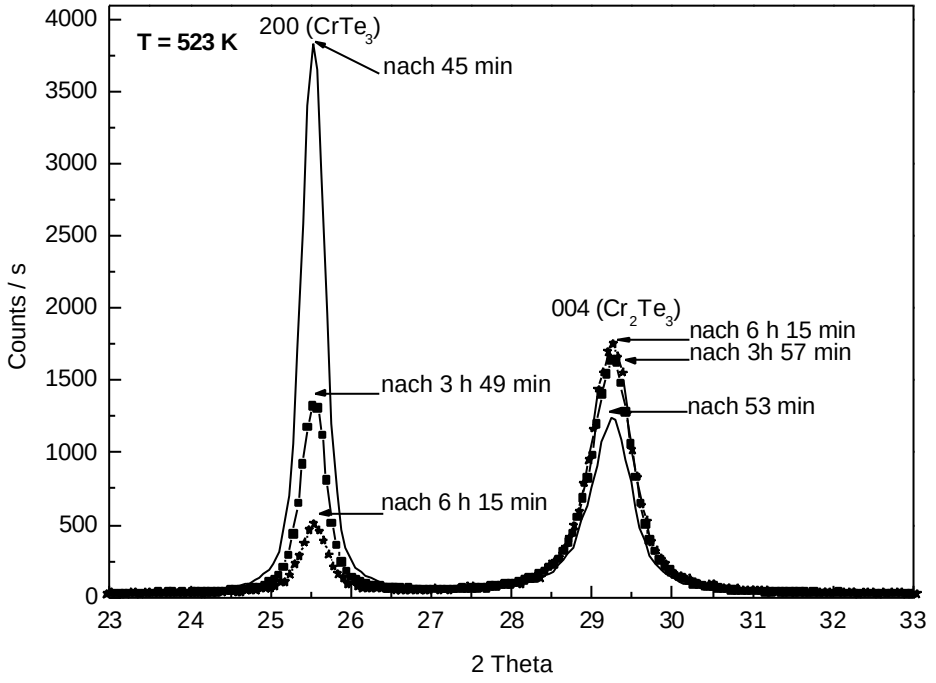


Abb. 7.9: Abbau von $CrTe_3$ und Kristallisation von Cr_2Te_3: oben: Temperaturabhängigkeit, unten: Zeitabhängigkeit

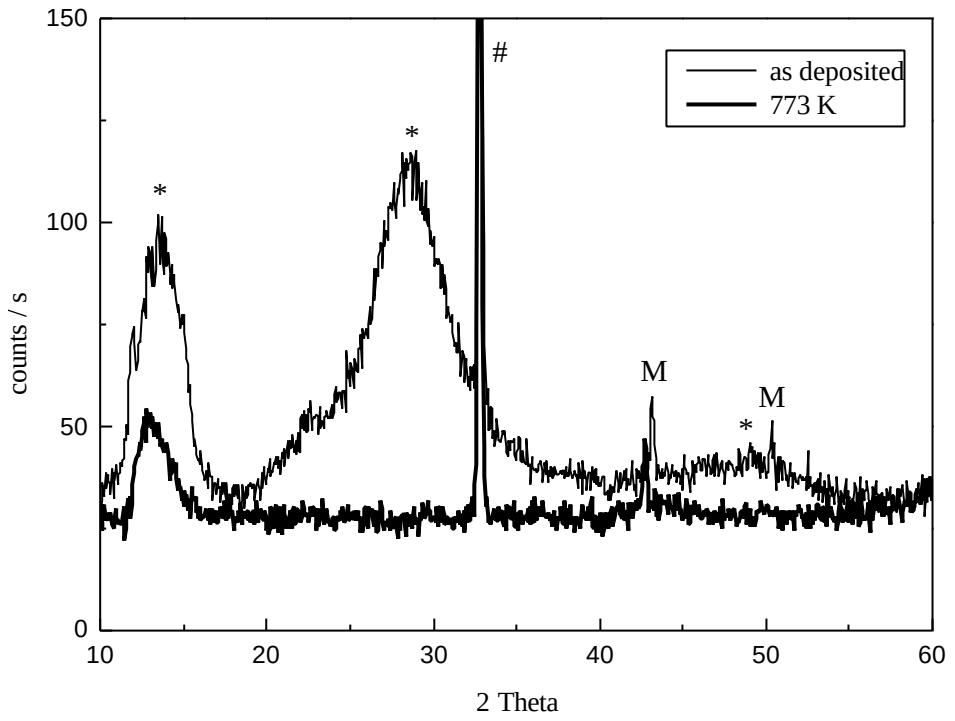


Abb. 7.10: Diffraktogramme der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te) as deposited und bei T = 773 K (#: Substrat; M: HTK ; *: konnten nicht zugeordnet werden). Der intensivste Reflex wurde abgeschnitten.

Eine Auftragung der normierten Intensitäten vom 101-Reflex von Tellur, 200-Reflex von $CrTe_3$ und 004-Reflex von Cr_2Te_3 gegen die Temperatur verdeutlicht den Zusammenhang der Bildung und Zersetzung der drei Substanzen (Abb. 7.11). Die für diese Auswertung verwendeten Reflexe stammen alle aus a1-Messungen (Tabelle 7.1). Bei der EDX-Analyse konnte in der getemperten Probe nur noch Chrom nachgewiesen. Eine optische Betrachtung zeigte einen goldfarbenen leicht defekten Film. In den SEM-Aufnahmen dieses Films können Perforationen erkannt werden. Zusätzlich löst sich der Film an einzelnen Stellen vom Substrat ab (Abb. 7.12). Im AFM wird eine rauhe, grob strukturierte Oberfläche beobachtet (Abb. 7.13). Die Durchschnittsrauhigkeit lag bei ca. 92 Å. Tatsächlich ist die Probenoberfläche deutlich rauher. Eine Messung mit dem AFM war deswegen lediglich an wenigen Stellen der Probe möglich. Die hohe makroskopische Rauhigkeit bedingt schlechte Reflexionseigenschaften des Chromfilms. So konnten bei Reflektometrieaufnahmen wegen der zu geringen Intensitäten keine Oszillationen erkannt werden. Auf den AFM-Bildern der as-deposited Probe sind keine

Strukturen zu erkennen. Es wurden Werte für die mittlere Rauhigkeit von etwa 15 Å gefunden.

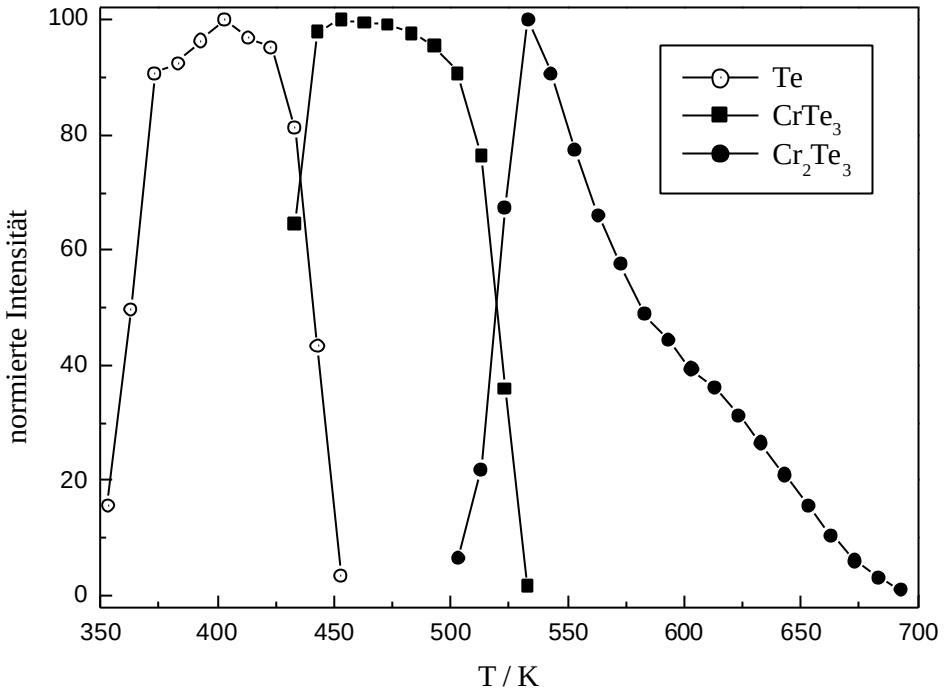


Abb. 7.11: Auftragung der normierten Intensitäten vom 101-Reflex von Tellur, 200-Reflex von $CrTe_3$ und 004-Reflex von Cr_2Te_3 gegen die Temperatur

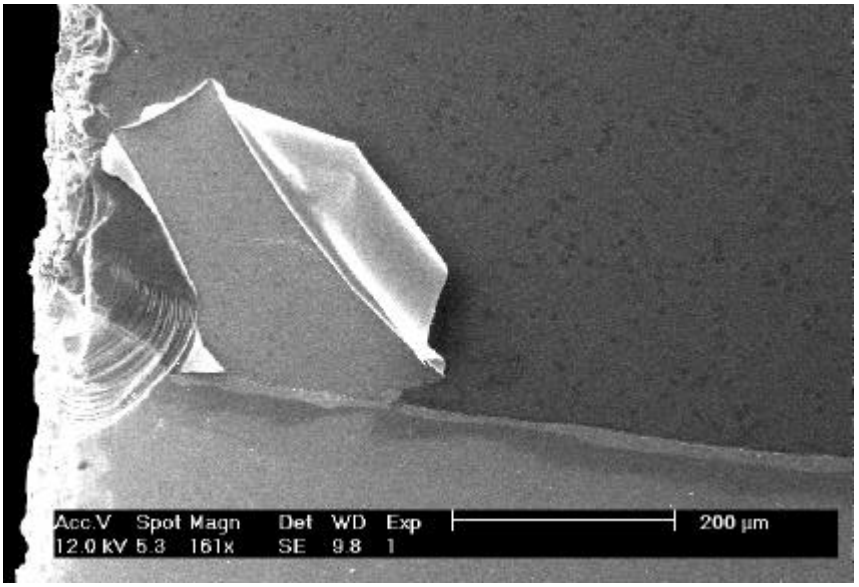


Abb. 7.12: SEM-Bild der $Cr/(Te/Cr)_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te) nach 773 K

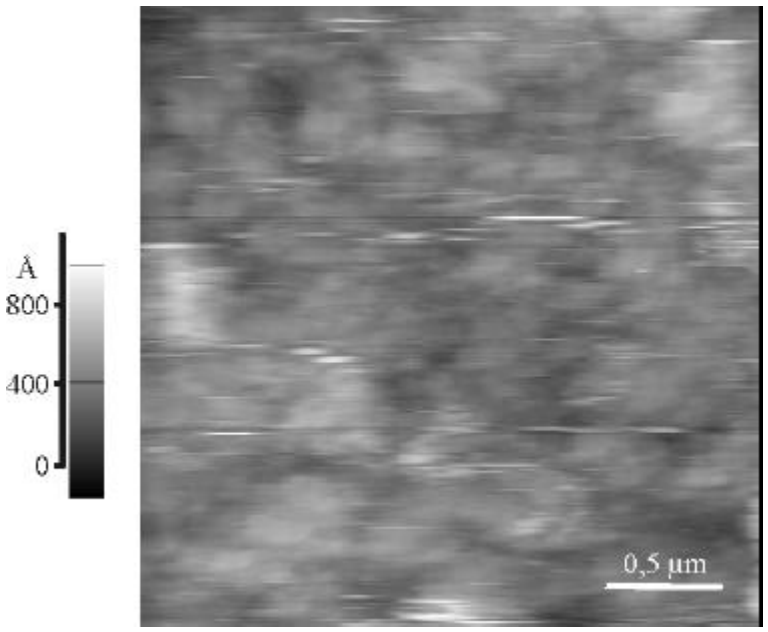


Abb. 7.13: C-AFM-Abbildung der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te) nach 773 K

Wie in Abb. 7.10 zu erkennen ist, ist der „Halo“ bei rund 13° 2θ auch nach der Temperung bei 773 K mit etwas verringerter Intensität noch deutlich zu erkennen. Die Probe enthält in diesem Stadium nur noch Chrom. Eine Erklärung für diesen „Reflex“ bei 13° 2θ kann nicht gegeben werden.

7.2.1.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 7.2.1

Die Untersuchung der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (88 at% Te) liefert ergänzende Ergebnisse zu Untersuchungen, die auf vergleichbare Art an einer ähnlichen Probe von Dr. Sven Kraschinski durchgeführt wurden (99). Bei der in der Arbeit von (99) untersuchten Probe handelte es sich um die Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT45 (81 at% Te).

Die etwas unterschiedlichen Ergebnisse sind wahrscheinlich im wesentlichen auf die unterschiedlichen Temperprogramme zurückzuführen. Allerdings könnte auch der etwas unterschiedliche Te-Anteil – 88 at% Te in CT47 und 81 at% Te in CT45 - eine gewisse

Rolle spielen. Während CT47 bei 323 K beginnend in 10 K Schritten auf 773 K erhitzt wurde, wurde für CT45 ein Programm gewählt, welches erst bei 373 K beginnt und unterschiedliche Schrittweiten aufweist (Tabelle 7.3). Die Verwendung verschiedener Temperprogramme hatte zur Folge, daß die Proben unterschiedlich schnell auf gleiche Temperaturen gebracht wurden.

