

Tynnfilmepitaksi ved pulset laserdeponering av SrRuO₃

En vekstparameterstudie

Jon Olav Grepstad

Master i elektronikk
Oppgaven levert: Juni 2007
Hovedveileder: Thomas Tybell, IET

Oppgavetekst

Pulset laserdeponering er en teknikk som muliggjør vekst av komplekse oksider av meget høy kvalitet, samt in situ kontroll av vekstprosessen med sub monolag presisjon. Oppgaven er å undersøke hvordan parameterrommet til vekst av epitaksielle tynnfiler av SrRuO₃ på substrat påvirker vekstmodus og filmkvalitet. Dette er spesielt viktig med tanke på at SrRuO₃ er et modellsystem for andre komplekse oksider. Det skal spesielt legges vekt på hvordan temperatur, trykk og vekstrate påvirker filmkvalitet, samt betingelser for 2-dimensjonal vekst. Både in situ og ex situ analyseteknikker skal benyttes for å vurdere filmkvalitet og vekstmodus.

Oppgaven gitt: 25. januar 2007

Hovedveileder: Thomas Tybell, IET

Fakultet for Informasjonsteknologi, Matematikk og Elektronikk
Institutt for elektronikk og telekommunikasjon

DIPLOMARBEID

FOR

JON OLAV GREPSTAD

Oppgavetittel: Tynnfilmepitaksi ved pulset laserdeponering av SrRuO_3 : En vekstparameterstudie

Dette arbeidet er utført ved Institutt for Elektronikk og Telekommunikasjon under veiledning av Prof. Thomas Tybell og Post Doc. Ryota Takahashi

Sammendrag

Tynnfilmepitaksi ved pulset laserdeponering av SrRuO_3 på TiO_2 -terminert (001)-orientert SrTiO_3 -substrat, er i dette arbeidet undersøkt over et stort spekter av deponeringssystemets vekstparametere. Veksten er overvåket ved in situ målinger med elektronstrålediffraksjon (RHEED).

Det er vist at tilnærmet perfekt epitaksi er mulig i flere begrensede områder i parameterrommet, der reproduserbarhet hovedsakelig er begrenset av parameterne trykk og temperatur. Resultatene antyder at dette har sammenheng med at kravet til nøyaktig reprodusering av ablasjonsforhold vil variere avhengig av hvor, i spekteret av trykk og temperatur, veksten foregår.

Arbeidet omfatter også en undersøkelse av instrumentering. Optimalisering av temperaturmålinger med pyrometer, limeprosedyre og innstilling av laserenergitetthet på target er gjort. Resultater fra denne undersøkelsen viser at deponeringstemperaturen er reproduserbar med ± 13 °C og at laserenergitettheten på target er usikker. En rekke tiltak som kan minimere usikkerheten i laserenergitettheten er gjennomgått.

Forord

Denne rapporten er et resultat av et arbeid ved Institutt for Elektronikk og Telekommunikasjon ved NTNU gjennom våren 2007. Arbeidet er blitt utført under veiledning av Prof. Thomas Tybell og Post Doc. Ryota Takahashi. Jeg vil her benytte anledningen til å takk begge to for god veiledning og et godt samarbeid.

Jon Olav Grepstad
Trondheim, juni 2006

Innholdsfortegnelse

1	Innledning	1
2	Teori.....	2
2.1	Bulk - SrRuO_3	2
2.2	SrTiO_3 - substrat.....	5
2.3	Vekst av SrRuO_3 på (001)-orientert SrTiO_3 -substrat	6
2.4	Vekstmoder	8
2.4.1	Vekst i termodynamisk likevekt.....	8
2.4.2	Vekst i ikke-termodynamisk likevekt.....	8
2.4.3	Fire hovedtyper vekstmoder	9
2.5	Pulset laserdeponering	11
2.5.1	Virkemåte	11
2.5.2	Kontrollerbare parametere og deres innvirkning	11
2.6	Analysemetoder	13
2.6.1	Det resiproke rom	13
2.6.2	Røntgenstrålediffraksjon.....	14
2.6.3	Reflection High Energy Electron Diffraction	15
2.6.4	Atomærkraftmikroskopi.....	22
3	Eksperiment.....	23
3.1	Deponeringsverktøy med påmontert RHEED	23
3.1.1	Substrat - target avstand og trykk	23
3.1.2	Temperatur	25
3.1.3	Laserfrekvens og laserenergitetthet på target.....	26
3.2	Prosedyre.....	29
3.2.1	Forberedende prosedyre	29
3.2.2	Vekstprosedyre	29
3.3	Analysemetoder	30
3.3.1	XRD	30
3.3.2	RHEED.....	32
3.3.3	AFM.....	38
3.3.4	Resistansmålinger	38
3.4	Target og substratmaterial	39

3.5	Vekstperioder	40
3.6	Vekstparametere.....	41
3.7	Veksthistorikk.....	43
3.8	Analysemetoder	44
4	Instrumentering - Resultat og diskusjon	47
4.1	Temperatur	47
4.1.1	Stabil temperatur på holderen under deponering.....	48
4.1.2	Økning i temperaturen på substratet under deponering	49
4.1.3	Usikkerhet i Set Point - temperatur	51
4.1.4	Reproduserbar deponeringstemperatur	52
4.2	Laserenergitetthet på target	53
4.2.1	Energifordeling over stråleaperturen	54
4.2.2	Usikkerhet i transmittans til laservindu	55
4.3	Limeprosedyre	56
4.4	Oppsummering	57
5	Filmvekst - Resultat og diskusjon.....	58
5.1	Synliggjøring av tre vekstområder.....	58
5.2	Vekstområdene - Resultat og diskusjon.....	62
5.2.1	Vekstområde 1	62
5.2.2	Vekstområde 2	70
5.2.3	Vekstområde 3	80
5.3	RHEED - Resultat og diskusjon.....	92
5.4	Oppsummering	98
6	Konklusjon	102
7	Referanser	103
8	Vedlegg A - Effekttetthet på target.....	1

1 Innledning

Komplekse oksider er en gruppe materialer som kjennetegnes ved at de består av oksygen og et eller flere metalliske elementer ¹. I enkelte krystallinske sammensetninger fra denne gruppen materialer, viser det seg at en rekke interessante egenskaper kan fremtre ^{1, 2}. Det være seg blant annet ledende, ferroelektriske, ferromagnetiske og supraledeende egenskaper. Disse blir i dag ¹, og kan i fremtiden videre bli utnyttet i en rekke forskjellige applikasjoner ³. Komplekse oksider har derfor vært et populært tema i forskningsverden over lengre tid. Spesielt mye oppmerksomhet har de fått nå når halvlederindustrien ser et behov for nye material ³ som kan drive utviklingen videre etter grensen er nådd med silisiumsbasert teknologi.

Overnevnte egenskaper blir generelt forbedret ved en økning i krystallinsk kvalitet ². I en stor del av forskningen er det derfor fokusert på monokrystallinsk vekst, hvor epitaksi ved en rekke forskjellige deponeringsteknikker har gitt gode resultater. Blant disse har Pulset laserdeponering (PLD) vist å gjøre støkiometrisk overføring fra target spesielt enkelt ⁴.

I dette arbeidet er PLD brukt for å deponere SrRuO₃ (SRO) på TiO₂-terminert* (001)-orientert SrTiO₃-substrat (STO-substrat). Målet er å gro SRO ved perfekt todimensjonal epitaksi ⁴. Dette skal oppnås gjennom litteraturstudier og systematiske undersøkelser av innvirkningen av kontrollerbare parametere på vekst.

SRO er i seg selv er interessant material som har vært gjenstand for omfattende forskning ⁴. Det er et kjemisk stabilt ⁴, ledende oksid ⁵ med tilnærmet perovskittstruktur ⁶ som er ferroelektrisk under ~160 K ². I senere tid har det vist seg som en lovende kandidat for elektrodematerial i mikroelektronikkomponenter, hvor sistnevnte egenskaper er essensielle ^{3, 4, 7-10}. I dette arbeidet ses for øvrig SRO først og fremst som et modellsystem, som kan gi generell forståelse for vekst av ABO₃ oksider og gi erfaring med deponeringsteknikken PLD.

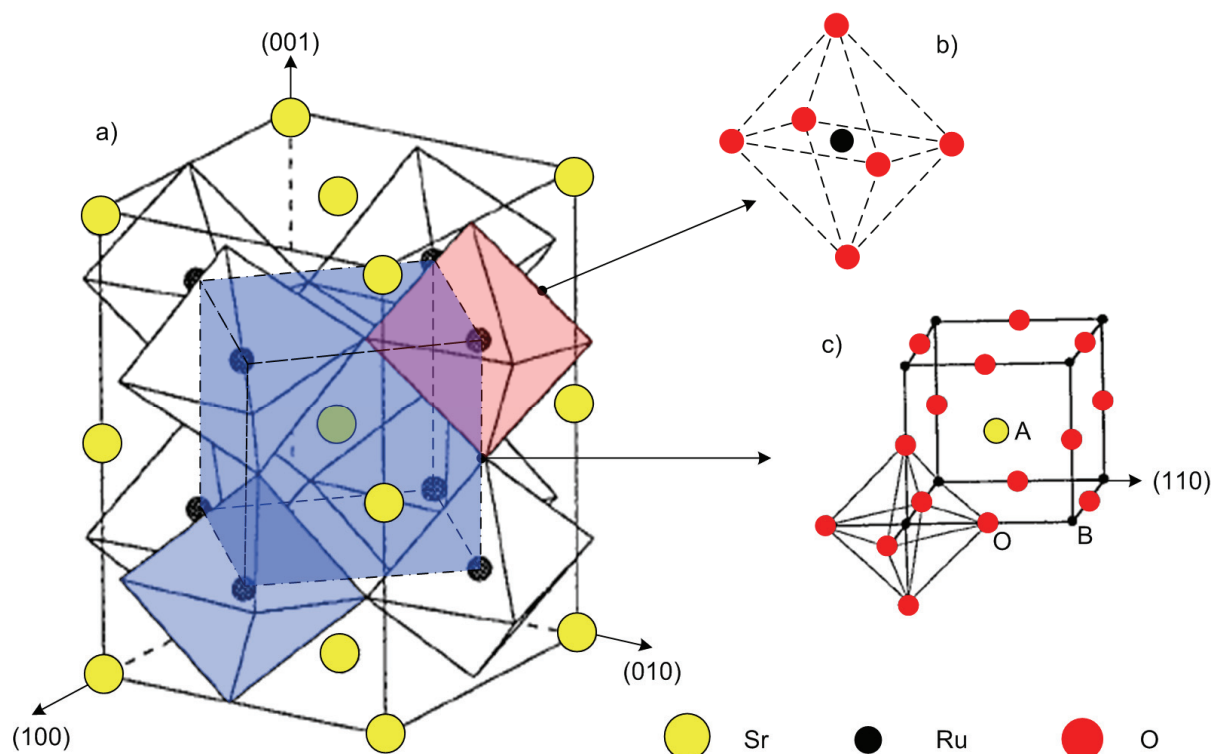
Videre i denne rapporten følger 5 hovedkapittel. Første kapittel er en teoretisk beskrivelse av materialer, forsøk og analysemetoder. Deretter følger en gjennomgang av eksperimentet og en oversikt over alle filmer og analyser som er gjort. Det er videre to separate kapittel, hvor resultater fra undersøkelser av instrumentering og filmvekst er presentert og diskutert for seg. Til slutt kommer konklusjon, referanseliste og vedlegg.

* Øverste atomlag på overflaten av et behandlet (001)-orientert STO-substrat vil være enten TiO₂ eller SrO. Dette kalles henholdsvis TiO₂- og SrO-terminert overflate.

2 Teori

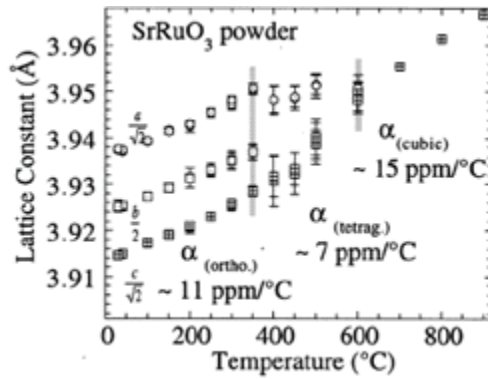
I første del av dette kapitlet er struktur og egenskaper til materialene SRO og STO beskrevet, som de fremstår i henholdsvis bulk og substrat. Videre følger en gjennomgang av epitaksiell vekst av SRO på (001)-orientert STO-substrat. Dette inkluderer en beskrivelse av struktur og egenskaper av filmer. Deretter er fire hovedtyper vekstmoder som fremtrer ved tynnfilmepitaksi beskrevet. Til slutt i kapitlet er deponeringsteknikken PLD og analysemetodene forklart.