Tabelle 7.3: Temperaturen und Schrittweiten der in-situ Röntgenbeugungsuntersuchung der Probe CT45 (99)

Bereich / K	Schrittweite / K
373-398	25
403-423	5
423-453	10
453-473	20
473-673	25
673-773	50

Während der Temperung von CT47 wird die Probe so langsam erwärmt, daß das im as-deposited Zustand röntgenamorphe Tellur mit der Zeit vollständig kristallisieren kann. Die Bildung der $CrTe_3$-Phase findet aus kristallinem Tellur und röntgenamorphem Chrom statt. Die Probe CT45 wurde deutlich schneller erwärmt, so daß bei 373 K noch nicht das gesamte Tellur in kristalliner Form vorlag. Die in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen der Probe CT47 führen zu dem Ergebnis, daß die Bildung und der Abbau der auftretenden Phasen temperatur- und zeitabhängig sind (Abb. 7.6, 7.7 und 7.9). Bei der Temperung von CT47 konnte nach 108 h Cr_2Te_3 bei 493 K nachgewiesen werden. Während der Temperung von CT45, bei der eine höhere Gesamtaufheizrate gewählt wurde, traten nach 78 h Reflexe von Cr_2Te_3 bei 523 K auf. Die Probe, die mit einer langsameren Gesamtaufheizrate getempert wurde, weist bei einer niedrigeren Temperatur Reflexe von Cr_2Te_3 auf, während bei der schneller aufgeheizten Probe die gleichen Reflexe innerhalb einer kürzeren Gesamttemperzeit auftreten.

Die hier untersuchte Probe CT47 weist bei 713 K keine Reflexe von Cr_2Te_3 mehr auf. Aus der Probe ist der gesamte Telluranteil verdampft. In CT45 lag bei 773 K zunächst noch Cr_2Te_3 vor. Nach 12-stündiger Temperung bei dieser Temperatur wies diese Probe ebenfalls neben Chrom nur 3 at% Tellur auf (99). Bei beiden Proben wurde die Bildung von h00-texturiertem $CrTe_3$ und 00l-texturiertem Cr_2Te_3 beobachtet.

Insgesamt konnten die Ergebnisse der in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen der Probe CT45 (99) reproduziert und ergänzt werden. Die etwas unterschiedlichen Temperaturen, bei denen die verschiedenen Reflexe der beiden Telluride auftauchen, können auf die unterschiedlichen Temperprogramme zurückgeführt werden. In Tabelle 7.4 werden die Temperaturen, bei denen die verschiedenen kristallinen Verbindungen während der temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen auftauchen und wieder verschwinden für beide Proben nebeneinander gestellt. Die Temperaturen der Volumensynthesen werden für $CrTe_3$ und Cr_2Te_3 mit 753 (45) bzw 1273 K (44) angegeben. Die Verwendung von Edukten in Form dünner Filme bewirkt eine deutliche Erniedrigung der Reaktionstemperaturen.

Tabelle 7.4: Temperaturbereiche und Gesamttemperzeiten, in denen Tellur, $CrTe_3$ und Cr_2Te_3 kristallin vorlagen (CT47: diese Arbeit, CT45 (99))

Proben		Tellur	$CrTe_3$	Cr_2Te_3
$Cr/(Te/Cr)_{326}$: CT47 (88 at% Te)	**Temperatur / K**	**353 – 473 K**	**413 - 523 K**	**493 - 703 K**
	Zeit / h	24 – 96 h	60 – 126 h	108 – 234 h
$Cr/(Te/Cr)_{326}$: CT45 (81 at% Te)	**Temperatur / K**	**373 – 403 K**	**373 - 548 K**	**523 - 773 K**
	Zeit / h	6 – 18 h	6 – 84 h	78 – 126 h

Die Kristallitgröße L der Produkte wurde aus den Reflexbreiten (FWHM=full width of half maximum) unter Anwendung der Scherrer-Gleichung berechnet (Anhang B1). Es muß darauf hingewiesen werden, daß mit der Scherrer-Gleichung nicht die wahre Kristallitgröße erhalten wird. Die gerätebedingte Verbreiterung der Reflexe wurde nicht berücksichtigt, dadurch werden zu kleine Kristallitgrößen erhalten. Für die Berechnung der Kristallitgrößen wurden der 101-Reflex von Te, der 200-Reflex von $CrTe_3$ und der 004-Reflex von Cr_2Te_3 verwendet. Für die temperaturabhängige Analyse der Kristallitgrößen wurden die Reflexe aus den entsprechenden a1-Messungen verwendet (Abb. 7.14). Zur Auswertung des isothermen Wachstums der Kristalle wurden die a1-, a2- und b2-Messungen herangezogen (Tabelle 7.2). Die Auswertung der bei 353 K isotherm gemessenen Diffraktogramme ergibt ein geringfügiges Wachstum der Tellurkristallite von 115 auf 140 Å (Abb. 7.15, a). Obwohl die Intensität der Tellur-Reflexe zwischen 423 und 453 K (Abb. 7.7) deutlich abnimmt, kann eine Abnahme der Kristallitgröße in diesem Temperaturbereich nicht festgestellt werden. Die mittlere Größe der Kristalle von $CrTe_3$ steigt zwischen 423 und 433 K von etwa 240 auf 280 Å.

Bis 523 K ändert sich dieser Wert kaum. Erst bei 533 K ist eine deutliche Verkleinerung der $CrTe_3$-Kristalle auf etwa 200 Å zu beobachten. Das geringfügige Wachstum und der Abbau der Kristalle von $CrTe_3$ sind bei der Analyse der Kristallitgrößenänderung der isothermen Experimente gut zu erkennen (Abb. 7.15, b). Die Größe der Cr_2Te_3-Kristalle nimmt mit zunehmender Temperatur um 40 Å zu (Abb. 7.14, 7.15,c). Die maximale mittlere Kristrallitgröße von Cr_2Te_3 (180 Å) ist signifikant kleiner als diejenige von $CrTe_3$ (280 Å). Da die Positionen des für die Berechnung verwendeten 200-Reflexes von $CrTe_3$ und des 004-Reflexes von Cr_2Te_3 nur um etwa 5° 2θ voneinander abweichen, kann man den instrumentell bedingten Beitrag zur Verbreiterung der Reflexe vernachlässigen.

Der Vorgang der Kristallisation kann in die beiden Schritte der Nukleation und des Wachstums unterteilt werden. Bevor Kristallwachstum stattfinden kann, müssen sich Nukleationskeime bilden. Für die Änderung der freien Enthalpie sphärischer Nukleationskeime gilt:

$$\Delta G = \Delta G_V \cdot \frac{4p}{3} \cdot r^3 + g \cdot 4p \cdot r^2 \ .$$

Dabei sind ΔG_V die freie Enthalpie pro Volumen, g die spezifische Grenzflächenenergie und r der Radius des Nukleationskeims. Überschreitet der Radius der Keime einen kritischen Wert, kann das Wachstum beginnen. Um einen stabilen Keim zu bilden, dessen Wachstum energetisch günstiger ist als dessen Abbau, muß eine Energiebarriere überwunden werden. Wegen seiner geringeren Nukleationsenergie wird im Laufe der Temperung $CrTe_3$ vor Cr_2Te_3 gebildet. Die höhere thermodynamische Stabilität der Cr_2Te_3-Verbindung bedingt den bei der Erhöhung der Temperatur beobachteten Abbau von $CrTe_3$ zu Cr_2Te_3. Dabei bilden sich von Cr_2Te_3 durch thermische Fluktuationen zunächst sog. Embryonen, deren Radius kleiner als der kritische Radius ist. Der ständige Auf- und Abbau dieser Embryonen führt zu einer Gleichgewichtsverteilung der Größe der Kristallkeime. Die Cr_2Te_3-Kristallkeime werden in einer Matrix aus kristallinem $CrTe_3$ gebildet. Beide Phasen existieren durch eine Grenzfläche voneinander getrennt nebeneinander. Bilden sich mehr Kristallkeime von Cr_2Te_3 als Kristalle von $CrTe_3$ vorliegen, die zudem durch die Grenzfläche voneinander getrennt sind, bilden sich durch den limitierten Materialtransport Kristalle, die nur kleiner sein können als die $CrTe_3$-Kristalle.

Der stetige Abbau von Cr_2Te_3 oberhalb von 533 K wird durch das angelegte Hochvakuum sicherlich begünstigt. Es ist anzunehmen, daß sich Cr_2Te_3 unter Bildung

von elementarem Tellur zersetzt, welches unter diesen Bedingungen verdampft und abgepumpt wird. Die EDX-Analyse der auf 773 K erwärmten Probe ergab, daß der gebildete goldfarbene Film kein Tellur mehr enthält.

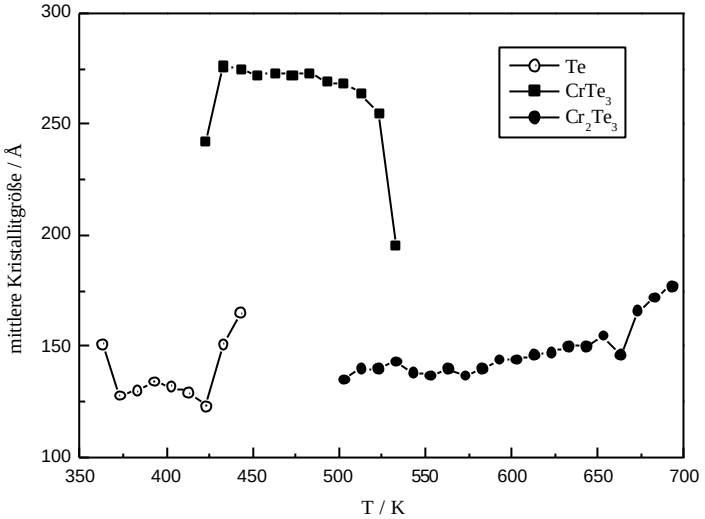


Abb. 7.14: Mittlere Kristallitgrößen von elementarem Te, $CrTe_3$ und Cr_2Te_3 vs. Temperatur

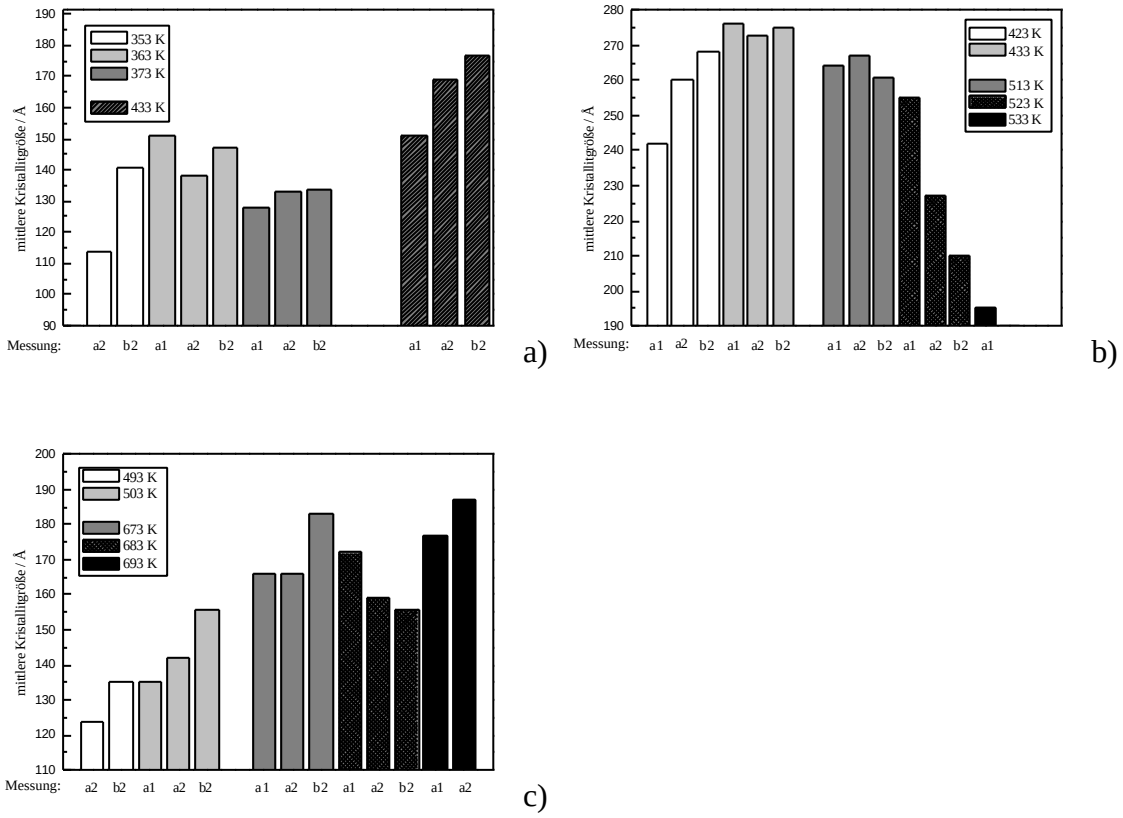


Abb. 7.15: Mittlere Kristallitgrößen von a) Te, b) $CrTe_3$ und c) Cr_2Te_3. Für die Berechnungen wurden die Diffraktogramme verschiedener Messungen (Tabelle 7.2) ausgewertet.