2.1 Bulk - SrRuO₃



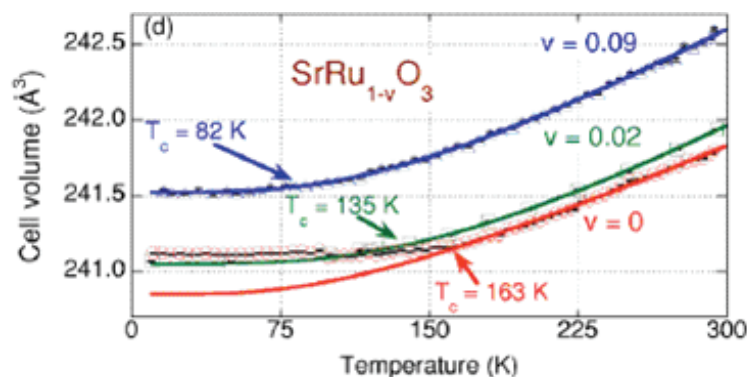
Figur 1: a) viser en skisse av krystallinsk SRO ved romtemperatur. b) RuO₆ viser oktaeder som er dreid. En kubisk tilnærming av strukturen i a) er vist i c). I c) er (110) retningen i enhetscellen påtegnet den kubiske tilnærmingen. Skissen er adoptert fra referanse [6].

Figur 1 a viser en skisse av strukturen til krystallinsk SRO ved romtemperatur i bulk. Figur a og b viser at strukturen er sammensatt av et kubisk gitter av Sr - atomer, med mellomliggende oktaeder av RuO₆ som ikke er symmetriske om Ru - atomet. Dette gjør SRO til en fordreid perovskitt. Gitterparameterne i enhetscellens retninger a (100), b (010) og c (001) er henholdsvis 5,5670 Å, 5,5304 Å og 7,8446 Å⁴. Den kubiske tilnærmingen av strukturen er vist i figur c. (110) retningen er påtegnet og har gitterparameteren 3,93 Å⁷.



Figur 2: Resultater fra pulverdiffraksjonsstudier av SRO. Figuren viser at SRO gjennomgår tre faser. Fra 0 til 340 °C er strukturen ortorombisk, fra 340 til 600 °C er den tetragonal og over 600 °C er den kubisk. Hentet fra referanse [11].

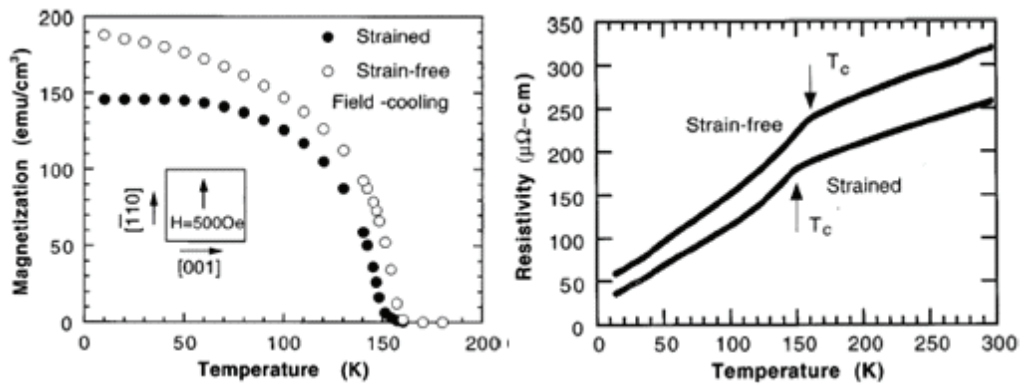
Strukturen til SRO er avhengig av temperatur, og har vist seg å gjennomgå tre faseoverganger mellom 0 og 850 °C¹¹. Resultater fra pulverdiffraksjonsstudier¹² over dette temperaturspektret er vist i figur 2. Under 340 °C er $a \neq b \neq c$, som gir ortorombisk symmetri. Mellom 340 og 600 °C er $a = b$ og $a, b \neq c$, som gir tetragonal symmetri. Over 600 °C er $a = b = c$, som gir kubisk symmetri. Det er også tydelig at cellevolumet øker med økende temperatur. I temperaturområdet 300 - 1100 K er den termiske utvidelseskoeffisienten $1,03 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ ¹³.



Figur 3: Cellevolum som funksjon av temperatur fra 0 til 300 K for støkiometrisk og to grader av ikke støkiometrisk SRO. Figuren viser hvordan cellevolumet øker som funksjon av økende underskudd av Ru. Hentet fra referanse [14].

Ved avvik fra støkiometri, vil strukturen forandres¹⁴. For SRO vil avvik i støkiometri bety at støkiometrien kan beskrives som $\text{SrRu}_{(1-v)}\text{O}_3$, der v er et tall mellom 0 og 1. Underskudd av Sr har vist seg vanskelig å lage, da Ru felles ut som RuO_2 ¹⁵. I figur 3 er tre cellevolum plottet som funksjon av temperatur for tre $v = 0, 0,02$ og $0,09$. Det er tydelig at cellevolumet øker med både temperatur og underskudd av Ru.

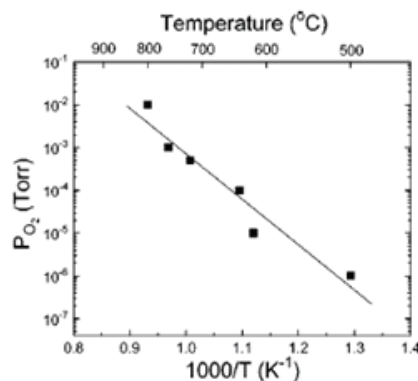
Som sagt innledende er SRO et ledende oksid, som er ferromagnetisk under Currie - temperaturen (T_C). Konduktivitet og magnetisering vil avhenge av temperatur og mekanisk spenninger i materialet ¹⁶, samt krystallinitet ² og støkiometri ¹⁴.



Figur 4: Magnetisering og resistivitet som funksjon av temperatur for fullstendig relaxert SRO og fullstendig spent SRO vokst på (001)-orientert STO-substrat. Hentet fra referanse [16].

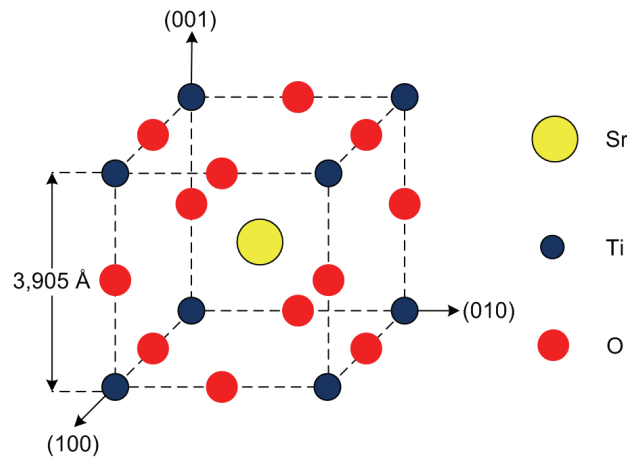
Figur 4 viser hvordan magnetisering og resistivitet er for to filmer for støkiometri der $v = 0$, henholdsvis med og uten mekaniske spenninger. Det er tydelig at økt spenning i film gir en degenerasjon av magnetiske egenskaper og en økning i ledningsevne. Currie - temperaturen ligger mellom 150 og 160 Kelvin og ledningsevnen ligger ved romtemperatur mellom 250 og 300 $\mu\Omega$ -cm.

Stabilitet av SRO er bestemt av en kombinasjon av trykk og temperatur ¹⁷. Eksperimentelle data fra undersøkelser av stabiliteten til SRO er vist i figur 5. Til høyre for punkter i figuren er SRO stabil, mens til venstre begynner materialet å dekomponere.



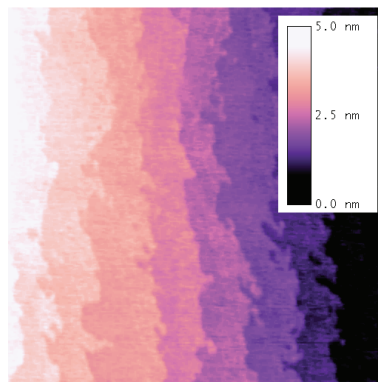
Figur 5: Overflaten av atomært flate filmer av SRO vokst på STO er her overvåket under oppvarming ved seks forskjellige trykk. Punktene viser ved hvilken tempertur overflaten endrer morfologi. Det er antatt at dette er når overflaten dekomponerer. Hentet fra referanse [17].

2.2 SrTiO₃ - substrat



Figur 6: Skisse av strukturen til STO. Figuren viser at STO er en kubisk perovskitt med gitterparameter 3,905 Å.

SrTiO₃ er en kubisk perovskitt med gitterparameter 3,905 Å ved romtemperatur². En skisse av strukturen er vist i figur 6. Det er et isolerende oksid med dielektrisitetskonstant $\epsilon_r = 277$ ² og termisk utvidelseskoeffisient $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ ². Sistnevnte er tilnærmet lik termisk utvidelseskoeffisient for SRO.



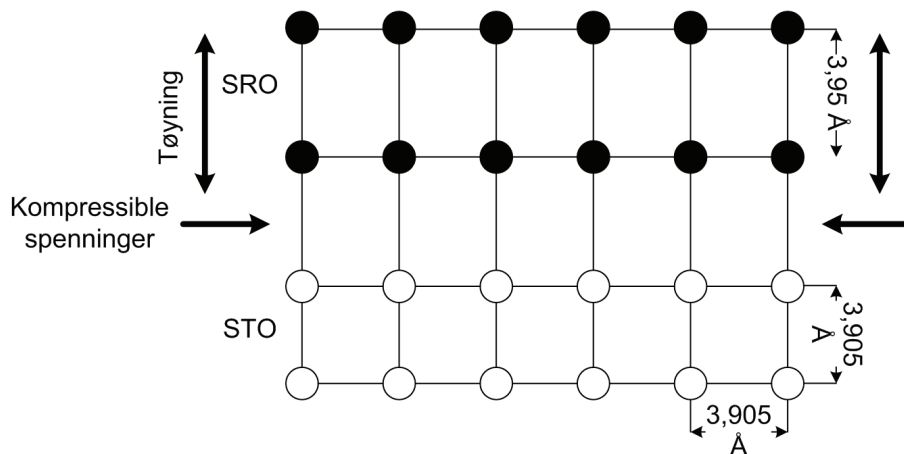
Figur 7: AFM bilde med dimensjonene 1*1 μm² av et typisk (001)-orientert STO-substrat.

STO er godt egnet som substrat for oksidvekst. Det kan groes med høy krystallinsk kvalitet, og overflatebehandles til å få uniform TiO₂ eller SrO overflateterminering. Et typisk (001)-orientert STO-substrat er vist i figur 7. AFM bildet viser at overflaten er terrassert. Stegene er en enhetscelle høye, altså 3,905 Å. Bredden av stegene er avhengig av slipevinkel[†].

[†] Substratene slipes for å få en jevn overflate. Vinkelen mellom normalvektoren til slipeplanet og (001) retningen i krystallen kalles slipevinkelen.