7.2.2 Temperung der Co-Depositions-Probe GlasCrTe3 (77 at% Te)

Das Ziel der Temperung der Co-Depositions-Probe GlasCrTe3 (77 at% Te) ist die Darstellung von kristallinem $CrTe_3$. Da an dem Zielprodukt Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden sollen, wurde mit Glas ein isolierendes Material als Substrat gewählt.

An der Probe GlasCrTe3 wurden im Temperaturbereich 303-433 K Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt (Anhang A9.1). Die Temperatur wurde in 10 K-Schritten erhöht. Bei jeder Temperatur wurden insgesamt 8 Messungen durchgeführt, wobei für die ersten 7 und das letzte Diffraktogramm im Winkelbereich 5-36,02° 2θ bzw. 5-60,02° 2θ die folgenden Meßparameter verwendet wurden: Schrittweite: 0,06° 2θ, Zeit/Schritt: 5 s, Aufheizrate: 0,05 K/s. Somit wurde jede Temperatur 6 h 18 min gehalten.

In Abb. 7.16 sind die bei 303, 383, 393 und 403 K und bis 60,02° 2θ gemessenen Diffraktogramme der Co-Depositions-Probe GlasCrTe3 (77 at% Te) dargestellt. Im Diffraktogramm, welches bei 303 K gemessen wurde, ist neben zwei breiten „Halos“ bei 12,4 und 29,7° 2θ ein schwacher Reflex bei 46,3° 2θ zu erkennen. Bis 383 K ändert sich das Diffraktogramm nur unwesentlich. Allerdings werden ab 383 K auf der niedrigen 2θ-Seite des breiten und zuvor kantenlosen „Buckels“ bei 29,7° 2θ und bei 38,3° 2θ zwei wenig intensive Reflexe beobachtet. Die Lagen entsprechen den 101- und 102-Reflexen von elementarem Tellur. Die Reflexe von Tellur werden mit zunehmender Temperatur intensiver. Ab 403 K sind die Reflexe von $CrTe_3$ bereits stark ausgeprägt (Abb. 7.16). Die Intensität der Reflexe nimmt mit steigender Temperatur bis 433 K zu (Abb. 7.17). Diffraktogramme, die während der Temperung bei 433 K gemessen wurden, unterscheiden sich kaum von dem Diffraktogramm, welches am Ende der vorhergehenden Temperung gemessen wurde. Daraus kann geschlossen werden, daß die Bildung von kristallinem $CrTe_3$ bereits bei der ersten Messung abgeschlossen war und keine signifikante Änderung der Kristallinität und Orientierung eintritt. Da ein Abbau zu Cr_2Te_3, wie er im Abschnitt 7.2.1 für die $Cr/(Te/Cr)_{326}$-Multischicht CT47 (88 at % Te) beobachtet wurde, vermieden werden sollte, wurde die Temperung an dieser Stelle abgebrochen. Die gebildeten $CrTe_3$-Kristalle wachsen h00-texturiert auf dem Glas-Substrat auf. Neben den sehr intensiven 100- und 200-Reflexen

treten weitere Reflexe des Chromtellurides auf, die wegen der zu niedrigen Auflösung der Messung nicht eindeutig indiziert werden können. Das Endprodukt enthält neben $CrTe_3$ auch elementares Tellur (Abb. 7.17).

Die Wahl der Meßstrategie erlaubt nicht nur eine temperaturabhängige, sondern auch eine zeitabhängige Untersuchung der $CrTe_3$-Kristallisation. Für ausgewählte Temperaturen sind in Abb. 7.18 normierte integrale Intensitäten und mittlere Kristallitgrößen gegen die Temperzeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl die Kristallitgröße als auch die Menge an kristallinem $CrTe_3$ bei der isothermen Behandlung zunimmmt. Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit wurde aus den integralen Intensitäten der 200-Reflexe von $CrTe_3$ der 8 aufeinanderfolgenden isothermen Messungen berechnet. Damit konnten jeweils 7 isotherme Wachstumsgeschwindigkeiten berechnet werden, deren Mittelwerte sich für die Messungen bei 403, 413, 423 und 433 K zu etwa 2, 4, 2 bzw. 0 counts $°2\theta\ min^{-1}$ berechnen. Die einzelnen Wachstumsgeschwindigkeiten bei der 403 K- und 413 K-Temperungen bleiben jeweils etwa konstant. Bei einer Temperaturerhöhung um 10 K von 403 K auf 413 K verdoppelt sich die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der $CrTe_3$-Kristalle von 2 auf 4 counts $°2\theta\ min^{-1}$. Zwischen 413 und 423 K sinkt die Geschwindigkeit wieder auf 2 counts $°2\theta\ min^{-1}$. Während der Temperung bei 423 K kristallisieren die bis dahin noch nicht reagierten Edukte vollständig zu $CrTe_3$. Es ist auffällig, daß die Wachstumsgeschwindigkeit berechnet aus der 1. und 2. Messung bei dieser Temperatur etwa 8 counts $°2\theta\ min^{-1}$ beträgt, während anschließend nur noch sehr kleine Änderungen in der Intensität zu beobachten sind. Solange genügend nicht-reagiertes Material vorliegt, steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der $CrTe_3$-Kristallite mit zunehmender Temperatur. Die Verarmung an Eduktmaterial während der Temperung bei 423 K bedingt eine Erniedrigung der Wachstumsgeschwindigkeit bis auf 0 counts $°2\theta\ min^{-1}$, d.h. innerhalb von Minuten ist alles Material verbraucht und die Kristalle haben ihre endgültige Größe erreicht. Legt man die mittlere Wachstumsgeschwindigkeiten von 403 K und 413 K und die Geschwindigkeit berechnet aus der 1. und 2. Messung bei 423 K, so verdoppelt sich zwischen 403 K und 423 K die Geschwindigkeit jeweils bei einer Temperaturerhöhung um 10 K.

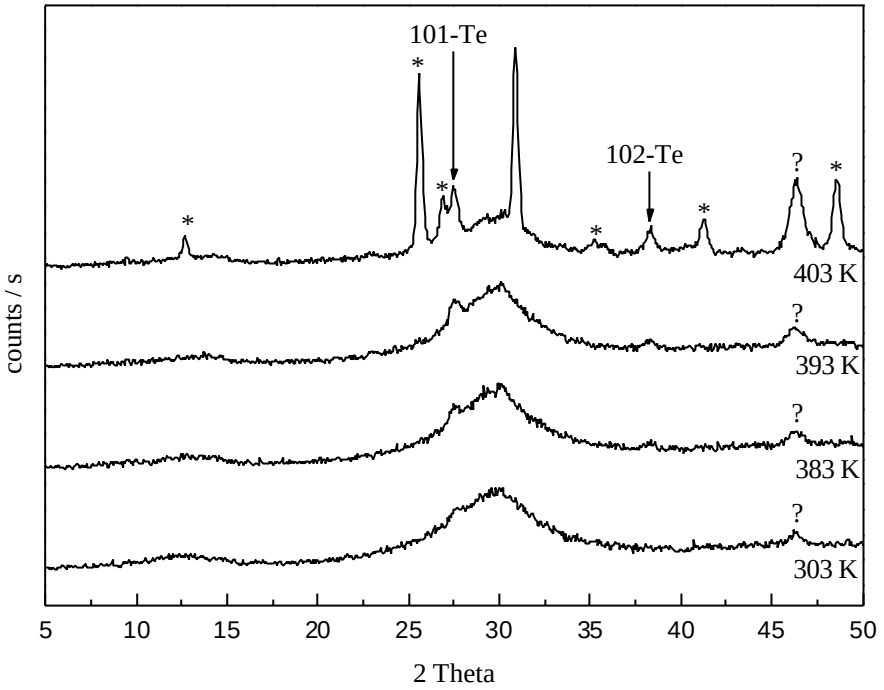


Abb. 7.16: Diffraktogrammme der Co-Depositions-Probe GlasCrTe3 (77 at% Te) bei ausgewählten Temperaturen (*: $CrTe_3$, ?: kann nicht eindeutig zugeordnet werden)

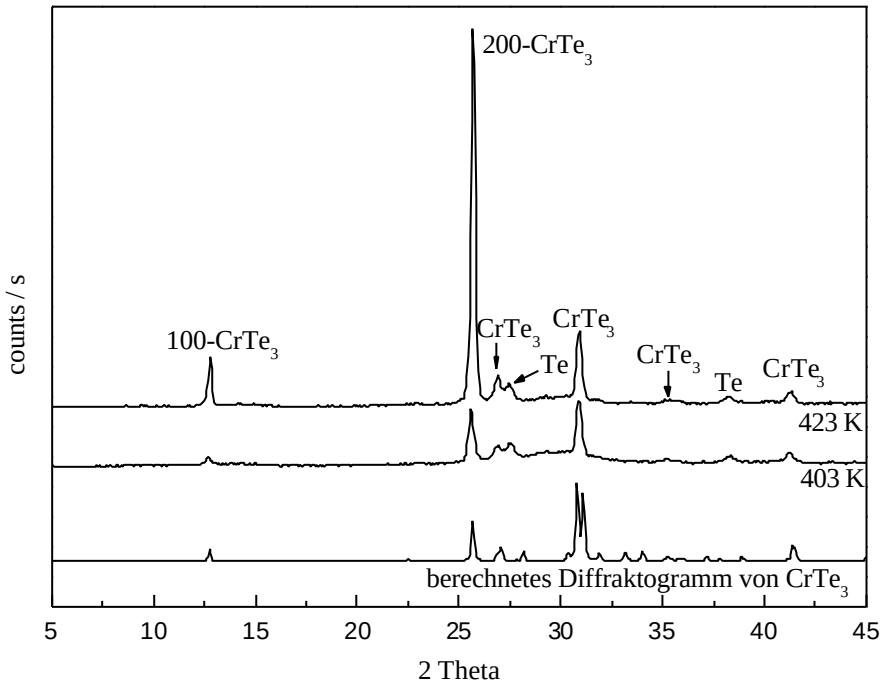


Abb. 7.17: Diffraktogrammme der Co-Depositions-Probe GlasCrTe3 (77 at% Te) bei 403 und 433 K neben einem berechnetem Diffraktogramm von $CrTe_3$

Die Kristallitgröße L der Produkte wurde aus den Reflexbreiten unter Anwendung der Scherrer-Gleichung berechnet (Anhang B1). Für die Berechnung der Kristallitgrößen wurde der 200-Reflex von $CrTe_3$ verwendet. Insgesamt ergibt sich mit Kristallitgrößen zwischen 237 und 379 Å ein Wachstum der $CrTe_3$-Kristalle um 142 Å. Innerhalb der isothermen Messungen nimmt die Kristallitgröße bei 403, 413, 423 und 433 K um 33, 27, 27 bzw. 16 Å zu. Analysiert man die maximalen Kristallitgrößen der einzelnen Temperungen, so wachsen die Kristalle bei einer Temperaturerhöhung von 403 auf 413 K um 35 Å, von 413 auf 423 K um 63 Å und von 423 auf 433 K um 11 Å. Die Auswertungen der integralen Intensitäten und der Kristallitgrößen ergeben, daß innerhalb dieser Untersuchung bei 423 K $CrTe_3$ am schnellsten wächst. Eine optische Betrachtung der getemperten Probe zeigte einen dunkel-grauen glänzenden Film, der sich zu ca. 50 % in der Mitte des Substrates abgelöst hatte. Die intakten Probenbereiche konnten im C-AFM untersucht werden. In Abb. 7.19 sind C-AFM-Aufnahmen der Probe im as-deposited Zustand und nach der Temperaturbehandlung dargestellt. Beide Proben weisen eine rauhe, grob strukturierte Oberfläche auf. Die Strukturen der getemperten Probe sind gegenüber denen der ungetemperten Probe leicht vergrößert. Die Durchschnittsrauhigkeit der unbehandelten Probe lag zwischen 68 und 104 Å, die der getemperten Probe zwischen 77 und 116 Å. Es wurden peak-to-valley Rauhigkeiten von 613-1300 Å für die as-deposited Probe bzw. 650-911 Å für die getemperte Probe gefunden. Die Oberfläche der Probe hat sich somit trotz Temperaturbehandlung und der Bildung von kristallinem $CrTe_3$ kaum verändert. Eine im Anschluß an die Temperung durchgeführte EDX-Analyse ergab einen Telluranteil von 73(3) at%. Bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen am nicht abgelösten Produktfilm konnte neben geringen Mengen Tellur nur kristallines $CrTe_3$ nachgewiesen werden.

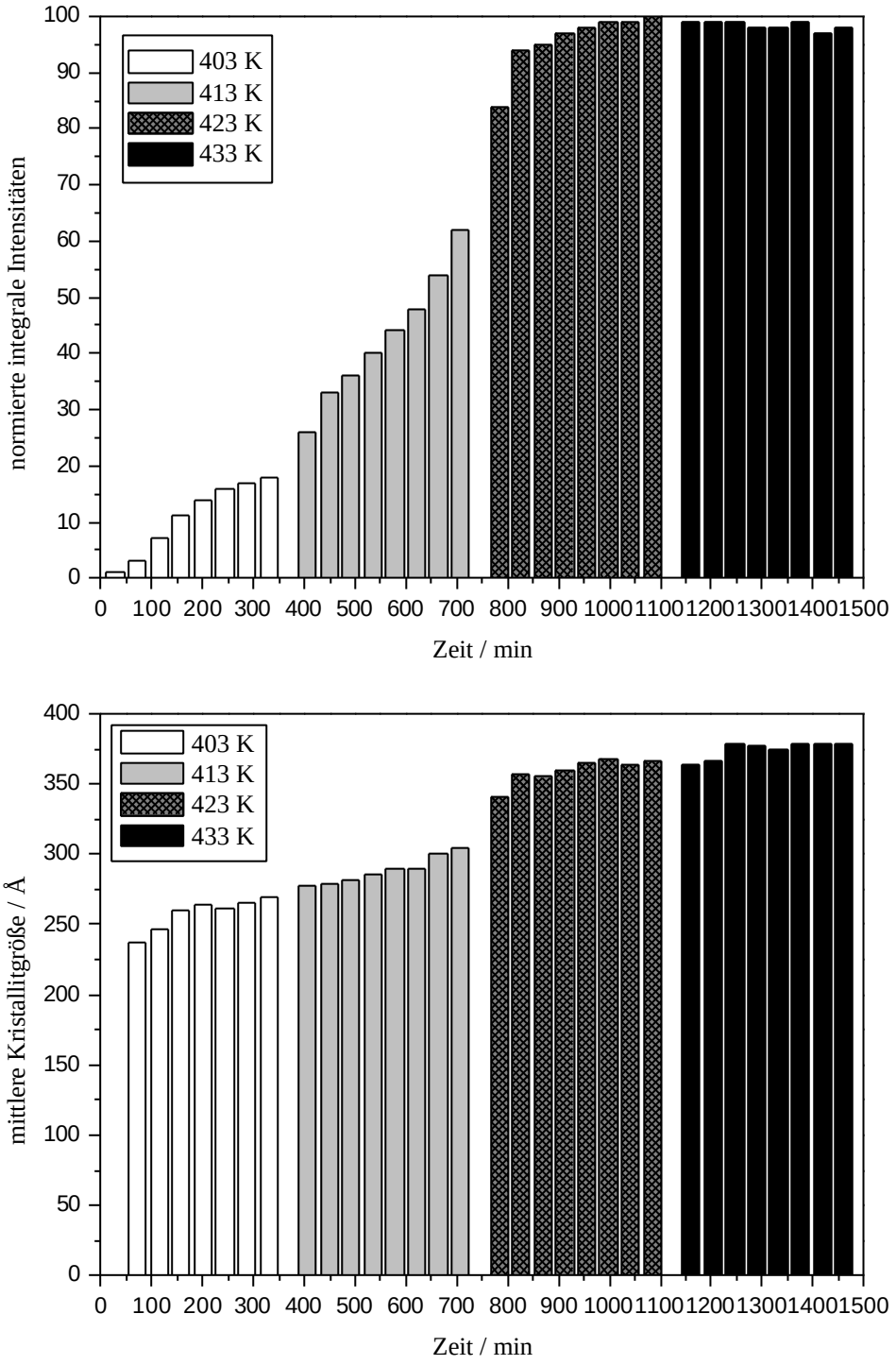


Abb.: 7.18: Normierte integrale Intensitäten (es wurde auf die höchste Intensität der gesamten Temperung normiert) und mittlere Kristallitgrößen vs. Zeit berechnet aus den 200-Reflexen von $CrTe_3$ der Co-Depositions-Probe GlasCrTe3 (77 at% Te)

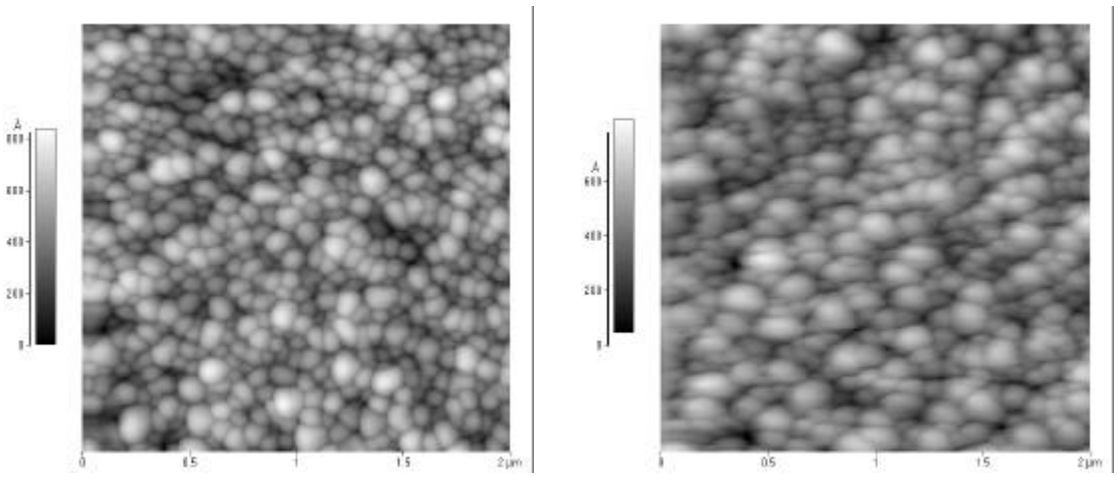


Abb. 7.19: C-AFM Aufnahmen der Probe GlasCrTe3 im as deposited Zustand (links) und nach der Temperaturbehandlung (rechts)

7.2.2.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 7.2.2

Die Co-Depositions-Probe mit 77 at% Te wurde wie die $Cr(Te/Cr)_{326}$-Multischicht mit 88 at% Te einer ähnlichen temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, daß Chrom und Tellur während der Co-Deposition auf Glas amorph abgeschieden werden. Ab 403 K wird die Bildung von 00l-texturiertem kristallinem $CrTe_3$ beobachtet. Wie bei der Temperung der $Cr(Te/Cr)_{326}$-Multischicht wird hier $CrTe_3$ bei deutlich niedrigeren Temperaturen gebildet als dies bei Volumensynthesen möglich ist (45). Die Co-Depositions-Probe reagiert bei 403 K bei einer nur unwesentlich niedrigeren Temperatur zu $CrTe_3$ als die $Cr(Te/Cr)_{326}$-Multischicht mit einer Doppelschichtdicke zwischen 11,4 und 14,6 Å, bei der ab 413 K kristallines $CrTe_3$ beobachtet wird. Das Wachstum der $CrTe_3$-Kristalle war im Falle der Co-Depositionsprobe bei 423 K abgeschlossen. Die mittlere Wachstumsgeschwindigleit der $CrTe_3$-Kristalle beträgt bei 403 K 2 counts s^{-1} °2θ min^{-1}, bei 413 K 4 counts s^{-1} °2θ min^{-1}und bei 423 K 8 counts s^{-1} °2θ min^{-1}. Damit verdoppelt sich die Wachstumsgeschwindigkeit zwischen 413 und 423 K jeweils bei einer Temperaturerhöhung um 10 K. Gleichzeitig wachsen die Kristalle von 237 auf 379 Å. $CrTe_3$ konnte in diesem Fall nicht phasenrein dargestellt werden, sondern ist mit elementarem Te verunreinigt. Außerdem löste sich ca. 50 % des Films vom Glas-

Substrat ab. Die hier vorgestellten Untersuchungen am Cr-Te-System führen zu dem Ergebnis, daß kein Epitaxieeffekt durch das Substrat hervorgerufen wird. $CrTe_3$ wächst immer texturiert auf, egal ob als Substrat 100-Silizium oder Glas verwendet wird.

8 Untersuchungen an einem Cr-Se-Multifilm

Die Reaktivität des Cr-Se-Multifilms CrSe2 (Tabelle 4.1) mit 326 Cr/Se-Doppelschichten ist mit Hilfe von temperaturaufgelöster in-situ Röntgenbeugung untersucht worden. Die EDX-Analyse ergab einen Selenanteil von 79(3) at%. In Abb. 8.1 ist die Reflektometrie-Kurve der as-deposited Probe gezeigt (Anhang A10.1). Aus dem Überstrukturreflex bei 3,25° θ konnte die Cr/Se-Doppelschichtdicke auf etwa 13,6 Å abgeschätzt werden. Die Gesamtdicke der Probe errechnet sich damit zu 4430 Å. Die Schichtdicken sind vergleichbar mit denen der Cr/(Te/Cr)$_{326}$-Multischicht CT47 (Tabelle 4.1), für die Doppelschichtdicken von 11,4 bzw. 14,6 Å und 3700-4800 Å Gesamtdicke abgeschätzt wurden (Abschnitt 7.2.1). Der Chalkogenanteil liegt mit 79 at% Selen um neun Prozentpunkte unterhalb von dem der Probe CT47 mit 88 at% Tellur.

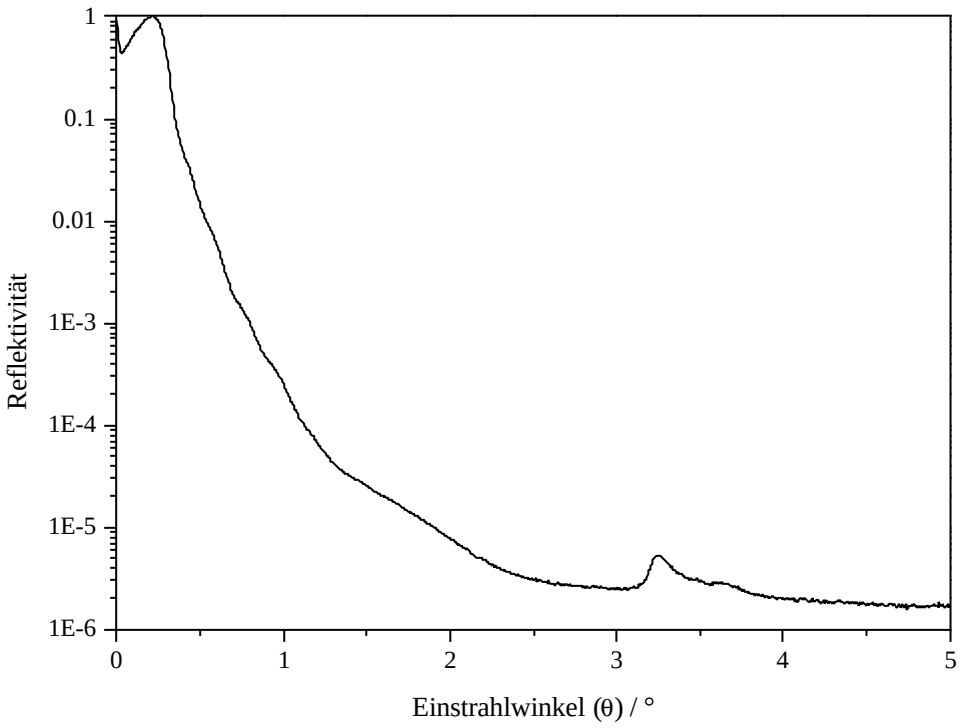


Abb. 8.1: Reflektometrie-Kurve der (Cr/Se)$_{326}$-Multischicht CrSe2, as-deposited

Die temperaturaufgelösten in-situ Beugungsuntersuchungen wurden am D8-Advance mit der Gerätekonfiguration durchgeführt, die in Abschnitt 7.2 beschrieben ist. Die Untersuchung der Probe CrSe2 wurde in zwei Abschnitten durchgeführt: 1.: 303-573 K; 2: 573-663K. Die Temperatur wurde in 10 K-Schritten erhöht und jeweils etwa 6 h gehalten (Anhang A10.2). Bei jeder einzelnen Temperatur wurden je fünf Messungen durchgeführt (Tabelle 8.1). In Tabelle 8.1 sind die verwendeten Schrittweiten und Zeiten aufgeführt. Die Heizrate betrug 0,05 K/s. Die Meßstrategie wurde so gewählt, daß die Temperaturbehandlung der Cr-Se Probe CrSe2 mit der der Cr-Te Probe CT47 vergleichbar ist. Über die isothermen Messungen können Aussagen über die Zeitabhängigkeit auftretender Reaktionen gemacht werden. Die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen führen zu Ergebnissen, mit denen Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen getroffen werden können.