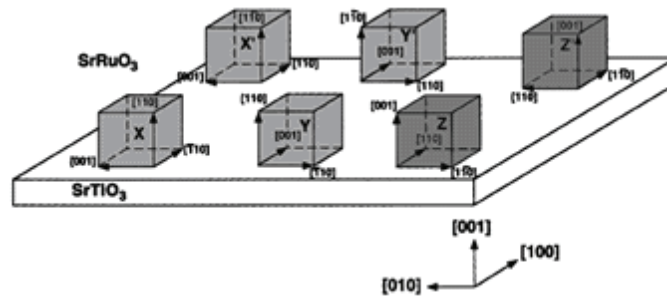
2.3 Vekst av SrRuO_3 på (001)-orientert SrTiO_3 -substrat

Den kubiske tilnærmingen til bulk SRO har en gitterparameter på 3,93 Å ved romtemperatur. STO har gitterparameter 3,905 Å. Da SRO og STO har tilnærmet samme termiske utvidelseskoeffisient fra 300 - 1100 K, vil gittermistilpasning mellom de to materialene være $(C_{\text{SRO-rom temp}} + C_{\text{STO-rom temp}}) / C_{\text{SRO-rom temp}} = 0,64\%$ for hele det aktuelle temperaturspekteret. Dette er en liten gittermistilpasning^{4, 16}, og muliggjør epitaksiell vekst av SRO på (001)-orientert STO-substrat med tykkelse over 1000 Å.



Figur 8: Skisse av gitteret ut av planet til SRO i forhold til (001)-orientert STO-substrat ved perfekt epitaksi, som viser hvordan gittermistilpasning gir kompressible spenninger og en tøyning av den kvasikubisk enhetscellen til SRO ut av planet. Skissen er adoptert fra referanse [16].

Gittermistilpasningen gir kompressible spenninger i film, og en tøyning av enhetscellen ut av planet. Det er vist¹⁶ at støkiometrisk perfekt epitaksi av SRO på (001)-orientert STO-substrat gir gitterparameter ut av planet på 3,95 Å. Filmen er da sagt å være fullstendig spent.



Figur 9: Mulige krystallinske orientering av den kvasikubiske enhetscellen til SRO i forhold til krystallretningene til STO. Noter at krystallinske retninger i filmen er gitt av ortorombiske koordinater. Figuren er hentet fra referanse [18].

Da STO er kubisk, er retningene (100), (010) og (001) ekvivalente. Videre er (001) retningen valgt ut av planet. Dersom den kvasikubiske strukturen til SRO gitt i figur 1 c, sammenlignes med strukturen til STO gitt i figur 6, er det ut fra symmetrien klart at epitaksielt SRO kan ha seks forskjellige orienteringer på (001)-orientert STO-substrat¹⁸. Disse seks er vist i figur 9.

Eksperimentelle resultater^{18, 19} viser at filmer består hovedsakelig av domener med orientering[‡] X (X') og Y (Y'), der X (X') dominerer markant for substrat med slipevinkel større enn 0. X - domener er dominerende også i filmer som er vokst ved temperaturer over 600 °C⁴. Da strukturen til SRO er kubisk i dette temperaturområdet, kan dominans av X-domener ikke forklares ved symmetriargumenter under vekst. Det er foreløpig usikkert hva som forårsaker dominans av X-domener i filmene. Det antas^{4, 11} imidlertid antatt at X-domener propagerer fra grenseflaten og opp gjennom filmen under nedkjøling etter deponering som en følge av gittermistilpasning og forskjell i termisk utvidelses-koeffisient mellom film og substrat.

[‡] I de eksperimenter det refereres til kan analysemetoder ikke skille mellom domener av type A og domener av type A'. Derfor er domene angitt som A (A').

2.4 Vekstmoder

Vekstmoden beskriver i denne sammenheng hvordan deponerte atomer (adatomer) orienteres på substratet og i forhold til hverandre under vekst. For vekst av krystallinske materialer finnes fire hovedmoder. Disse er Frank-Van der Merwe, Step flow, Stranski-Krastanov og Volmer-Weber ⁴. Hva som gir de forskjellige modene kan forklares kvalitativt med en kombinasjon av termodynamisk og kinematisk teori.

2.4.1 Vekst i termodynamisk likevekt

Sett fra et termodynamisk perspektiv, der veksten er i likevekt[§], vil adatomer orientere seg slik at energien er minimal. Man har da en situasjon hvor hvert adatom får diffundere til det finner en optimal energimessig plassering. Den dominerende vekstmoden bestemmes da av bindingsenergien mellom atomene ⁴. Modellen forklares enklest matematisk. La e_{sf} være bindingsenergi mellom et substratatom og et adatom, e_d være bindingsenergien til adatomer seg imellom og e_{su} være energien til et ubundet substratatom. La videre $N_{sf}(t)$ være antall bindinger mellom adatomer og substratatomer med hensyn på tiden t , $N_d(t)$ være antall sammenbundne adatomer og $N_{su}(t)$ være ubundne substratatomer på overflaten. Den totale energien er da gitt av følgende likning:

$$(1) \quad E_{tot}(t) = N_{sf}(t)e_{sf} + N_{su}(t)e_{su} + N_d(t)e_d$$

Den dominerende vekstmoden er da slik at summen $E_{tot}(t)$ til en hver tid t er minimal.

2.4.2 Vekst i ikke-termodynamisk likevekt

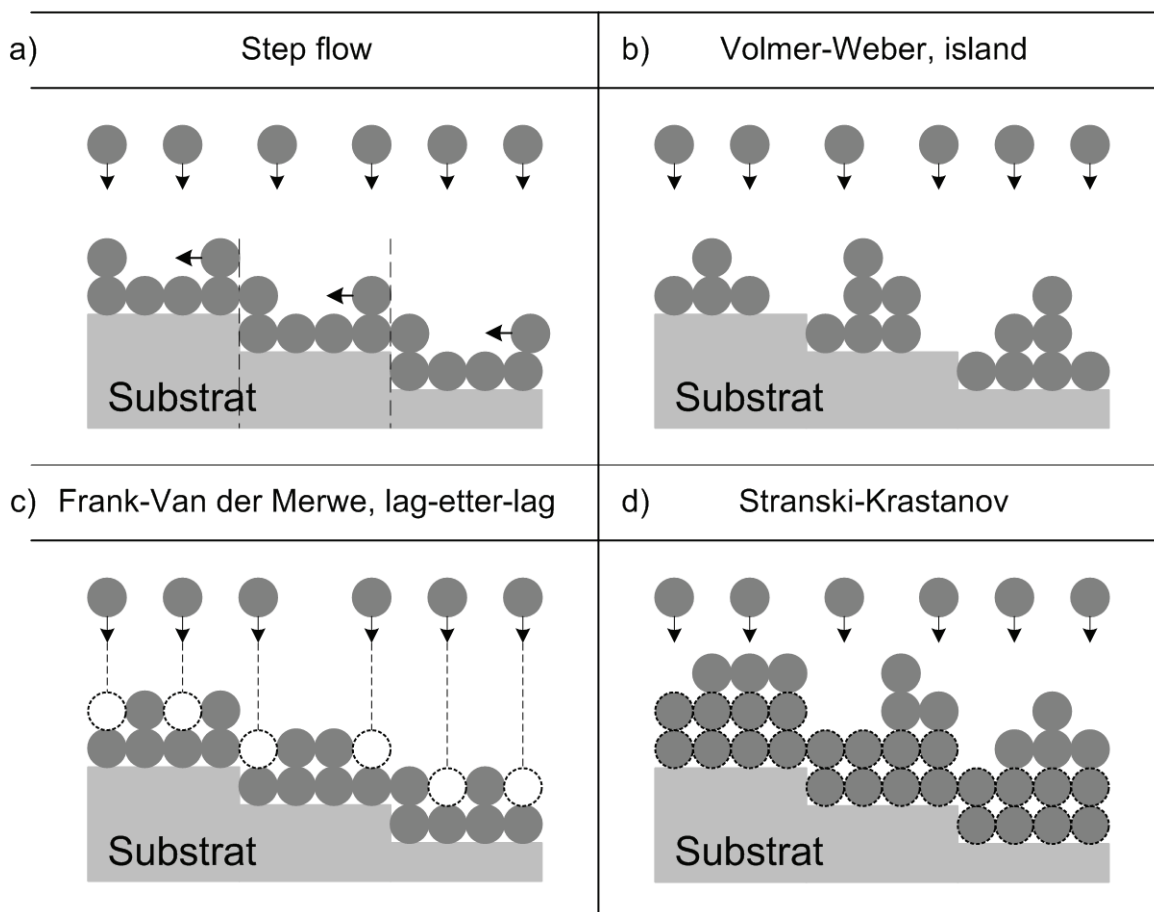
I tilfeller der veksten ikke er i termodynamisk likevekt, vil E_{tot} også være avhengig av kinematiske effekter ⁴. Det vil si at adatomer ikke nødvendigvis diffunderer til den laveste energitilstanden på film- eller substratoverflaten. Interaktivitet mellom adatomer, energibarrierer på substrat- og filmoverflaten og ytre krefter som trykk og forurensning, vil påvirke diffusjonen og gir en begrenset diffusjonslengde.

Adatomer ser derfor et begrenset areal av overflaten bestemt av diffusjonslengden, og vil falle til ro ved laveste energitilstand innenfor dette arealet. Følgelig blir E_{tot} i likning (1) også avhengig av romlig plassering av energitilstander og nedfallsposisjonen til adatomer. Den dominerende vekstmoden er for øvrig fortsatt slik at E_{tot} til en hver tid er minst mulig.

[§] Med likevekt menes her at deponerte atomer får bevege seg fritt, uten påvirkning fra ytre krefter eller vekselvirkning seg imellom.

2.4.3 Fire hovedtyper vekstmoder

Figur 10 viser en skisse av de fire hovedtypene vekstmoder som forekommer ved vekst av krystallinske materialer. Videre i dette underkapitlet er hver av de fire modene beskrevet for seg.



Figur 10: Skisse av vekstmodene a) Frank-Van der Merwe, b) Stranski-Krastanov, c) Volmer - Weber og d) Step flow. Skissen er adoptert fra referanse [4].

2.4.3.1 Step flow

Vekstmoden Step flow er vist i figur 10 a. Skissen viser at deponerte atomer diffunderer til nærmeste stegkant og nukleerer** der. Dette skyldes at diffusjonslengden er over en terrassebredde lang og stegkanten representerer et energetisk minimum. Veksttypen gir svært flate filmer og kan gi filmer med morfologi lik substratets. Sistnevnte forutsetter uniform deponeringsrate over overflaten av substratet, da ikke-uniform deponeringsrate vil gjøre at terrassekantene propagerer med ulik hastighet.

** Bindes til substrat eller film

2.4.3.2 Volmer-Weber

Volmer-Weber vekst er en generell betegnelse på øyvekst. Veksttypen fremtrer når det er energimessig gunstig for adatomer å nukleere i separate øyer. Det vil si når adatomer bundet til substratet representerer energiske minima på filmoverflaten, sammenlignet med botlagte substratatom. Et eksempel på dette er vist i figur 10 b. Her ses at substratet ligger udekket og at adatomer nukleerer i øygrupper.

Volmer-Weber kan også forekomme dersom mobiliteten til adatomer er lav. Det vil si når diffusjonslengden er meget kort. Adatomer vil da nukleere tilnærmet der de møter substratet. Plasseringen blir stokastisk, og vil generelt gi en uniform fordeling av mindre øygrupper over filmoverflaten.

2.4.3.3 Frank-Van der Merwe

Frank-Van der Merwe kalles også "lag etter lag" vekst. Dette kommer av at veksten foregår lagvis som vist i figur 10 c. Veksttypen gir flate filmer som følger substratets underliggende morfologi. Moden fremtrer som et resultat av riktig mobilitet og at det er energimessig gunstig å vokse et helt lag, før et nytt blir påbegynt. Med riktig mobilitet menes at for høy mobilitet kan gi en overgang til step flow, mens for lav kan gi en overgang til Volmer-Weber vekst.

2.4.3.4 Stranski-Krastanov

Denne vekstmoden fremtrer bare for heteroepitaksiell^{††} vekst med gittermistilpasning større enn 0. Karakteristika er lagvis vekst til å begynne med, og deretter en overgang til øyvekst. Dette er vist i figur 10 d, der øyer vokser på to atomlag som dekker substratet fullstendig. Ved deponering av det første laget er det energimessig gunstig for deponerte atomer å binde seg til substratet, videre er det også energimessig gunstig å vokse et helt lag, før et nytt blir påbegynt.

Da filmen gror epitaksielt og gitterparameterne til film og substrat er forskjellige, vil biaksiale fortøyninger eller trykkrefter øke som en funksjon av film tykkelse. Når en kritisk tykkelse er nådd, vil kreftene bli så store at spenningene tvinges til å relaksere. Dette skjer gjennom dislokasjoner^{‡‡} og fremmer dannelse av øygrupper^{4, 20}.