Tabelle 8.1: Meßparameter der Einzelmessungen

Messung	2θ-Bereich	Schrittweite/°2θ	Zeit/Schritt/s	Gesamtdauer
a1	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
a2	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
a3	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
a4	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
b1	1-70,00	0,06	5	1 h 36 min

In Abb. 8.2 ist die Entwicklung des Überstrukturreflexes in den Diffraktogrammen von der $(Cr/Se)_{326}$-Multischicht CrSe2 (79 at% Se) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dabei wurden jeweils die a1-Messungen (Tabelle 8.1) für die Darstellung gewählt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität des Überstrukturreflexes ab. Die entsprechenden isothermen Messungen weisen keine signifikanten Intensitätsunterschiede auf. Aus den Messungen des Überstrukturreflexes können Informationen über den Aufbau der Multischicht gewonnen werden. Mit steigender Temperatur interdiffundieren Chrom und Selen. Dies wirkt sich wie eine Erhöhung der Rauhigkeiten der Einzelschichten aus. Die Erhöhung der Rauhigkeit führt zu einer Intensitätsabnahme des Überstrukturreflexes. Bei 483 K ist die Interdiffusion der Elemente der Probe CrSe2 so weit fortgeschritten, daß kein Überstrukturreflex mehr beobachtet werden kann, d.h. reflektometrisch ist keine Schichtstruktur mehr

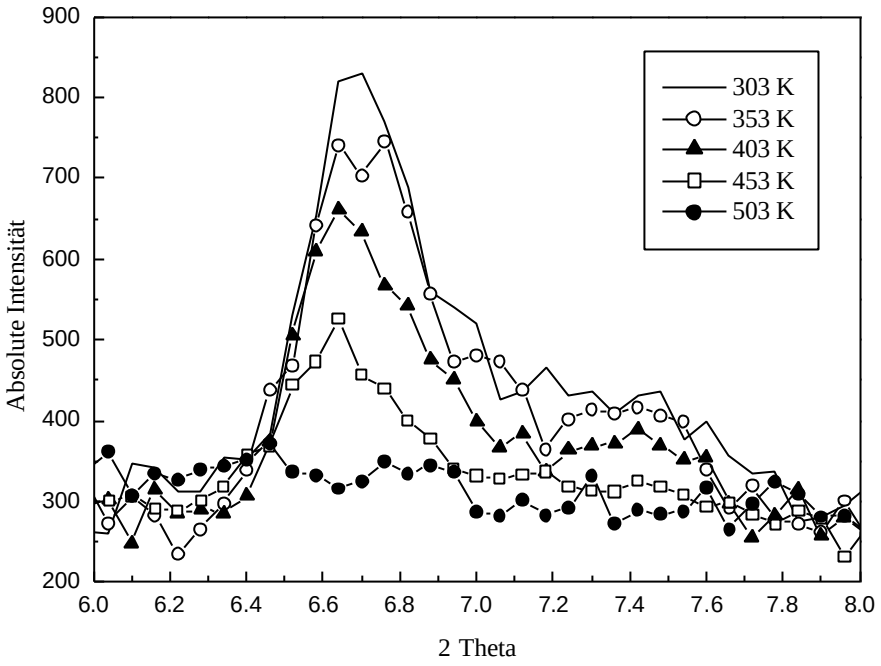


Abb. 8.2: Darstellung des Überstrukturreflexes in den Diffraktogrammen von der $(Cr/Se)_{326}$-Multischicht CrSe2 (79 at% Se) bei ausgewählten Temperaturen

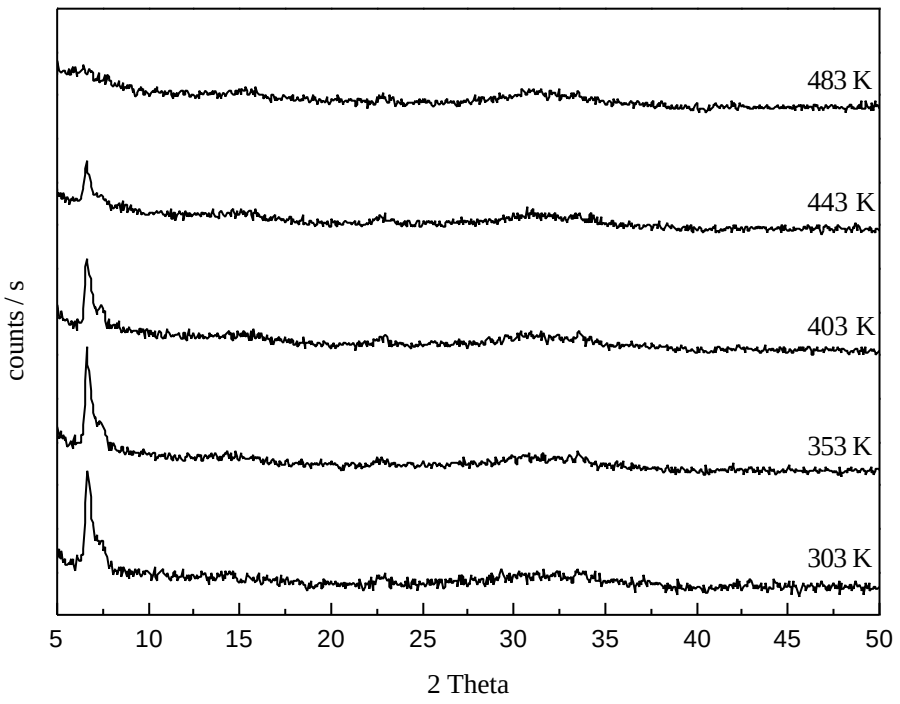


Abb. 8.3: Diffraktogramme von der $(Cr/Se)_{326}$-Multischicht CrSe2 (79 at% Se) bei ausgewählten Temperaturen zwischen 303 und 503 K

nachzuweisen. Die Diffraktogramme aus Abb. 8.2 sind in Abb. 8.3 in dem Winkelbereich 5-50° 2θ dargestellt. Neben dem Überstrukturreflex weisen die Diffraktogramme keine weiteren Reflexe auf. Dies deutet darauf hin, daß während der Interdiffusion der Elemente keine kristallinen Produkte gebildet werden.

Bei 573 K konnten schwache Reflexe eines kristallinen Produktes detektiert werden, deren Intensitäten im Laufe der Temperung leicht anstiegen (Abb. 8.4). Die Diffraktogramme der isothermen Messungen unterscheiden sich nur unwesentlich. Bei dem Produkt handelt es sich um ein Chromselenid mit in 00l-Richtung texturiert gewachsenen Kristalliten. Um die Reflexe einem bestimmten Selenid zuordnen zu können, deren Diffraktogramme z.T. sehr ähnlich sind, wurde die Probe nach der Temperung bei 663 K bei Raumtemperatur einer erneuten Beugungsuntersuchung unterzogen (Abb. 8.5). Dabei wurde besondere Sorgfalt auf die richtige Einstellung der Probenhöhe und der Diffraktometerarme gelegt. Der Silizium-Wafer kann als interner Standard zur Überprüfung der Winkellagen eingesetzt werden. Für das in Abb. 8.5 dargestellte Diffraktogramm wurden die Lage des 400-Reflexe von Silizium zu 69,11° 2θ ($Cu_{K_{\alpha_1}}$) bestimmt. Damit weicht die Lage des 400-Reflexes um –0,02° 2θ von der entsprechenden Reflexlage ab, die vom „National Bureau of Standards“ für Silizium bestimmt wurde (100). Eine geringe Produktmenge und/oder Kristallinität bedingen ein niedriges Signal zu Rausch Verhältnis und eine große Breite der Reflexe des Produkts. Aus diesem Grund ist eine eindeutige Zuordnung der Reflexe zu einem bestimmten Chromselenid nicht möglich. Die EDX-Analyse der Probe nach den Temperungen bei 573 und 663 K ergaben Selenanteile von 71(3) bzw. 65(3) at%. Die Oberfläche der bis 573 K getemperten Probe weist im Gegensatz zur Oberfläche der ungetemperten Probe vereinzelte Löcher auf (Abb. 8.6). Die SEM-Bilder der bei 663 K getemperten Probe unterscheiden sich kaum von denen der Probe, die nur bis 573 K getempert wurde. Selbst die Strukturen der verschiedenen Löcher (Abb. 8.6, unten) können auf der Probe der bis 663 K getemperten Probe wiedergefunden werden.

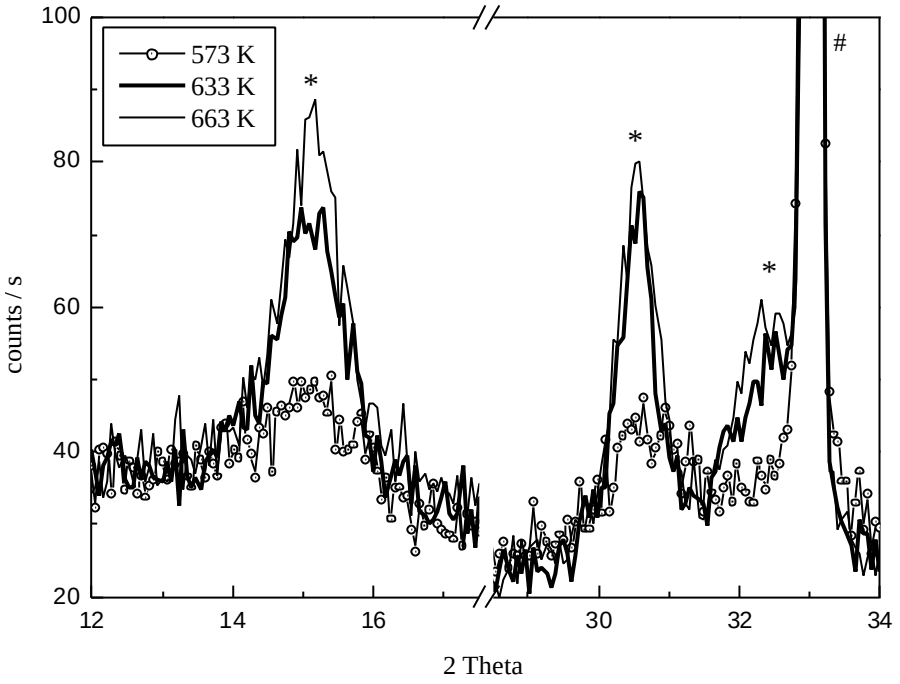


Abb. 8.4: Diffraktogramme von der $(Cr/Se)_{326}$-Multischicht CrSe2 (79 at% Se) bei ausgewählten Temperaturen zwischen 573 und 663 K; (*: Produkt, #: Substrat)

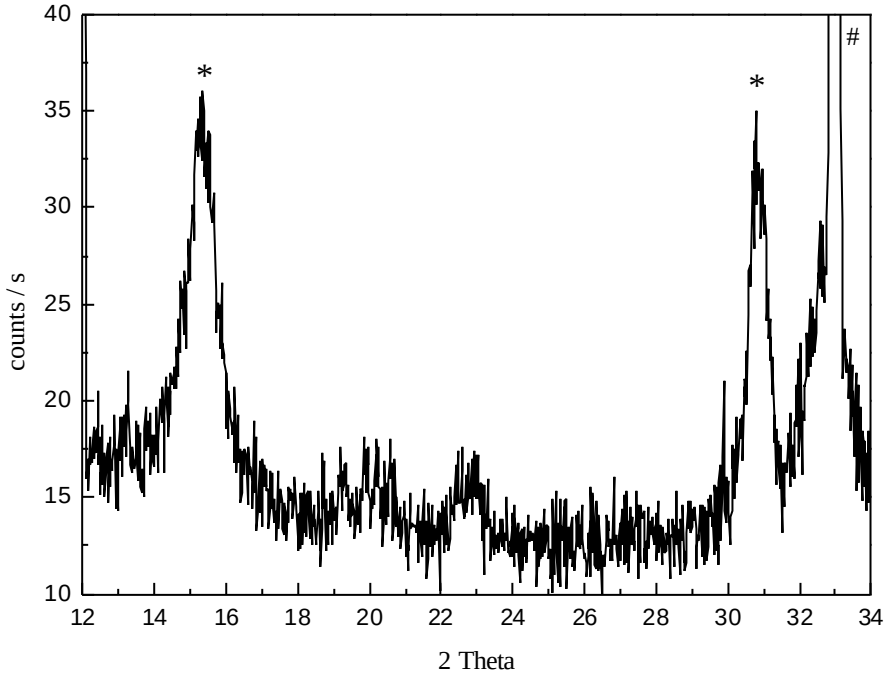


Abb. 8.5: Diffraktogramme von der $(Cr/Se)_{326}$-Multischicht CrSe2 (79 at% Se) nach der Temperung bei 663 K (*: Produkt, #: Substrat)

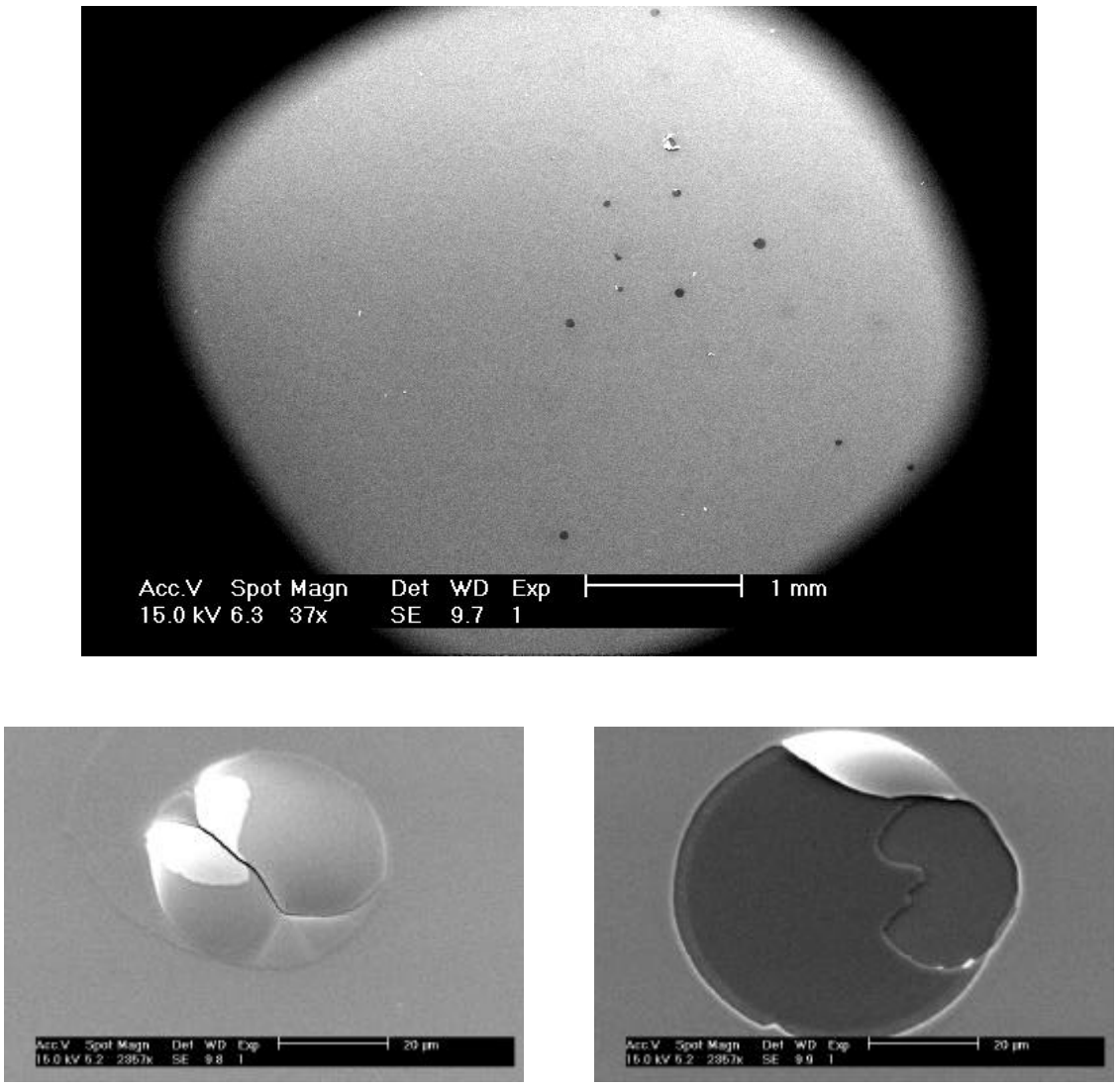


Abb. 8.6: SEM-Bilder von der $(Cr/Se)_{326}$-Multischicht CrSe2 nach der Temperung bei 573 K

8.1 Diskussion und Zusammenfassung von Kapitel 8

Die untersuchte Cr-Se-Multischicht weist eine Cr/Se-Doppelschichtdicke von 13,6 Å und eine Gesamtschichtdicke von 4430 Å auf. Die EDX-Analyse ergibt einen Selenanteil von 79(3) at%. Der Selenanteil sinkt nach der Temperung bei 573 K auf 71(3) und nach 663 K auf 65(3) at%. Abgesehen von einigen kleinen Löchern, die im SEM-Bild zu erkennen sind, bleibt die makroskopische Struktur des Films bis 663 K erhalten. Die Schichtstruktur weicht mit zunehmender Temperatur durch die Interdiffusion der Elemente mehr und mehr auf. Oberhalb von 483 K kann reflektometrisch keine Schichtstruktur nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum Cr-Te-System wird hier keine Kristallisation des Chalkogens beobachtet. Ab 573 K treten schwache Reflexe auf, die vermutlich einem Chromselenid zugeordnet werden können, wobei nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, um welches Selenid es sich handelt. Selbst eine Temperaturerhöhung auf 663 K bringt keine deutliche Verbesserung der Kristallinität des Produktes, so daß das Diffraktogramm nur sehr schwache und breite Reflexe aufweist. Das Diffraktogramm eines vergleichbaren Cr-Te-Multifilms weist bereits ab 423 K scharfe Reflexe von $CrTe_3$ auf (Kapitel 7.2.1). Der Grund für die deutlich unterschiedlichen Reaktionstemperaturen in den beiden Systemen ist vermutlich in verschiedenen Reaktionsmechanismen zu finden.

Für Dünnfilm-Reaktionen können prinzipiell zwei Mechanismen unterschieden werden. Das Schichtmaterial kann zunächst komplett interdiffundieren. Die Kristallisation der Produkte findet in diesem Fall aus einer amorphen Zwischenphase statt. Dieses Phänomen wird nur dann beobachtet, wenn die Doppelschichtdicke unterhalb eines kritischen Wertes liegt. In Proben, deren Doppelschichtdicke oberhalb des kritischen Wertes liegt, findet die Kristallisation an den Grenzschichten statt. Proben mit Doppelschichtdicken oberhalb des kritischen Wertes kristallisieren bei niedrigeren Temperaturen als Proben mit Doppelschichtdicken unterhalb des kritischen Wertes. So wurden für das Nb-Se-System bei einer Stöchiometrie von etwa Nb_5Se_4 und für das Mo-Se-System eine entsprechende Differenz der Kristallisationstemperaturen von 300 K gefunden. Für diese Systeme wurden kritische Schichtdicken von 60-90 Å bzw. 27-38 Å gefunden (76, 75). Trotz einer sehr geringen Doppelschichtdicke von 16 Å wird vom Nb-Se-System mit der Stöchiometrie Nb_3Se_4 eine bei eher niedrigen Temperaturen

stattfindende Reaktion beobachtet, die nicht über eine amorphe Zwischenstufe verläuft (77). Auch für das Cr-Te-System mit 80at% Te wurden keine Hinweise auf die Bildung einer amorphen Zwischenphase gefunden (101).

Die Ergebnisse der Untersuchungen an der hier vorgestellten Cr-Se-Multischicht deuten darauf hin, daß die Probe mit einer Doppelschichtdicke von 13,6 Å unterhalb der kritischen Schichtdicke liegt und demnach die Reaktion über eine amorphe Zwischenphase läuft. Für eine eindeutige Interpretation der Reaktion fehlen analoge Untersuchungen an einer Cr-Se-Multischicht mit einer Doppelschichtdicke über dem kritischen Wert.

9 Zusammenfassung

Um dem ehrgeizigen Ziel, anorganische Festkörper gezielt präparieren zu können, näher zu kommen, ist es unumgänglich, mehr Gewicht auf die Charakterisierung von Edukten und die Reaktionsaufklärung zu legen. In der klassischen Festkörper-Chemie sind Präparationserfolge zu einem großen Teil vom Zufall abhängig. In dieser Arbeit wurde sehr viel Wert auf die Charakterisierung der eingesetzten Edukte gelegt. Zudem wurden Untersuchungen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchgeführt. Dabei wurden die Systeme Ti-Se, Cr-Te und Cr-Se untersucht. Die Darstellung der Ziel-Produkte begann für alle Systeme mit der Präparation der Edukte. Die Edukte wurden in einer UHV-Bedampfungsanlage auf einen Inertträger in Form von alternierenden Element-Filmen aufgebracht. Einige Proben wurden auch durch Co-Deposition der Elemente dargestellt. Als Substrat wurde 100-Silizium oder Glas verwendet.

Es konnte demonstriert werden, daß die Röntgenreflektometrie eine besonders gut geeignete Methode zur Charakterisierung von schichtförmig aufgebauten Edukten ist. Sie stellt ein Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung der Dichte, Dicke und Rauhigkeit von dünnen Schichten und Mehrfachschichtsystemen dar. So konnten die Reflektometrie-Kurven einer Ti-Einzelschicht und einer Ti-Se-Doppelschicht mit guten Ergebnissen angepaßt werden. Die Aufdampfrate von Titan auf Silizium bei einem Fluß von 400 nA wurde zu 0,54 Å/min bestimmt. Für Selen konnte für die Aufdampfung auf Titan und einer Knudsenzelltemperatur von 513 K die Rate zu 3 Å/min bestimmt werden. Eine mit 25 Ti/Se-Doppelschichten deutlich komplexere Probe konnte ebenfalls mit guten Ergebnissen reflektometrisch untersucht werden. Die Dicke der Ti-Se-Wiederholeinheit betrug 32 Å. Die Kombination dieses Ergebnisses mit dem der EDX-Analyse (28 at% Ti) führte zu Ti- und Se-Einzelschichtdicken von 5,7 bzw. 26,3 Å. Röntgenbeugungs-Untersuchungen ergaben, daß sich bei dieser Probe bereits während der Deposition 00l-texturiertes $TiSe_2$ gebildet hatte. Dieses Phänomen wurde auch bei allen hier untersuchten Ti-Se-Co-Depositions-Proben mit Titangehalten zwischen 22 und 25 at% beobachtet. Die Qualität der Kristalle von $TiSe_2$ konnte dabei durch Temperungen der Probe verbessert werden. In einigen Temperversuchen wurde

die Zersetzung des Produkts bei 523 bzw. 573 K beobachtet. Ein anderer Temperversuch führte zu $TiSe_2$-Kristallen, die auch noch bei 673 K stabil waren. Im Diffraktogramm dieser Probe konnten intensive Reflexe mit Halbhöhenbreiten von etwa 0,3° 2θ beobachtet werden, was auf eine recht gute Kristallqualität hindeutet.

Die Untersuchungen an Cr-Te-Multifilmen beinhaltet eine besonders detaillierte Analyse einer Probe mit 6 Cr/Te-Doppelschichten. Neben einer EDX-Analyse und AFM- und Reflektometrie-Untersuchungen wurden von der Probe ein cross-section TEM-Bild angefertigt. Die Auswertung der TEM-Aufnahme ergab Cr/Te-Doppelschichtdicken zwischen 153 und 163 Å. Zusammen mit den Ergebnissen der oben genannten Methoden konnte eine Simulation konstruiert werden, die die gemessene Reflektometrie-Kurve gut wiedergibt. Die Auswertung der Reflektometrie-Kurve ohne die Verwendung der TEM-Ergebnisse führt zu leicht erhöhten Schichtdicken. Dabei sind die Einzelschichtdicken bis maximal 6 Å dicker und die Gesamtdicke beträgt statt 948 Å (Auswertung mit TEM-Ergebnissen) 978 Å.

Temperaturaufgelöste in-situ Beugungsuntersuchungen wurden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen durchgeführt. Untersucht wurde einerseits eine Cr-Te-Multischicht mit 326 Cr/Te-Doppelschichten und 88 at% Te und andererseits eine Cr-Te-Co-Depositions-Probe mit 77 at% Te. Für die Multischicht-Probe konnten die Doppelschichtdicken auf 11,4-14,6 Å abgeschätzt werden. Die Gesamtdicke der Probe errechnet sich daraus zu 3700-4800 Å. Die Probe erwies sich im as-deposited-Zustand als röntgenamorph. Während der in-situ Röntgenuntersuchungen traten zwischen 353 und 473 K kristallines Tellur, zwischen 413 und 523 K kristallines $CrTe_3$ und zwischen 493 und 703 K kristallines Cr_2Te_3 auf. Tellur kristallisiert an den Grenzflächen der Einzelschichten. Zu Beginn der Kristallisation von $CrTe_3$ ist keine Schichtstruktur mehr vorhanden. Die Schichtverbindung $CrTe_3$ und die Pseudo-Schichtverbindung Cr_2Te_3 kristallisieren hochorientiert auf dem Silizium-Substrat. In den Diffraktogrammen sind für $CrTe_3$ und Cr_2Te_3 ausschließlich die h00- bzw. 00l-Reflexe zu beobachten. Die Schichten wachsen demnach parallel zur Substratoberfläche. Die maximale mittlere Kristallitgröße von Cr_2Te_3 ist mit 180 Å signifikant kleiner als diejenige von $CrTe_3$ mit 280 Å. Wegen seiner geringeren Nukleationsenergie wird im Laufe der Temperung $CrTe_3$ vor Cr_2Te_3 gebildet. Die höhere thermodynamische Stabilität der Cr_2Te_3-Verbindung bedingt den bei der Erhöhung der Temperatur zu beobachtenden Abbau von $CrTe_3$ zu Cr_2Te_3. Oberhalb von 543 K zerfällt Cr_2Te_3 in die Elemente, wobei Te

von der Probe abdampft. Die Ergebnisse der Untersuchungen an der $Cr(Te/Cr)_{326}$-Multischicht ergänzen und bestätigen die Arbeiten von (99), die im Rahmen einer Doktorarbeit im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität durchgeführt wurden.

Die temperaturaufgelösten in-situ Beugungsuntersuchungen an einer Cr-Te-Co-Depositions-Probe mit 77 at% Te führte zu folgenden Ergebnissen: Chrom und Tellur werden bei einer Co-Deposition auf Glas röntgenamorph abgeschieden. Ab 403 K wurde die Bildung von kristallinem Tellur und kristallinem $CrTe_3$ beobachtet. Die Co-Depositions-Probe reagiert damit bei einer nur unwesentlich niedrigeren Temperatur zu $CrTe_3$ als die $Cr(Te/Cr)_{326}$-Multischicht, bei der ab 413 K kristallines $CrTe_3$ beobachtet wird. Bei 423 K war die Bildung von $CrTe_3$ abgeschlossen. Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der $CrTe_3$-Kristalle beträgt bei 403 K 2 counts $°2\theta\ min^{-1}$, bei 413 K 4 counts $°2\theta\ min^{-1}$und bei 423 K 8 counts $°2\theta\ min^{-1}$. Damit verdoppelt sich die Wachstumsgeschwindigkeit zwischen 403 und 423 K jeweils bei einer Temperaturerhöhung um 10 K. Gleichzeitig wachsen die Kristalle von 237 auf 379 Å um 142 Å. $CrTe_3$ konnte in diesem Fall nicht phasenrein dargestellt werden, sondern war mit elementarem Tellur verunreinigt. Außerdem löste sich ca. 50 % des Films vom Glas-Substrat ab. Die hier vorgestellten Untersuchungen am Cr-Te-System führen zu dem Ergebnis, daß kein Epitaxieeffekt durch das Substrat hervorgerufen wird. $CrTe_3$ wächst immer texturiert auf, egal ob als Substrat 100-Silizium oder Glas verwendet wird.