^{††} Film og substrat er av forskjellig material og har forskjellig gitterparameter

^{‡‡} Brudd på symmetrien i gitteret.

2.5 Pulset laserdeponering

Pulset laserdeponering (PLD) er en teknikk for deponering av tynnfilmer. Den hyppigst nevnte fordelen med PLD, er at man relativt enkelt kan gro tynnfilmer med støkiometri lik kildematerialet ⁴. Andre fordeler er muligheten for in situ^{§§} målinger med reflection high energy electron diffraction (RHEED) og muligheten for å deponere i intervaller. Sistnevnte er spesielt nyttig for å oppnå vekst av typen Frank-Van der Merwe ²¹. PLD systemets oppbygning er beskrevet i underkapittel 3.1. Videre i dette underkapitlet gjennomgås kun virkemåte og innvirkningen av systemets kontrollerbare parametere. Noter at alle filmer vokst i dette arbeidet er vokst i en atmosfære av 100 % oksygen. Videre er det derfor underforstått at alle trykk er opprettholdt av 100 % oksygen.

2.5.1 Virkemåte

En pulset laserstråle fokuseres på et kildematerial man ønsker å deponere på et substrat. Kildematerialet kalles target og befinner seg sammen med substratet inne i et vakuumkanter. Substratet er montert på et varmeelement. En laserpuls løsriver en del av target ved ablasjon^{***}. Trykket i den løsrevne delen er høyere enn ellers i kammeret, og en sky av material blir følgelig spredt ut fra target. Skyen av løsrevne atomer kalles *plasma plume* (plume). Substratet ligger eksponert for plume, og et tynt lag med atomer fra target deponeres på substratet. Gjentatte pulser, gir på denne måten en tynnfilm.

2.5.2 Kontrollerbare parametere og deres innvirkning

PLD har hovedsakelig fem kontrollerbare parametere. Disse er trykk, temperatur, substrat - target avstand (S-T avstand), laserenergitetthet på target og laserfrekvens. Innvirkningen av de forskjellige parametere er sammensatt og i de fem følgende underkapitlene grovt forklart.

2.5.2.1 Temperatur

Under forutsetning av at temperaturen er under kritiske grenser, der substrat eller kildematerialer enten smelter eller dekomponerer, vil temperatur først og fremst påvirke mobiliteten til adatomer. Økende temperatur gir økt bevegelse av adatomer og vibrasjoner i substratgitteret. Dette gjør at diffusjonslengde generelt vil øke med økt temperatur ²².

2.5.2.2 Trykk

Vekst og stabilitet av oksider er avhengig av riktig trykk og temperatur. Dette skyldes at disse parametere kontrollerer oksidasjonsprosessen.

Trykk påvirker også deponeringsraten og den kinetiske energien til adatomer. Ved økt trykk vil atomer i plume oppleve flere kollisjoner med atomer i kammeratmosfæren. Dette gir større spredning av plumb, som gir en reduksjon i fluks og deponeringsrate. En reduksjon i deponeringsrate vil generelt gi en

^{§§} I dette tilfellet menes at målinger kan gjøres under vekst.

^{***} Bortsmelting. Target blir varmet opp der laseren treffer og gjør at en del av target går over i gassfase.

økning av mobilitet og diffusjonslengde, da adatomer vil oppleve færre kollisjoner seg imellom på overflaten. Flere kollisjoner med atomer i kammeratmosfæren, vil for øvrig redusere hastigheten til atomer i plumb, som reduserer mobilitet og diffusjonslengde. Mobiliteten og diffusjonslengden som funksjon av trykk, vil derfor avhenge av hvilken av de to overnevnte effekter som dominerer.

Det bør i denne sammenheng også nevnes at lavt trykk i forhold til laserenergi kan gi resputtering. Dette skyldes at hastigheten til atomer i plume bestemmes av forskjellen mellom trykket i kammeret og trykket i plume, der trykket i plume øker med økende laserenergitetthet på target. Ved en kombinasjon av høy laserenergitetthet og lavt trykk i kammeret kan derfor adatomer få så høy hastighet at de løsriver atomer på substratoverflaten. Denne effekten kalles resputtering.

2.5.2.3 Substrat - Target avstand

Atomer i plume spres ut fra target. På vei mot substratet kolliderer de med oksygenatomer i kammeratmosfæren. Hastigheten synker jo flere kollisjoner som forekommer, og den romlige materialtettheten synker jo lenger bort fra target man kommer ²³. Innkommende hastighet til adatomer og deponeringsrate er derfor forventet å øke ved en reduksjon av S-T avstand. Som nevnt i underkapittel 2.5.2.2, vil økt hastighet medføre økt mobilitet, men økt deponeringsrate vil medføre redusert mobilitet. Mobiliteten og diffusjonslengden som funksjon av S-T avstand vil derfor avhenge av hvilken av de to sistnevnte effekter som dominerer.

Det bør også her nevnes at resputtering kan forekomme dersom S-T avstanden er for kort. S-T avstanden er i så tilfelle redusert til et punkt der hastigheten til innkommende adatomer er så stor at de løsriver atomer på overflaten av substratet.

2.5.2.3.1 Laserenergitetthet på target

Laserenergitettheten er laserenergien i hver puls delt på arealet av laseraperturen på target. Energitettheten kontrollerer generelt hvor mye material som fordamper fra target per puls. Det er for øvrig vist ^{24, 25} at energitetthet på target også påvirker den støkiometriske overføringen fra target til substrat. Systemet som kontrollerer laserenergitetthet på target er beskrevet i underkapittel 3.1.3.

2.5.2.4 Laserfrekvens

Laserfrekvensen er antall pulser per sekund. Da en puls løsriver en gitt mengde material fra target, vil laserfrekvens generelt bestemme mengden material som deponeres per tidsenhet.

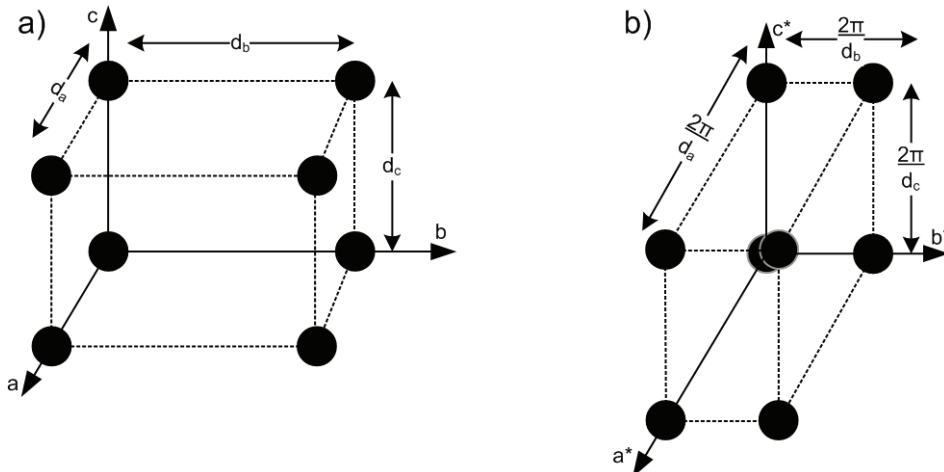
2.6 Analysemetoder

Analysemetodene brukt i dette arbeidet omfatter røntgenstrålediffraksjon (XRD), RHEED og atomærkraftmikroskopi (AFM). Da XRD og RHEED i praksis er en avbinding av det resiproke rom, er det resiproke rom beskrevet i første underkapittel. Videre følger en kort gjennomgang av XRD og RHEED. AFM er beskrevet til slutt.

2.6.1 Det resiproke rom

Anta et krystallgitter som er bygd opp av enhetsceller definert av vektorene a , b og c . Det resiproke gitteret er da definert av følgende tre vektorer ¹²:

$$(1) \ a^* = \frac{2\pi(b \times c)}{a \cdot (b \times c)} \quad (2) \ b^* = \frac{2\pi(c \times a)}{a \cdot (b \times c)} \quad (3) \ c^* = \frac{2\pi(a \times b)}{a \cdot (b \times c)}$$



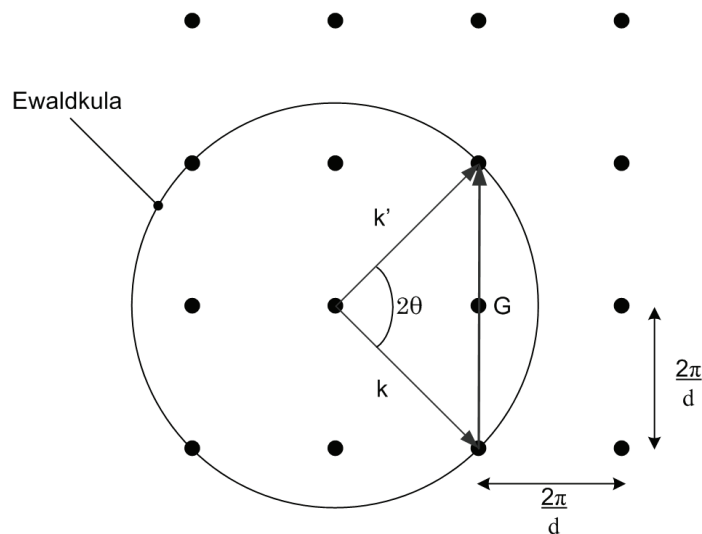
Figur 11: Illustrasjon av reelt rektangulært gitter a) med tilhørende resiproke gitter b). Skissen viser hvordan avstanden mellom gitterpunktene i det resiproke rom er invers av avstanden i det reelle rom.

Figur 11 viser hvordan et tetragonalt gitter transformeres inn i det resiproke rom. Gitteret får samme struktur, men avstanden mellom gitterpunktene er forskjellig. Reell gitterparameter d_x transformeres til resiprok gitterparameter $2\pi/d_x$. Avstander i det resiproke rom er altså omvendt proporsjonal med avstander i det reelle, og en resiprok gittervektor kan generelt beskrives som følger ¹²:

$$(2) \ \bar{G} = \left[\frac{2\pi n_{a^*}}{d_a} \cdot \bar{u}_{a^*}, \frac{2\pi n_{b^*}}{d_b} \cdot \bar{u}_{b^*}, \frac{2\pi n_{c^*}}{d_c} \cdot \bar{u}_{c^*} \right], \text{ der } n_{a^*}, n_{b^*}, n_{c^*} \text{ er heltall.}$$

2.6.2 Røntgenstrålediffraksjon

Ved XRD rettes en røntgenstråle mot et gitter og intensiteten i refleksjonen registreres med en detektor. Røntgenstrålen er tilnærmet monokromatisk og perfekt kollimert, og kan derfor beskrives med en bølgevektor \vec{k} , som har lengde $2\pi/\lambda$ og en bestemt romlig orientering i forhold til gitterets enhetsvektorer a, b og c ¹². Når strålen treffer atomer i gitteret, blir den spredt i alle retninger. Spredningen fra gitteret er tilnærmet elastisk, og spredte stråler har derfor en bølgevektor med lengde $|\vec{k}'|$ og retning bestemt av \vec{k}' .



Figur 12: Skisse av Ewaldkulas ¹² orientering i forhold til et kubisk resiprokt gitter når Lauebetingelsen er oppfylt.