Im Cr-Se-System wurden erste Untersuchungen an Dünnfilm-Proben durchgeführt. Die untersuchte Cr-Se-Multischicht weist eine Cr/Se-Doppelschichtdicke von 13,6 Å und eine Gesamtschichtdicke von 4430 Å auf. Die EDX-Analyse ergab einen Selenanteil von 79(3) at%. Der Selenanteil sinkt nach der Temperung bei 573 K auf 71(3) und nach 663 K auf 65(3) at%. Abgesehen von einigen kleinen Löchern, die im SEM-Bild zu erkennen sind, bleibt die makroskopische Struktur des Films bis 663 K erhalten. Die Schichtstruktur weicht mit zunehmender Temperatur durch die Interdiffusion der Elemente mehr und mehr auf. Oberhalb von 483 K kann reflektometrisch keine Schichtstruktur nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum Cr-Te-System wird hier keine Kristallisation des Chalkogens beobachtet. Ab 573 K treten schwache Reflexe auf, die vermutlich einem Chromselenid zugeordnet werden können, wobei nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, um welches Selenid es sich handelt. Selbst eine

Temperaturerhöhung auf 663 K bringt keine deutliche Verbesserung der Kristallinität des Produktes, so daß das Diffraktogramm nur sehr schwache und breite Reflexe aufweist. Das Diffraktogramm eines vergleichbaren Cr-Te-Multifilms weist bereits ab 423 K scharfe Reflexe von $CrTe_3$ auf (Kapitel 7.2.1). Der Grund für die deutlich unterschiedlichen Reaktionstemperaturen in den beiden Systemen ist vermutlich in verschiedenen Reaktionsmechanismen zu finden.

10 Ausblick

Die vorangegangenen Ergebnisse haben das enorme Potential der Dünnfilm-Synthese vor allen Dingen im Bezug auf die Charakterisierung der Edukte und die Aufklärung von Reaktionsmechanismen bewiesen. Für alle untersuchten Systeme gilt allgemein, daß weitere Untersuchungen für eine umfassende Charakterisierung der jeweiligen Edukte und deren Reaktivität notwendig sind.

Im Ti-Se-System ist nach wie vor die Frage nach einem geeigneten Temperprogramm zur Darstellung von $TiSe_2$ aus Co-Depositions Proben zu klären. Insbesondere zeitabhängige Temperversuche sollten an derartigen Proben durchgeführt werden. Die Untersuchung der Präparation von $TiSe_2$ aus Ti-Se-Multischichten ist von besonders hohem Interesse, da zu erwarten ist, daß die Kristallitgröße mit der Dicke der Eduktschichten zu beeinflussen ist. Der nächste Schritt ist dann die Untersuchung der Interkalationseigenschaften in Abhängigkeit von der Größe der Kristalle.

Für weitere Untersuchungen im Cr-Te-System bleiben ebenfalls viele Fragen offen. So stehen temperaturaufgelöste in-situ Untersuchungen in chromreicheren Zusammensetzungbereichen wie z.B. 50-62 at% Te zur Untersuchung der Bildung von Cr_{1-x}, Cr_3Te_4, Cr_2Te_3 und Cr_5Te_8 noch aus. Der Einfluß der Cr/Te-Doppelschichtdicken auf den Reaktionsverlauf ist ebenfalls noch nicht untersucht worden. Begleitende thermoanalytische Untersuchungen mittels dynamischer Differenz-Kalorimetrie zur quantitativen Erfassung der mit den Reaktionen auftretenden Wärmetönungen sind wünschenswert. Die elektrische und magnetische Charakterisierung sowohl der as-deposited als auch der kristallisierten Filme sind weitere wichtige Ziele zukünftiger Arbeiten.

Die für das Cr-Te-System angestrebten Untersuchungen gelten in analoger Weise für das Cr-Se-System. Des weiteren machen in diesem System Untersuchungen zur kritischen Schichtdicke Sinn. Eine umfassende Kenntnis der Reaktivität der binären Systeme ist Voraussetzung für erfolgreiche Arbeiten an den entsprechenden ternären Systemen. Die Dünnfilm-Synthese ermöglicht eine sequentielle Abscheidung von z.B. Cr-Te- und Cr-Se-Schichten, deren Temperung zu einem kristallinem Produkt bestehend aus einem Chromtellurid und –selenid führen soll. Die alternierende

Anordnung von ferromagnetischem Cr_2Te_3 und antiferromagnetischem Cr_2Se_3 auf Abständen, die im Nanometer-Bereich liegen, sind z.B. von besonderem Reiz für magnetische Untersuchungen.

Die Dünnfilm-Synthese läßt sich auf nahezu alle Systeme ausweiten. Die Ergebnisse, welche mit Hilfe dieser relativ jungen Präparationsmethode in Kombination mit modernen Analyse-Methoden erhalten werden können, dürfen mit Spannung erwartet werden.

11 Literatur

(1) J. A. Wilson und A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **1969**, 18, 193.

(2) A. D. Yoffe, *Festkörperprobleme*, **1973**, 13, 1.

(3) *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*, R. M. A. Lieth (Hrsg.), Vol. 1: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, E. Mooser (Hrsg.), Reidel, Dordrecht, Niederlande, 1977.

(4) *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*, F. Lévy (Hrsg.), Vol. 2: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, E. Mooser (Hrsg.), Reidel, Dordrecht, Niederlande, 1976.

(5) B. E. Brown, D. J. Beerntsen, *Acta Cryst.*, **1965**, 18, 31.

(6) L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.*, **1947**, 32, 64.

(7)
a) 1*T*-$NbSe_2$: F. Kadijk, F. Jellinek, *J. Less Comm. Metals.*, **1971**, 23, 437.
b) 1*T*-$NbTe_2$: C. Manolikas, S. Amelinckx, *Physica*, **1980**, B99,31.
c) 1*T*-TiS_2: R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, A. H. Thompson, *Mat. Res. Bull.*, **1975**, 10, 1379.
d) 1*T*-$TiSe_2$: I. Oftedal, *Z. Physikal. Chem.*, **1928**, 134, 301.
e) 1*T*-$TiSe_2$: P. Ehrlich, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1949**, 260, 19.
f) 1*T*-$TiSe_2$: F. Grønvold, F. J. Langmyhr, *Acta. Chem. Scand.*, **1961**, 15, No. 10, 1949.
g) 1*T*-$TiSe_2$: C. Riekel, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 17, 389.
h) 1*T*-$TiTe_2$: C. Riekel, M. Thomas, R. Schöllhorn, *Phys. Status Solidi A*, **1978**, 50, 231.
i) 1*T*-ZrS_2, 1*T*-$ZrSe_2$: C. R. Whitehouse, H. P. B. Rimmington, A. A. Balchin, *Phys. Status Solidi A*, **1973**, 18, 623.
j) 1*T*-$ZrTe_2$: H. Hahn, P. Ness, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1959**, 302, 136.
k) 1*T*-HfS_2, 1*T*-$HfSe_2$, 1*T*-$HfTe_2$: G. Lucovsky, R. M. White, J. A. Benda, J. F. Revelli, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1973**, 7, 3859.
l) 1*T*-VSe_2: M. Bayard, M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 19, 325.

(8)
a) 2*H*-TaS_2: F. Jellinek, *J. Less Comm. Metals*, **1962**, 4, 9.
b) 2*H*-$TaSe_2$: L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, 24, 257.
c) 2*H*-NbS_2: F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, *Nature*, **1960**, 185, 376.
d) 2*H*-$NbSe_2$: J. P. Bardet, *Nature*, **1990**, 346, 799.

(9)
a) 2*H*-MoS_2: C. Manolikas, S. Amelinckx, *Physica*, **1980**, B99, 31.
b) 2*H*-$MoSe_2$: P. B. James, M. T. Lavik, *Acta Cryst.*, **1963**, 16, 1183.

c) 2*H*-WS_2: L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, 24, 257.
d) 2*H*-WSe_2: L. H. Brixner, G. Teufer, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, No. 5, 992.

(10)
a) 3*R*-TaS_2: F. Jellinek, *J. Less Comm. Metals*, **1962**, 4, 9.
b) 3*R*-$TaSe_2$: E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, **1967**, 21, 513.
c) 3*R*-NbS_2: B. Morosin, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1974**, 30, 551.
d) 3*R*-$NbSe_2$: B.E. Brown, D. J. Beerntsen, *Acta Cryst.*, **1965**, 18, 31.
e) 3*R*-MoS_2: F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, *Nature*, **1960**, 185, 376.
f) 3*R*-$MoSe_2$: L. C. Towle, V. Oberbeck, B. E. Brown, R. E. Stajdohar, *Science*, **1966**, 154, 895.
g) 3*R*-WS_2: J. W. Schutte, J. L. deBoer, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 70, 207.

(11) *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Aufl., Bd. 3, J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1990, S. 2005.

(12) A. Lerf, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 5: Organics, Polymers, and Biological Materials, H. S. Nalwa (Hrsg.), Academic Press, 2000.

(13) R. Schöllhorn in: *Progress in Intercalation Research*, Vol. 17: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn (Hrsg.), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Niederlande, 1994, S.3.

(14) I*ntercalated Layered Materials*, Vol. 6: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures, F. A. Lévy (Hrsg.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, Niederlande, 1979.

(15) D. Babot, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.*, **1973**, 8, 166.

(16) J. H. Zhang, T. L. T. Birdwhistell, C. J. O'Connor, *Solid State Commun.*, **1990**, 74, 443.

(17) K. Van Con, J. Suchet, *C. R. Acad. Sci.*, **1963**, 256, 2823.

(18) D. Babot, M. Wintenberger, B. Lambert-Andron, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.*, **1973**, 8, 175.

(19) S. Ohta, S. Kurosawa, S. Anzai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1981**, 51, 1386.

(20) S. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1985**, 54, 1076.

(21) M. Yuzuri, M. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1987**, 70, 221.

(22) T. Hashimoto, M. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1969**, 27, 1121.

(23) F. K. Lotgering, E. W. Gorter, *J. Phys. Chem. Solids*, **1957**, 3, 238.

(24) K. Ozawa, T. X. Yoshimi, M. Irie, S. Yanagisawa, *Phys. Status Solidi A*, **1972**, 11, 581.

(25) J. M. Leger, J. P. Bastide, *Phys. Status Solidi A*, **1975**, 29, 107.

(26) K. Sato, Y. Aman, M. Hirai, M. Fujisawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1990**, 59, 435.

(27) K. Sato, Y. Aman, H. Hongu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1992**, 104-107, 1947.

(28) F. Gronvold, E. F. Westrum Jr., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1964**, 328, 272.

(29) F. Gronvold, *J. Chem. Thermodyn.*, **1973**, 5, 545.

(30) H. Ipser, K. O. Klepp, K. L. Komarek, *Mnh. Chemie*, **1980**, 111, 761.

(31) M. Yuzuri, T. Kanomata, T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1987**, 70, 223.

(32) K. Hatekayama, T. Kaneko, H. Yoshida, S. Ohta, S. Anzai, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1990**, 90-91, 175.

(33) Y. Adachi, M. Yuzuri, T. Kaneko, S. Abe, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1992**, 104-107, 887.

(34) V. A. Gordienko, V. V. Zubenko, V. I. Nikolaev, *Sov. Phys. JETP*, **1970**, 30, 864.

(35) J. Dijkstra, H. H. Weitering, C. F. van Bruggen, C. Haas, R. A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1989**, 1, 9141.

(36) S. Ohta, Y. Adachi, T. Kaneko, M. Yuzuri, H. Yoshida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1994**, 63, 2225.

(37) S. Ohta, T. Kanomata, T. Kaneko, H. Yoshida, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1993**, 5, 2759.

(38) H. Ido, K. Shirakawa, T. Suzuki, T. Kaneko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1969**, 26, 663.

(39) H. Nagasaki, I. Wakabayashi, S. Minomura, *J. Phys. Chem. Solids*, **1969**, 30, 2405.

(40) M. Chevreton, M. Murat, E. F. Bertaut, *Coll. CNRS No. 157, Orsay, 1965*, CNRS, Paris, 1967, S. 47.

(41) A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.*, **1970**, 24, 3495.

(42) A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 1335.

(43) M. Chevreton, E. F. Bertaut, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.*, **1963**, 16, 431.

(44) W. Bensch, O. Helmer, C. Näther, *Mat. Res. Bull.*, **1997**, 32, 305.

(45) K. O. Klepp, H. Ipser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 911.

(46) H. Ipser, K. L. Komarek, K. O. Klepp, *J. Less-Common Met*., **1983**, 92, 265.

(47) E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 98, 59.

(48) S. Kraschinski, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, *Diplomarbeit*, **1998**.

(49) H. Haraldsen, A. Neuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1937**, 234, 353.

(50) T. Hamasaki, T. Hashimoto, Y. Yamaguchi, H. Watanabe, *Solid State Commun.*, **1975**, 16, 895.

(51) L. M. Doronina, V. S. Filatkina, S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.*, **1967**, 3, 1482.

(52) M. Chevreton, M.Murat, C.Eyraud, E.F.Bertaut, *J. Physique*, **1963**, 24, 443.