Laueformuleringen gir fasekoherens mellom atomer i gitteret der $\vec{k} - \vec{k}'$ er en resiprok gittervektor ¹² \vec{G} . Det vil i praksis si at intensiteten på detektor vil være maksimal der innfallende stråle, detektor og det reelle gitteret er orientert slik at Braggbetingelsen ¹² er oppfylt. Et eksempel på oppfyllelse av Laueformuleringen for et todimensjonalt gitter er vist i figur 12. En geometrisk analyse viser at oppfyllelse av Laueformulering tilsvarer oppfyllelse av Braggbetingelsen ¹² gitt ved:

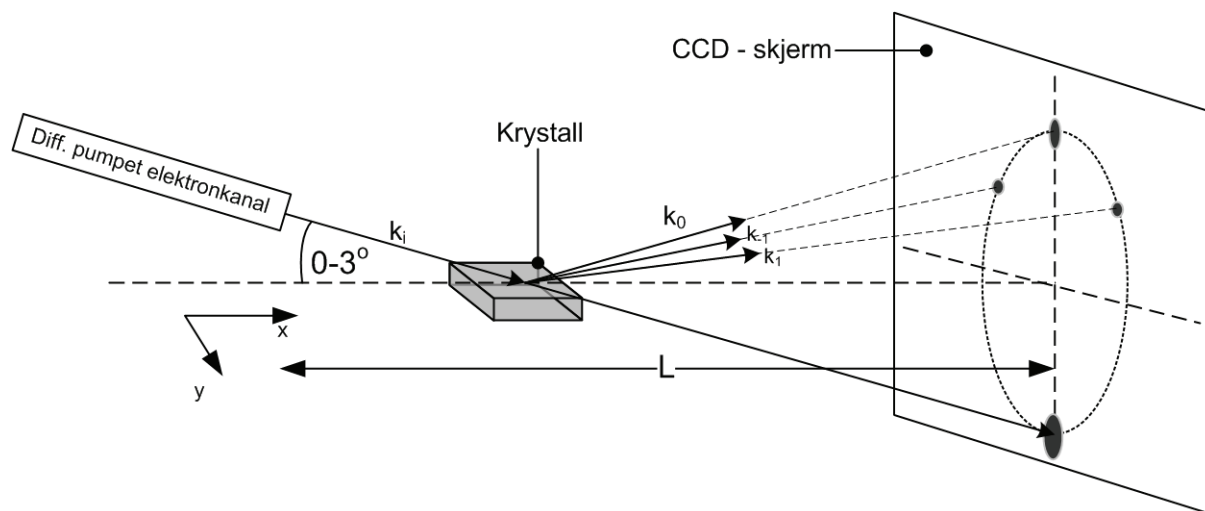
$$(3) \quad 2d \sin \theta = n\lambda, \text{ der } n \text{ er et heltall større enn } 0$$

Ved å plote intensiteten for et spekter av forskjellige romlige orienteringer av innfallende stråle og detektor i forhold til det reelle gitteret, vil man kunne registrere ved hvilke orienteringer intensiteten er maksimal. Dette er der Braggbetingelsen er oppfylt, og følgelig kan man si noe om gitterparameterne i strukturen.

2.6.3 Reflection High Energy Electron Diffraction

RHEED er en overflateanalyseteknikk for krystallinske tynnfilm, som er basert på diffraksjon av elektroner. I dette arbeidet er RHEED brukt til in situ målinger. Det vil si at målingene er utført under vekst. I utgangspunktet er RHEED best egnet til målinger i vakuum, der elektroner ikke blir spredt av atomer i kammeratmosfæren. Vekst av SRO foregår for øvrig i en rik oksygenatmosfære, og krever såkalt High - pressure RHEED ²⁶. I dette underkapitlet gjennomgås virkemåten og betingelser for diffraksjon, samt anvendelser og betingelser for gode målinger. Systemets oppbygning er gjennomgått i underkapittel 3.3.2.

2.6.3.1 Virkemåte

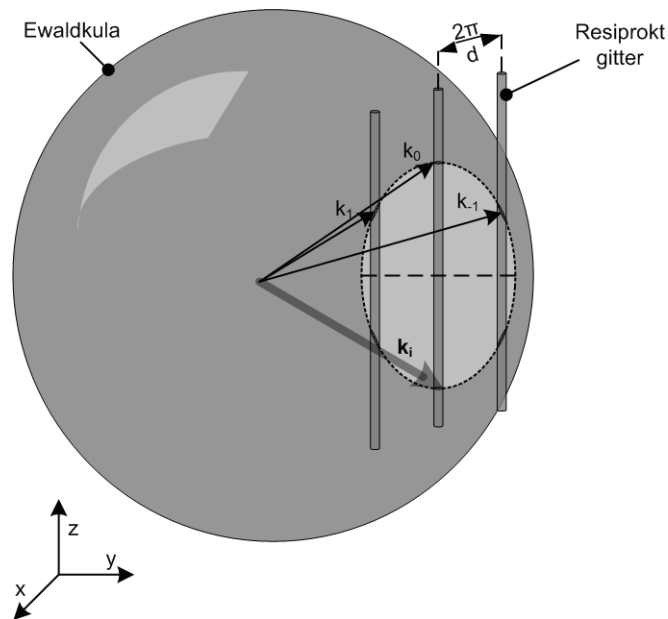


Figur 13: Prinsippskisse av Høytrykks - RHEED. Alle delene i figuren ligger inne i et vakuumkammer. Figuren er adoptert fra referanse [4].

En prinsippskisse av in situ High - pressure RHEED er vist i figur 13. Noter at alle delene i figuren ligger inne i et vakuumkammer. Figuren viser en stråle av elektroner som rettes mot en krystallinsk prøve. Når elektronene nærmer seg prøven, vil de føle et periodisk potensial og spres deretter. Da innfallsvinkelen er liten, typisk 0 til 3 grader, vil elektronene ikke trenge ned krystallen. De spres tilnærmet bare av atomer i overflaten. Spredningen blir observert på en fluoriserende skjerm.

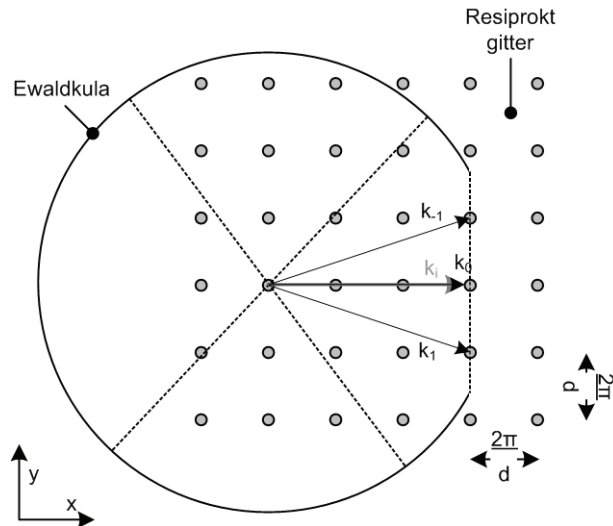
Under vekst er vakuumkammeret fylt med oksygen. Elektroner blir derfor også spredt av atomer i kammeratmosfæren. Denne spredningen er uønsket og holdes så lav som mulig ved å føre elektroner inn i kammeret gjennom en differensielt pumpet kanal. Kanalen er vist i figur 13 og holder lavere trykk enn kammeret. Åpningen av kanalen ligger så nære prøven som mulig. Slik minimeres avstanden elektroner må vandre i høyt trykk og dermed også spredningen forårsaket av oksygenatomer ²⁶.

2.6.3.2 Betingelser for diffraksjon



Figur 14: Orientering resiprokt gitter i forhold til bølgevektoren til innkommende elektroner. Figuren viser også bølgevektoren til spredte elektroner som danner nullte og første ordens intensitetsmaksima. Figuren er adoptert fra referanse [4].

Overflaten av SRO vokst på STO og STO selv, er fra underkapitlene 2.2 og 2.3 henholdsvis (110) og (001). Det vil si at overflaten er et todimensjonalt kubisk gitter. Det tredimensjonale resiproke gitteret er da parallelle staver skilt med en avstand $2\pi/d$ ⁴, der d er minste avstand mellom to atomer i det reelle kubiske gitteret. Ved å orientere prøven slik at bølgevektoren til innkommende elektroner tilsvarende en resiprok gittervektor¹², vil betingelsen for diffraksjon være oppfylt. Et eksempel på dette er vist i figur 14. Det er tydelig at diffraksjonspunktene vil ligge på en sirkel, definert av skjæringspunktet mellom Ewaldkula¹² og et resiprokt gitterplan. Diffraksjonspunkter vil oppstå der de resiproke stavene krysser Ewaldkula i øvre halvdel av sirkelen.



Figur 15: Skisse av orientering av k_i i forhold til det resiproke gitteret, som gir diffraksjonsmønsteret vist på CCD - skjermen i figur 13.

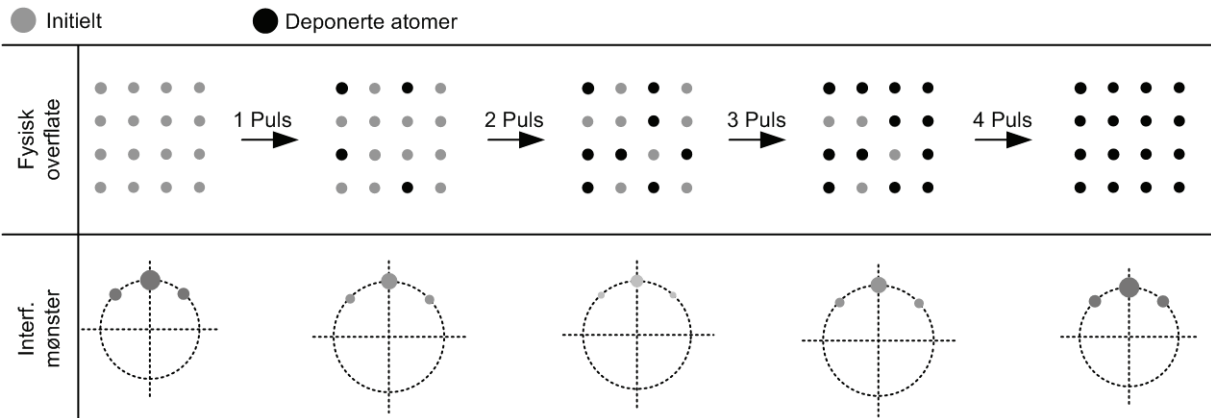
I dette arbeidet har alle RHEED målinger vært gjort på diffraksjonsmønster der primærrefleksjonen ligger diagonalt i forhold punktet opplyst av stråleretningen, og med kun to sekundærrefleksjoner, som vist i figur 13. Dette oppnås ved å justere innfallsvinkelen til strålen og orientere prøven som vist i figur 15. Prosjeksjonen av k_i ned i det resiproke gitteret er $N \cdot (2\pi/d)$, der N er et heltall og diameteren på sirkelen er mindre enn $4 \cdot (2\pi/d)$. Denne orienteringen er valgt da den gir maksimal intensitet i primær- og sekundærrefleksene og er lettest å reproducere.

2.6.3.3 Gitterparameteren i planet

Diffraksjonsmønsteret vist i figur 13 er en avspeiling av krystallens resiproke overflate. Fra det resiproke gitteret kan man finne det reelle. RHEED muliggjør derfor in situ målinger av gitterparameteren i planet under vekst⁴, som kan fortelle om en film vokser epitaksielt.

2.6.3.4 Intensitets oscillasjoner og vekstmoder

Deposisjonsrate: 0,25 atomlag/puls

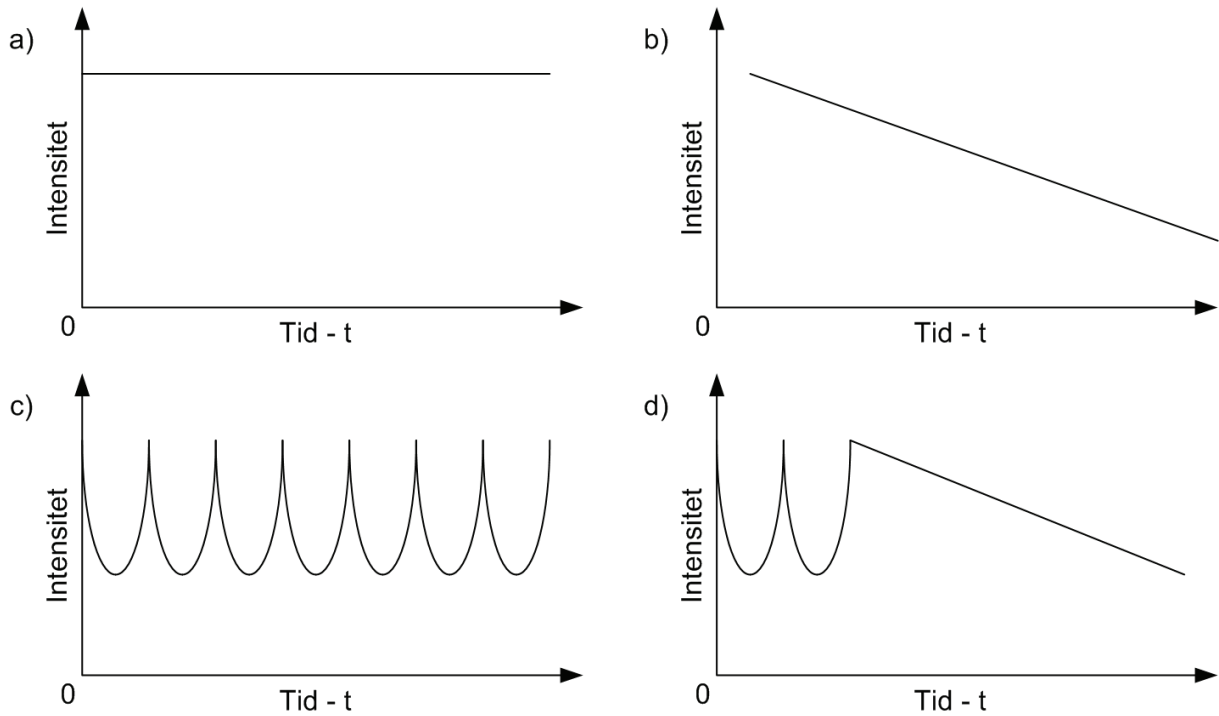


Figur 16: Prinsippskisse av reell overflate og intensitetsvariasjoner

Betingelser for diffraksjon er, i tillegg til riktig orientering av krystallen, at atomene i overflaten sitter i et periodisk gitter. Dersom man gradvis forandrer det periodiske gitteret, slik at atomene ikke lenger sprer i fase, vil intensiteten i diffraksjonspunktene synke. Figur 16 viser hvordan intensiteten i diffraksjonsmønsteret i prinsipp henger sammen med overflaten.

Før første puls er overflaten helt jevn, og elektroner ser et perfekt periodisk atomgitter. Betingelser for diffraksjon er oppfylt og intensiteten er maksimal. Etter første puls er 0,25 atomlag deponert. Overflaten er nå ikke helt jevn. Symmetrien i gitteret synker og intensiteten avtar, som en følge av at færre atomer sprer i fase. Etter to pulser er 0,5 atomlag deponert. Overflaten når sin maksimale grad av ujevnhet og intensiteten når et minimum. Etter tre pulser vil symmetrien øke igjen, siden 75 % av et nytt atomlag er ferdig. Intensiteten i diffraksjonspunktene øker, og fortsetter å øke til den etter fjerde puls igjen er maksimal. Overflaten er da lik det den var i utgangspunktet.

Ved å plote intensitetsvariasjoner som en funksjon av tid, kan RHEED brukes til å bestemme hvilken vekstmode som dominerer. I tilfellet lagvis vekst kan også tykkelsen av filmer estimeres i antall enhetsceller.



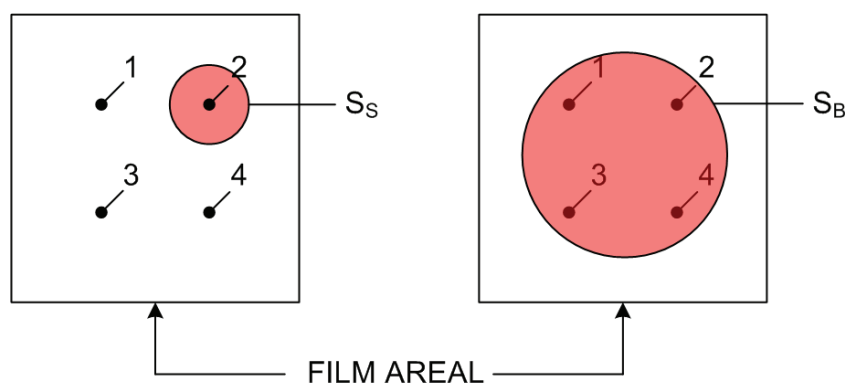
Figur 17: Skisse av RHEED intensitetsplot for vekstmodene a) Step flow, b) Volmer-Weber, c) Frank-Van der Merwe og d) Stranski-Krastanov. a) viser at symmetrien i gitteret er konstant, b) viser at overflaten monotont blir mer ujevn, c) viser vekst av 7 atomlag og d) viser vekst av to atomlag ved lagvis vekst som går over til øyvekst.

Skisser av teoretiske RHEED signal for de fire vekstmodene beskrevet i underkapittel 2.4.3 er vist i figur 17. Deponeringen starter ved $t = 0$. Step flow er vist i figur 17 a. Intensiteten er her konstant som en følge av at symmetrien i gitteret ikke blir brutt. Volmer-Weber vekst er vist i figur 17 b. Intensiteten synker her monotont som funksjon av tid. Dette skyldes at overflaten går fra å være jevn, til å bli dekket av øygrupper. Dette gjør at symmetrien i overflategitteret blir gradvis brutt. Frank-Van der Merwe vekst er vist i figur 17 c. Intensiteten er maksimal når hele atomlag er ferdige. Figuren viser derfor vekst av 7 atomlag. Tykkelsen av filmer vokst ved Frank-Van der Merwe vekst kan estimeres ved å telle antall oscillasjoner. I figur 17 d, er RHEED fra Stranski-Krastanov vekst skissert. De to oscillasjonene reflekterer vekst av to enhetsceller ved start. Deretter blir biaksiale spenninger relaxert og veksten går over til dannelsen av øygrupper. Symmetrien blir da gradvis brutt og intensiteten synker.

2.6.3.5 Betingelser for gode måleresultater

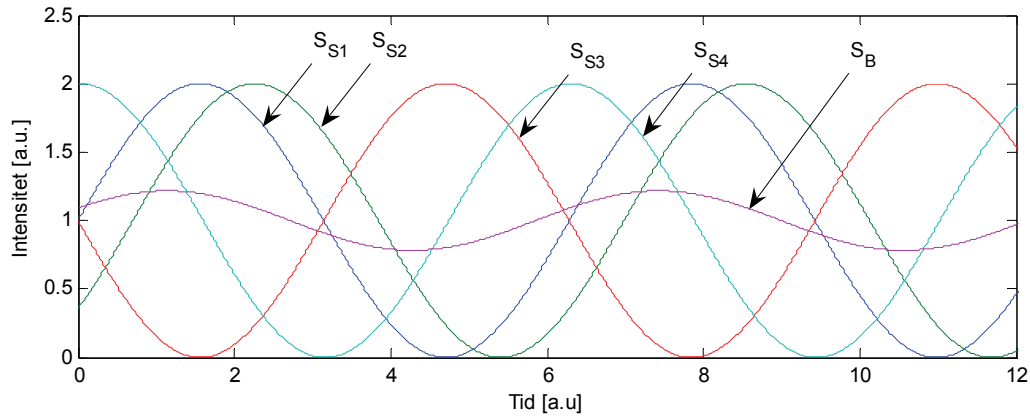
For å gjøre nøyaktige målinger med RHEED er det avgjørende at elektronstrålen er fokusert på et så lite areal av filmen som mulig. Dette skyldes at veksten ikke nødvendigvis er koherent over hele filmens areal og elektronstrålen reflekterer en midling over det området den bestråler. Følgende eksempel illustrerer effekten av en stråle som er for bred.

Anta at figur 18 viser to identiske filmoverflater, der veksten er av type lag for lag og tilnærmet koherent i et område begrenset av arealet merket S_S . Anta videre at veksten i de fire forskjellige punktene merket 1, 2, 3 og 4 er faseforskjøvet, slik at når et atomlag akkurat er ferdig i punkt 1, så kan et nytt være halvferdig i punkt 4. S_S og S_B viser arealet to forskjellige elektronstråler, med bredde S og B , bestråler på filmoverflaten.



Figur 18: Skisse av to forskjellige stråleareal S_S og S_B som dekker henholdsvis et og fire lokale områder av en film.

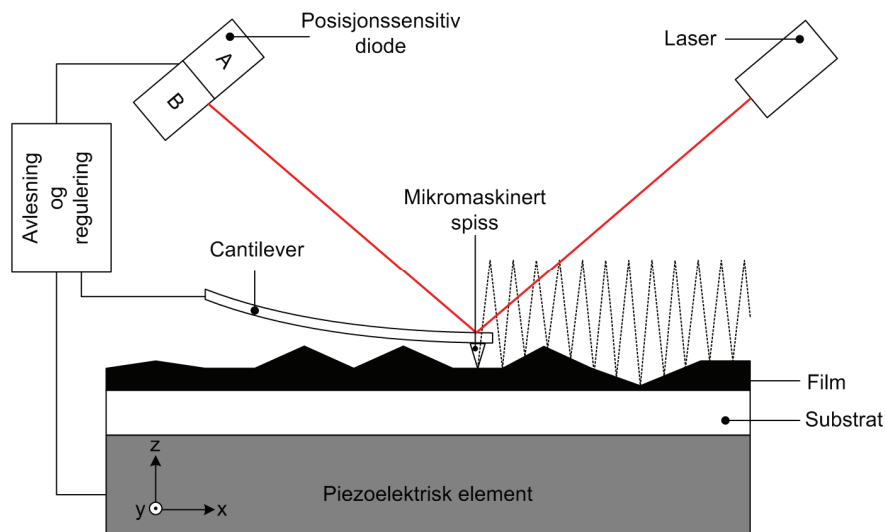
Elektroner fra stråle S og B reflekteres og gir et diffraksjonsmønster som varierer i intensitet i takt med overflatens morfologi. Anta videre at intensiteten til RHEED signalet fra stråle S er sinusformet og faseforskjellen mellom veksten i punkt 1 og punktene 2, 3, og 4 er henholdsvis $0,7$ rad, π rad og $4,7$ rad. Faseforskjellen er valgt ut fra hva som illustrerer effekten best. Deponeringsraten er antatt uniform over hele filmoverflaten.



Figur 19: Teoretisk sammenligning av RHEED oscillasjoner ved bruk av bred og smal elektronstråle. S_{S1} , S_{S2} , S_{S3} og S_{S4} er RHEED signalet ved bruk av en smal elektronstråle fokusert på fire forskjellige områder på filmoverflaten. S_B er resultatet når strålen er bred og dekker tilnærmet alle fire områder. Figuren viser hvordan en bred stråle resulterer i at amplituden på RHEED signalet blir mindre. Dette gjør det vanskeligere å detektere oscillasjoner når signalet inneholder støy.

Signalene S_{S1} , S_{S2} , S_{S3} og S_{S4} i figur 19 viser RHEED signalet fra stråle S fokusert på henholdsvis område 1, 2, 3 og 4. Signalet S_B i figur 19 er en midling av signalene S_{S1} - S_{S4} og viser RHEED signalet fra stråle B. Det er fra dette klart at en bred stråle vil gi et signal med lavere amplitude. Dersom signalet inneholder støy, vil derfor en bred stråle gi mindre signal-støyforhold. Blir signal-støyforholdet mindre enn 1, vil RHEED signalet se helt flatt ut, og vekst som i realiteten er lag for lag vekst kan se ut som Step flow.

2.6.4 Atomærkraftmikroskopi



Figur 20: Prinsippskisse av AFM i tapping mode.

AFM er et høyoppløselig mikroskop som brukes til å undersøke morfologien til tynnfiler. Dette kan gjøres på en rekke forskjellige måter; Contact mode, non - contact mode og tapping mode ²⁷. Figur 20 viser en forklarende skisse av hvordan avbildningen i tapping mode foregår. I dette arbeidet er alle filmer avbildet slik.

Figuren viser en mikromaskinert cantileverspiss som vibrerer med en frekvens nær sin egen resonansfrekvens. Spissen er som oftest laget av Si_3N_4 eller Si, og frekvensen vil ligge mellom 100 - 400 kHz med en amplitude mellom 20 - 100 nm. Avbøyningen av cantileveren registreres med en posisjonssensitiv diode, som ser refleksjonen av en laser fra tuppen av cantileveren. Et piezoelektrisk element kontrollerer hvor overflaten av filmen ligger i forhold til cantileveren. Cantileverens bevegelse og det piezoelektriske elementet kontrolleres av en datamaskin.

Cantileveren ligger så nære prøven at spissen tapper prøven i bunnen av hver oscillasjon. På den måten vil topografien på overflaten begrense avbøyningen av cantileveren. Topografisk avbildning kan da gjøres ved å skanne tuppen over et begrenset areal av overflaten og plote avbøyning som en funksjon av posisjon.