(53) M. Chevreton, F. Bertaut, *Compt. Rend*., **1961**, 253, 145.

(54) F. H. Wehmeier, E. T. Keve, C. Abrahams, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2125.

(55) A. Maurer, G. Collin, *J. Solid State Chem.*, **1980**, 34, 23.

(56) T. Ohtani, R. Fujimoto, H. Yoshinaga, M. Nakahira, *J. Solid State Chem*., **1983**, 48, 161.

(57) M. Wintenberger, G. André, J. Hammann, *J. Magn. Magn. Mater*., **1995**, 147, 167.

(58) M. Chevreton, B. Dumont, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1968**, 267,884.

(59) Y. Adachi, M. Ohashi, T. Kaneko, M. Yuzuri, Y. Yamaguchi, S. Funahashi, Y. Morii, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1994**, 63, 1548.

(60) A. W. Sleight, T. A. Bither, *Inorg. Chem*., **1969**, 8, 566.

(61) C. F. van Bruggen, R. J. Haange, G. A. Wiegers, D. K. G. de Boer, *Physika B*, **1980**, 99, 166.

(62) S. J. Hibble, R. I. Walton, D. M. Pickup, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., **1996**, 2245.

(63) V. A. Ivanova, D. SH. Abdinov, G. M. Aliev, *Phys. Status Solidi*, **1967**, 24, 145.

(64) S. Ohta, Y. Narui, M. Ohwatari, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1996**, 65, 3084.

(65) J. Dijkstra, C. F. van Bruggen, C. Haas, R. A. de Groot, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1989**, 1, 9163.

(66) M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1973**, 35, 1252.

(67) L. Fister, T. Novet, C. A. Grant, D. C. Johnson, *Controlling Solid State Reactions via Rational Design of Superlattice Reactants*, Vol 2: Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids, JAI Press Inc., 1994.

(68) T. Novet, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3398.

(69) R. B. Schwarz, W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 51, 415.

(70) E. J. Cotts, W. J. Meng, W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, 2295.

(71) B. M. Clemens, R. Sinclair, *MRS Bulletin*, **1990**, 19.

(72) *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Aufl., Bd. 1, J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1989, S. 174.

(73) T. Novet, J. M. McConnell, D. C. Johnson, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 473.

(74) G. S. Elliott, A. D. Gromko, F. V. Veegaete, C- D. Johnson, D. C. Johnson, *Phys. Rev. B*, **1998**, Vol. 58, 13, 8805.

(75) L. Fister, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4639.

(76) M. Fukuto, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9136.

(77) M. D. Hornbostel, M. Fukuto, D. C. Johnson, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 117, 290.

(78) M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science*, **1995**, 270, 1181.

(79) M. Noh, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9117.

(80) M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, No. 7, 596.

(81) M. Noh, D. C. Johnson, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, No. 22, 2805.

(82) T. A. Hughes, S. D. Kevan, D. E. Cox, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8910.

(83) M. Overbay, T. Novet, D. C. Johnson, *J. Solid State Chem.*, **1996**, 123, 337.

(84) S. Moss, M. Noh, K. H. Jeong, D. H. Kim, D. C. Johnson, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1853.

(85) M. D. Hornbostel, E. J. Hyer, J. Thiel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2665.

(86) M. Noh, D. C. Johnson, G.S. Elliott, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2894.

(87) R. F. Frindt, *Phys. Ref. Lett.*, **1972**, 28, 229.

(88) K. Lukoschus, S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Rev. Sci. Instrum.*, **2001**, 72, 4297.

(89) A. H. Compton, *Philos. Mag.*, **1923**, 45, 1121.

(90) H. Kiessig, *Ann. Phys.*, **1931**, 10, 769.

(91) L. G. Parrat, *Phys. Rev.*, **1954**, 95, 359.

(92) L. Nevot, P. Croce, *Rev. Phys. App.*, **1980**, 15, 761.

(93) B. Vidal, P. Vincent, *Appl. Optics*, **1984**, 23, 1794.

(94) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, 2297.

(95) Bruker Analytical X-Ray Systems Inc., Diffrac^{plus} REFSIM Version 1.2 USER'S MANUAL, Karlsruhe, 1998.

(96) R. Howland, L. Benatar, *A Practical Guide To Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale/CA, 1996.

(97) R. J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. A. Gewirth, R. Guckenberger, W. M. Heckl, B. Parkinson, *Procedures in Scanning Probe Microscopies*, John Wiley & Sons Ltd, England, 1998.

(98) Y. Miyahara, H. Bando, H. Ozaki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1995**, 7, 2553.

(99) S. Kraschinski, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, *Dissertation*, **2001**.

(100) *Powder Diffraction File Database Set 1-45*, International Centre for Diffraction Data, 1995, Nr.: [27-1402].

(101) S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, S*olid State Sci.*, submitted.

A1 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe T2

A1.1 Reflektometrie

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,01
Bereich 1	
Meßbereich:	0-0,6° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	in
Bereich 2	
Meßbereich:	0,6-2,3° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	out
Bereich 3	
Meßbereich:	2,3-4,0° 2θ
Zeit pro Schritt:	50 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 0,2 mm; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller:	1

A1.2 Verfeinerungs-Algorithmus

Alle verfeinerbaren Parameter mit Ausnahme der SiO_2-Schichtdicke wurden gleichzeitig zur Verfeinerung freigegeben. Das Parameterfenster wurde mit je 2% für die Dicke, Dichte und Rauhigkeit definiert. Für den „control parameter“ und die „failures per step“ wurde der Wert 5 bzw. 10 eingesetzt. Nach etwa 1000 Iterationen wurde die Verfeinerung abgebrochen, da keine weiteren Verbesserungen der Simulations-Kurve erzielt wurden.

A2 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe TS1

A2.1 Reflektometrie

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,01
Bereich 1	
Meßbereich:	0-0,6° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	in
Bereich 2	
Meßbereich:	0,6-2,3° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 0,2 mm; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller:	1

A2.2 Verfeinerungs-Algorithmus

Alle verfeinerbaren Parameter mit Ausnahme der SiO_2- und Ti-Schichtdicken wurden gleichzeitig zur Verfeinerung freigegeben. Das Parameterfenster wurde mit je 2% für die Dicke, Dichte und Rauhigkeit definiert. Für den „control parameter“ und die „failures per step“ wurden 5 bzw. 10 eingesetzt. Nach etwa 1000 Iterationen wurde die Verfeinerung abgebrochen, da keine weiteren Verbesserungen der Simulation-Kurve erzielt wurden.

A3 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe TS3

A3.1 Reflektometrie

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,01
Bereich 1	
Meßbereich:	0-0,6° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	in
Bereich 2	
Meßbereich:	0,6-2,3° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	out
Bereich 3	
Meßbereich:	2,3-4,0° 2θ
Zeit pro Schritt:	50 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 0,2 mm; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller:	1

A3.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen am D8-Advance

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,01
Meßbereich:	2-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	10 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 0,2 mm; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller:	1

A4 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe CTS4

A4.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen am D8-Advance

as-deposited:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	3-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	20 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: -; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller:	1

nach der Temperung bei 423 K:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	3-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	35 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: -; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller:	1

nach den Temperungen bei 473 und 523 K:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	3-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	20 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: Ni-Filter; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller:	1

A5 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe CTS5

A5.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen am D8-Advance

as-deposited:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	3-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	20 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: Ni-Filter; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller:	1

nach der Temperung bei 373 K 473 K:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	3-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	35 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: Ni-Filter; Filter: 2x3 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller:	1

nach der Temperung bei 523, 573, 623 und 673 K:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	3-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	20 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: Ni-Filter; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller:	1

A6 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe CTS6

A6.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen am D8-Advance

as-deposited und nach der Temperung bei 473 K:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	10-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	20 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: Ni-Filter; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller:	1

nach der Temperung bei 523 und 573 K:

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,04
Meßbereich:	3-65° 2θ
Zeit pro Schritt:	20 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: Ni-Filter; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller:	1

A7 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe CT13

A7.1 Reflektometrie

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,01
Bereich 1	
Meßbereich:	0-0,8° 2θ
Zeit pro Schritt:	1 s
Cu-Absorber:	in
Bereich 2	
Meßbereich:	0,8-1,7° 2θ
Zeit pro Schritt:	1 s
Cu-Absorber:	out
Bereich 3	
Meßbereich:	1,7-2,3° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	out
Bereich 4	
Meßbereich:	2,3-4,0° 2θ
Zeit pro Schritt:	50 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 1,0 mm; Streustrahlblende: 2x10 mm; Filter: -; Detektorblende: 0,1 mm
Soller:	1

A8 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe CT47

A8.1 Reflektometrie

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,01
Bereich 1	
Meßbereich:	0-0,95° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	in
Bereich 2	
Meßbereich:	0,95-2,3° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	out
Bereich 3	
Meßbereich:	2,3-8,0° 2θ
Zeit pro Schritt:	50 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 0,2 mm; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller:	0

A8.2 Röntgenbeugungsuntersuchungen am D8-Advance mit HTK

Die Untersuchung der Probe CT47 mußte auf Grund eines Ausfalls des HTK-Controllers in zwei Abschnitten durchgeführt werden: 1.: 323-363 K; 2.: 373-773 K. Die Temperatur wurde mit einer Heizrate von 0,05 K/min schrittweise um 10 K erhöht und jeweils etwa 6 h gehalten. In dieser Zeit wurden vier Diffraktogramme aufgenommen (s. folgende Tabelle).

Messung	2θ-Bereich	Schrittweite/ °2θ	Zeit/Schritt/ s	Meßzeit
a1	5-90	0,06	7,8	3 h 4 min
a2	5-90	0,06	7,8	3 h 4 min
b1	10-14,98	0,06	2	2 min 46 s
b2	22-35,98	0,06	2	7 min 46 s

Leistung: 40 kV x 40 mA
Scantyp: locked coupled
Scanmode: continuous
Blenden: Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 1,0 mm; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller: 1

A9 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe GlasCrTe3

A9.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen am D8-Advance mit HTK

An der Probe GlasCrTe3 wurden im Temperaturbereich 303-433 K Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einer Heizrate von 0,05 K/min in 10 K-Schritten erhöht. Bei jeder Temperatur wurden insgesamt 8 Messungen durchgeführt (s. folgende Tabelle).

Messung	2θ-Bereich	Schrittweite/ °2θ	Zeit/Schritt/ s	Meßzeit
a1	5-36,02	0,06	5	43 min
a2	5-36,02	0,06	5	43 min
a3	5-36,02	0,06	5	43 min
a4	5-36,02	0,06	5	43 min
a5	5-36,02	0,06	5	43 min
a6	5-36,02	0,06	5	43 min
a7	5-36,02	0,06	5	43 min
b1	5-60,02	0,06	5	1h 16 min

Leistung: 40 kV x 40 mA
Scantyp: locked coupled
Scanmode: continuous
Blenden: Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 1,0 mm; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller: 1

A10 Meßparameter verschiedener Messungen an der Probe CrSe2

A10.1 Reflektometrie

Leistung:	40 kV x 40 mA
Scantyp:	locked coupled
Scanmode:	continuous
Schrittweite:	0,01
Bereich 1	
Meßbereich:	0-0,8° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	in
Bereich 2	
Meßbereich:	0,8-2,3° 2θ
Zeit pro Schritt:	5 s
Cu-Absorber:	out
Bereich 3	
Meßbereich:	2,3-10,0° 2θ
Zeit pro Schritt:	50 s
Cu-Absorber:	out
Blenden:	Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 0,2 mm; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller:	1

A10.2 Röntgenbeugungsuntersuchungen am D8-Advance mit HTK

Die Untersuchung der Probe CrSe2 wurde in zwei Abschnitten durchgeführt: 1.: 303-573 K; 2.: 573-663 K. Die Temperatur wurde mit einer Heizrate von 0,05 K/min in 10 K-Schritten erhöht und jeweils etwa 6 h gehalten. Bei jeder einzelnen Temperatur wurden je fünf Messungen durchgeführt (s. folgende Tabelle).

Messung	2θ-Bereich	Schrittweite/°2θ	Zeit/Schritt/s	Meßzeit
a1	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
a2	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
a3	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
a4	1-50,02	0,06	5	1 h 8 min
b1	1-70,00	0,06	5	1 h 36 min

Leistung: 40 kV x 40 mA
Scantyp: locked coupled
Scanmode: continuous
Blenden: Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 1,0 mm; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,6 mm
Soller: 1

<u>nach der Temperung:</u>
Leistung: 40 kV x 40 mA
Scantyp: locked coupled
Scanmode: continuous
Schrittweite: 0,02
Meßbereiche: 12-35° 2θ; 68,5-69,5° 2θ
Zeit pro Schritt: 10 s
Cu-Absorber: out
Blenden: Aperturblende: 0,6 mm; Streustrahlblende: 1.0; Filter: 2x6 mm; Detektorblende: 0,2 mm
Soller: 1

B1 Berechnung der Kristallitgrößen

Die Kristallitgröße L der Produkte wurde aus den Reflexbreiten (FWHM=Full Width of Half Maximum) unter Anwendung der Scherrer-Gleichung, $L = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, berechnet. Die Reflexbreiten β (in Bogenmaß) wurden nicht mit einer Gerätefunktion korrigiert. Die Wellenlänge der verwendeten Strahlung λ betrug 1,542 Å und für den Formfaktor K wurde der Wert 0,9 eingesetzt.