3 Eksperiment

I først del av dette kapitlet beskrives systemet og den eksperimentelle prosedyren. Videre følger en beskrivelse av analysemetoder og verktøy. Deretter følger en oversikt over spekteret av parametere som er undersøkt og definisjonen av fire forskjellige vekstperioder. Vekstperiodene er definert på basis av forbedringer av system og prosedyre som er gjort fortløpende gjennom arbeidet. Til slutt følger en oversikt over alle filmene med tilhørende vekstparametere og analyser.

3.1 Deponeringsverktøy med påmontert RHEED

Alle filmer i dette arbeidet er laget med deponeringsteknikken PLD. PLD systemet er levert av Tvente Solid State Technology (TSST) i Nederland. Det består av en KrF laser og et vakuumkammer. Inne i vakuumkammeret ligger target og et varmeelement hvorpå substrat kan monteres. Vakuumkammeret er også utstyr med en elektronakselerator, en fluoriserende skjerm og et kamera, som tillater in situ målinger med RHEED. Systemet er tilkoblet to datamaskiner. Den ene behandler data fra kameraet i RHEED - systemet. Den andre styrer deponeringssystemet via programmet PLD Control. En skisse av systemet er vist i figur 21 på neste side.

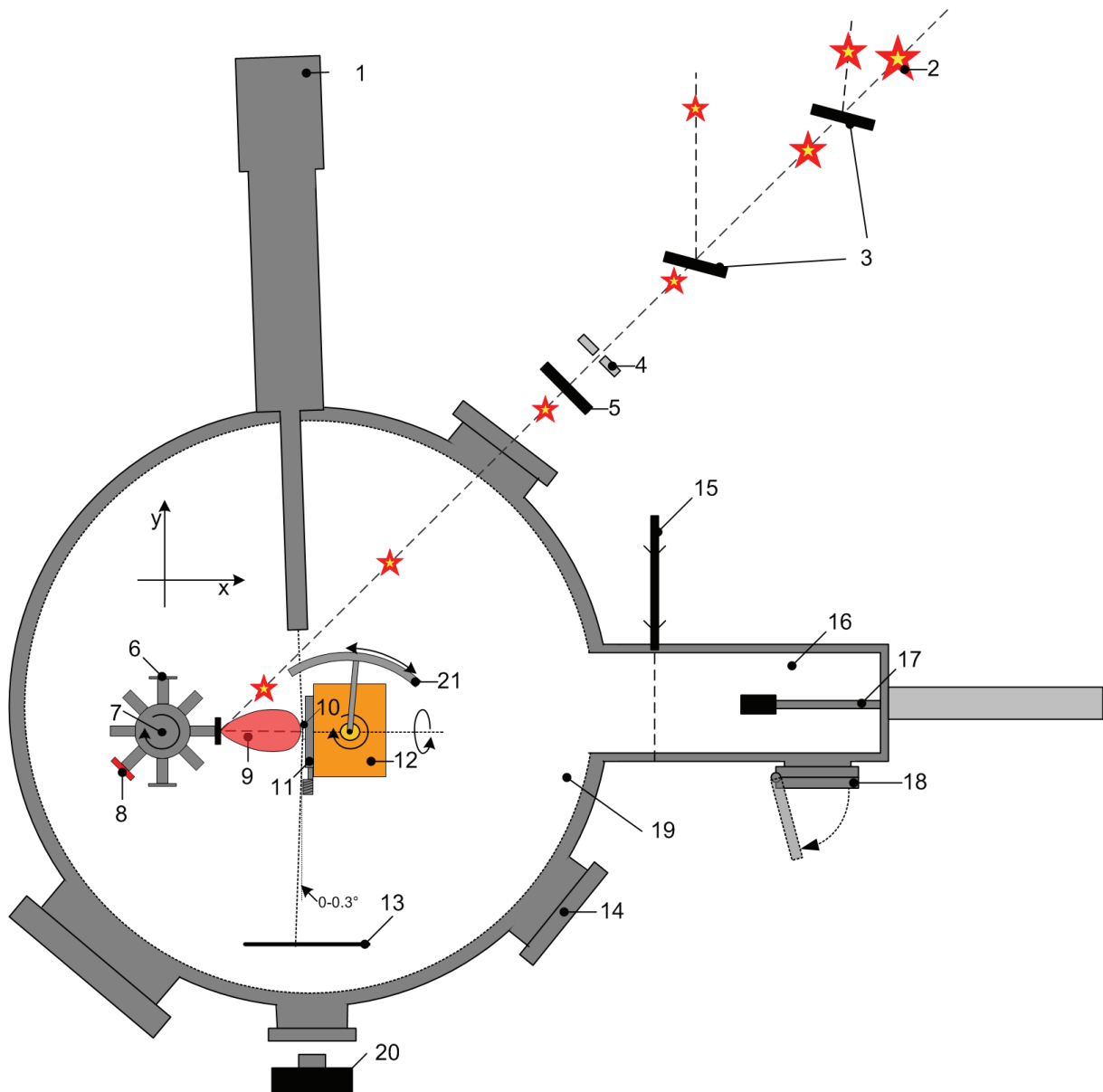
PLD systemet har fem kontrollerbare vekstparametere. Disse er S-T avstand, trykk, temperatur, laserfrekvens og laserenergitetthet på target. Alle parametere blir satt via programmet PLD Control, bortsett fra laserfrekvens og energitetthet på target. Videre følger en gjennomgang av systemets begrensninger med tanke på vekstparameterne. Innstilling og måling av temperatur, samt regulering av laserfrekvens og energitettheten på target, er beskrevet i to separate underkapittel.

3.1.1 Substrat - target avstand og trykk

	Minimum	Maksimum	Enhet
S-T avstand	35	80	mm
Trykk	10^{-8}	10^3	mbar

Tabell 1: Spekteret i vekstparameterne S-T avstand og trykk som systemet tillater.

Spekteret i vekstparameterne S-T avstand og trykk som systemet tillater er oppsummert i tabell 1. Trykket måles av to trykksensorer med arbeidsområde i to forskjellige trykkområder, på henholdsvis 10^{-8} - 10^{-3} mbar og 10^{-3} - 10^3 mbar. Trykkreguleringen er slik at trykket oscillerer med en amplitude på ± 1 % av ønsket deponeringstrykk. S-T avstanden er målbar på utsiden av kammeret med en usikkerhet $\pm 0,5$ mm.

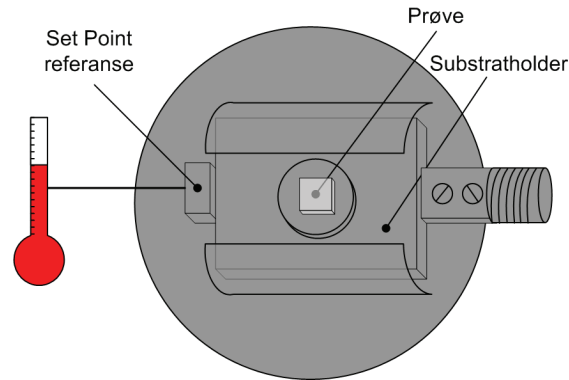


Figur 21: Skisse av PLD system under deponering. Adoptert figur fra referanse [4].

1	Elektronakselerator	12	Varmeelement
2	Laserpuls	13	Fluoriserende skjerm
3	Stråledeler	14	Kammervindu
4	Justerbart apertur	15	Ventil
5	Linse	16	Innlastingskammer
6	Tom targetholder	17	Innlastingsarm
7	Roterbar targetkarusell	18	Dør til innlastingskammer
8	Target	19	Vakuuskammer
9	Sky av ablerte atomer fra target	20	RHEED kamera
10	Substrat	21	Skjold
11	Substratholder		

3.1.2 Temperatur

Ønsket temperatur oppnås ved å velge en sluttemperatur og en gitt temperaturgradient. Systemet starter da gradvis oppvarming av systemet ved regulering av strømmen gjennom en platinum - rhodium tråd som er spunnet over en keramisk plate. Referansen til temperaturen ligger som vist på figur 22 og er tilkoblet et termometer. Varmeelementet ligger rett bak substratholderen i figur 22. Relevante spesifikasjoner for varmeelementet er gitt i tabell 2.



Figur 22: Illustrasjon av varmeelement med påmontert substratholder og prøve. Figuren viser hvor datasystemet (Set Point) temperaturreferanse blir målt.

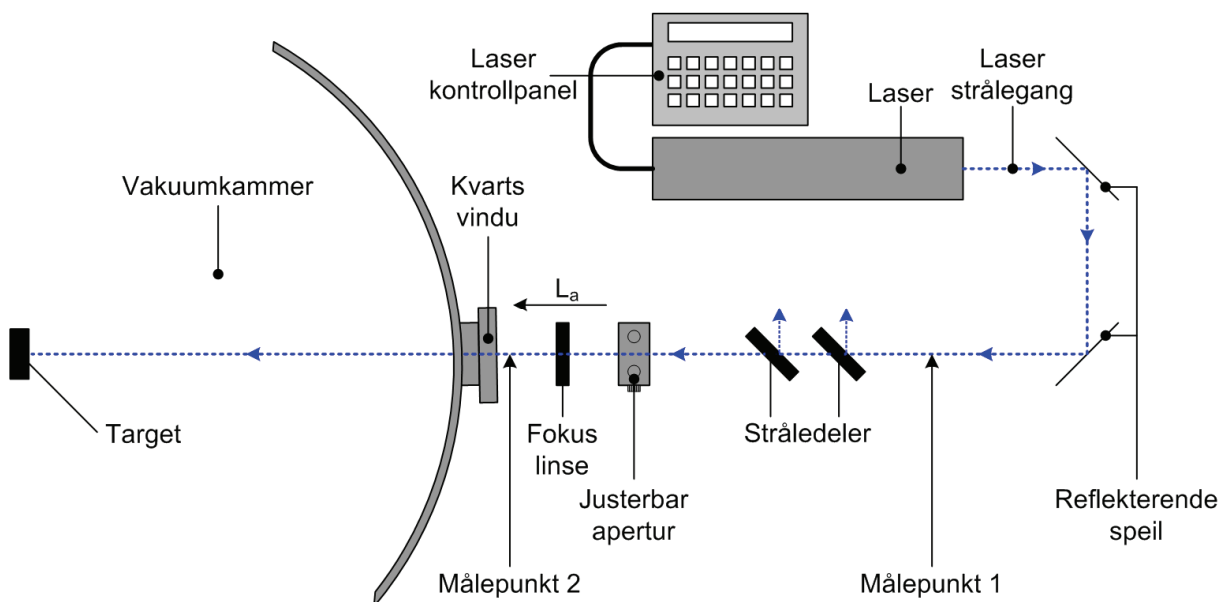
Set Point minimum	30	°C
Set Point maksimum	1000	°C
Maks. temp.grad. - oppvarming	15	°C/min
Maks. temp.grad. - nedkjøling	*	°C/min

Tabell 2: Temperaturspesifikasjoner for PLD systemet. For temperaturgradienter over 15 °C/min og Set Point-temperaturer over 1000 grader øker sannsynligheten for å skade varmeelementet. *Maksimal temperaturgradient ved nedkjøling er gradienten når strømmen blir satt til null. Dette skjer når ramp rate i PLD Control blir satt til 20 °C/min.

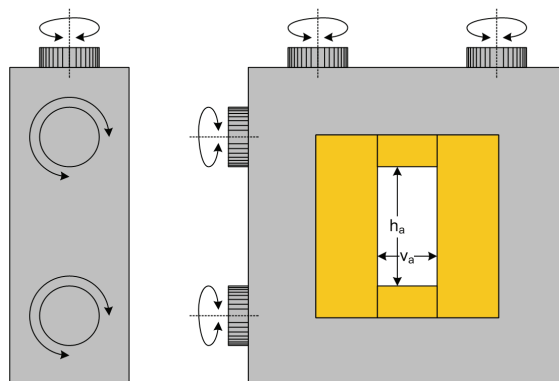
Temperaturen på prøven måles med pyrometer før og etter vekst. Temperaturen på prøven etter vekst er brukt som referanse for deponeringstemperatur. Årsaken til dette er beskrevet i underkapittel 4.1.

3.1.3 Laserfrekvens og laserenergitetthet på target

Lasersystemet er vist i figur 23 og figur 24. Spesifikasjoner for laseren er gitt i tabell 3.



Figur 23: Skisse av alle deler i lasersystemet. Figuren viser at laserenergien som treffer target bestemmes ved en kombinasjon av laserens avgitte effekt, antall stråledeler, en justerbar apertur og lensens fokusposisjon.



Figur 24: Skisse av justerbar apertur sett parallelt og normalt på strålegangen. Tverrsnittarealet av aperturen er gitt av $h_a \cdot v_a$.

Laseren avgir en pulset laserstråle, hvor frekvens og pulsenergi velges i laserens kontrollpanel. I figur 23 er det vist hvordan strålen endrer retning via to totalreflekterende speil. Videre i strålebanen kan en eller to stråledelere monteres. En stråledeler halverer effekten til laserstrålen. Deretter går strålen gjennom en justerbar apertur og fokuseres av en linse før den entrer kammeret gjennom et vindu og treffer target.

Produsent	Lamba Physics	
Type	LPXPro 210	
Bølgelengde	248	nm
Min/Maks frekvens	1/100	Hz
Min/Maks pulsenergi	60/700	mJ
Maks gjennomsnittlig effekt*	65	W
Puls bredde (FWHM)	25	ns
Stråle Divergens	1*3 (hori.*vert.)	mrad

Tabell 3: Spesifikasjoner for laserstråle ved utgangen av laseren. *Målt ved 100 Hz ³³.

Den justerbare aperturen er skissert i figur 24. Maksimal åpning er gitt av h_a lik v_a på 28 mm. Posisjonen til fokuspunktet kan justeres ved å bevege linsen langs aksene L_a i figur 23. Det er vokst filmer med linsen stilt i fire forskjellige posisjoner. Disse vil videre bli omtalt som fokuspunkt 1, 2, 3 og 4. Fokuspunktene er definert ut fra avstanden mellom target og linse, der $A + n \cdot 7$ mm er avstanden, A er en konstant lengde og n er lik 1, 2, 3 og 4 for henholdsvis fokuspunkt 1, 2, 3 og 4.

Effekten i målepunkt 2 er målt før hver deponering. Energitettheten på target (E_t) er estimert fra likning (4). For utledning se vedlegg A.

$$(4) \quad E_t = \left| \frac{K_{lv} \cdot f^2 \cdot W_2}{F \cdot h_a \cdot v_a \cdot (f - P)^2} \right|$$

- K_{lv} er mellom 0 og 1 og avhenger av transmittansen til laser vinduet.
- f er lengden fra linsen til linsens fokuspunkt.
- W_2 er effekten målt i målepunkt 2 vist i figur 23.
- F er laserfrekvens brukt under måling av W_2 .
- h_a er horisontal åpning på justerbar apertur.
- v_a er vertikal åpning på justerbar apertur.
- P er lengden fra linsen til target.

Likning (4) er ikke gyldig dersom overflaten av target ligger svært nær fokuspunktet til linsen. Nøyaktig posisjon av target i forhold til linsen er ikke kjent. Det er derfor valgt å bruke energitettheten i den justerbare aperturen (E_a) som referanse, som er gitt av følgende likning.

$$(5) \quad E_a = \frac{W_2}{F \cdot h_a \cdot v_a}$$

Sammenhengen mellom E_a og E_t er lineær under forutsetning av at overflaten av target ikke ligger i nærheten av fokuspunktet til linsen og K_{lv} er tilnærmet konstant.

3.2 Prosedyre

Det er gjort små endringer av prosedyren gjennom arbeidet. Endringene er utdypet i underkapitlet 3.5. Den generelle prosedyren for alle vekstperioder er beskrevet her. Prosedyren for innstilling av RHEED er en del av vekstprosedyren, siden målingene utføres in situ. Prosedyren krever for øvrig en gjennomgang av selve systemet. Både RHEED prosedyre og system er derfor gjennomgått i underkapittel 3.3.2.

3.2.1 Forberedende prosedyre

Substratene leveres i skiver med dimensjonene $15 \times 15 \times 0.6 \text{ mm}^3$. Disse undersøkes som levert ved XRD ω - skan (rocking curve) rundt (001)-toppen, som gir et mål på krystallinsk uniformitet. Dette gjøres for å se eventuelle forandringer etter vekst eller kutting. Skivene kuttes til 9 like store deler og hver enkel del blir undersøkt med AFM. Avbildningen med AFM gir informasjon om topografien til overflaten av substratene. Det være seg terrassebredden, jevnhet av stegkanter og defekter som hull eller stor tetthet av uønskede partikler. Substrat med defekter er ikke brukt til vekst.

3.2.2 Vekstprosedyre

Før substratet lastes inn i vakuumkanmeret blir det rensert i et acetonbad stimulert av ultralyd i 5 min. For å unngå tørkeflekker gjentas behandlingen i etanol, før substratet blåses tørt med nitrogen og festes til substratholder med sølvlim.

Substratholderen lastes så inn i vakuumkanmeret via innlastingsluken og skyves inn i en spalte på varmeelementet. Når dette er gjort, kan trykk, temperatur, ramperate og S-T avstanden stilles til ønsket verdi. Når trykket er stabilt, starter gradvis oppvarming av varmeelementet. Avhengig av ønsket sluttemperatur, tar det mellom en og to timer før temperaturen er stabil. I dette tidsrommet blir target preablert^{†††}. Target preableres i 12 - 20 min. Under preablasjon blir substratet beskyttet av et skjold vist i figur 21.

Når temperaturen er stabil settes systemet i deponeringsmoden. Det vil si at strømmen i varmelementet holdes konstant, slik at elektronstrålen fra RHEED ikke blir påvirket av et varierende elektromagnetisk felt fra varmeelementet. Laseren stilles så til ønsket effekt og RHEED blir justert. Temperaturen på substratet blir målt med pyrometer. Systemet er nå klart for deponering. Skjoldet fjernes og ablert material fra target deponeres på substratoverflaten.

Etter ønsket veksttid slås laseren av. Temperaturen på substratet blir igjen målt med pyrometer. Deretter starter nedkjøling av systemet. Trykket holdes da konstant på deponeringstrykket. Kammeret pumpes ned når temperaturen er under $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

^{†††} Laser skannes over target for å rengjøre overflaten.

3.3 Analysemetoder

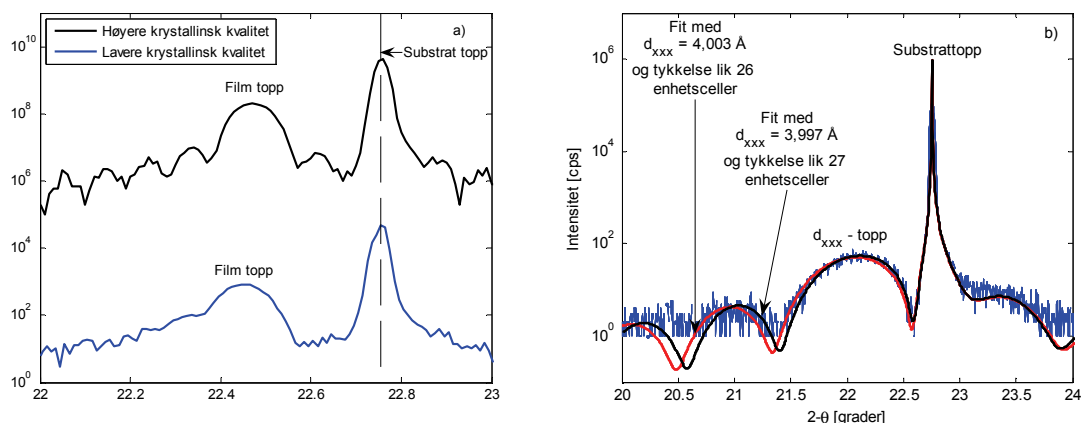
Alle prøver er analysert med RHEED under vekst, og AFM og XRD etter vekst. I tillegg er resistansen til filmene målt ved hjelp av multimeter. Det er videre gjennomgått hva XRD er brukt til i dette arbeidet. Deretter følger en beskrivelse av RHEED - systemet og prosedyre for innstilling og bruk. Til slutt er en kort oppsummering av hva AFM er brukt til og en vurdering av gyldigheten til resistansmålingene.

3.3.1 XRD

Alle filmer er undersøkt med θ - 2θ skann. Det er gjort ω - skann av enkelte filmer og det er gjort resiprok kartlegging av en film.

Gitterparameteren ut av filmplanet (kvasikubisk (110)-SRO) og tykkelsen på filmene er estimert ut fra tilpasningskurver til θ - 2θ skann basert på teori fra referanse [29]. θ - 2θ skann gir også et mål på den krystallinske kvaliteten av filmen ved form, intensitet og symmetrisk plassering av sidelober. Resultater fra ω - skann gir også et målt på filmens krystallinske kvalitet, men da ved bredden av intensitetstoppen. Sistnevnte skyldes at Braggbetingelsen vil være oppfylt for et bredere sett av vinkler for krystaller som ikke er uniforme.

Det resiproke rommet rundt (103)-toppen til STO er gjort for en film. (113)-toppen til SRO ligger i nærheten av denne, og skannet gir derfor et mål på gitterparameteren i planet (kvasikubisk (001)-SRO).



Figur 25: a) viser et eksempel på forskjellen mellom filmer av høy og lav krystallinitet og b) viser hvordan to forskjellige datafit passer til samme XRD θ - 2θ måling dersom sidelober ikke er tydelige.

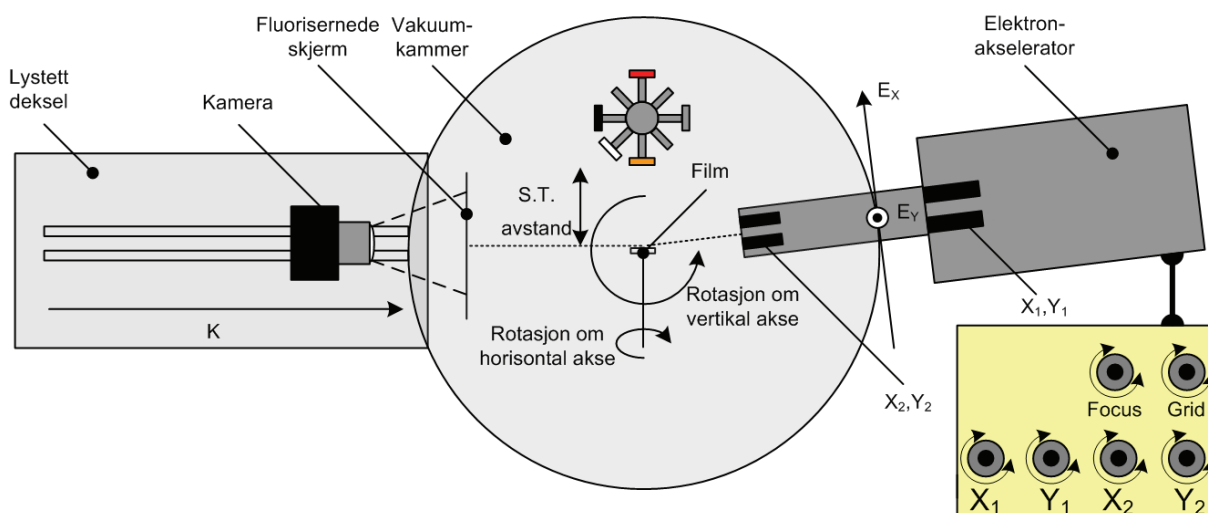
Figur 25 a viser XRD resultater fra to filmer med tilnærmet lik tykkelse, men med ulik krystallinsk kvalitet. Det er tydelig at en degenerering av krystallinitet gir mindre tydelige sidelober. Dette skyldes at økende degenerasjon gir minkende fasekoherens i spredningen fra atomer i krystallen.

Figur 25 b viser to tilpasningskurver, som begge passer til målingen, men gir ulik mål på tykkelse og gitterparameter ut av planet. Problemet er her at intensiteten til lobene ligger nære støygulvet, som en følge av at få atomlag sprer i fase. Med andre ord er filmen tynn.

Gitterparameteren estimeres filmenes Braggtoppbeliggenhet langs aksen 2θ . Tykkelse estimeres ut fra plasseringen av sidelobene i forhold til Braggtoppen. Usikkerheten i estimering vil derfor avhenge av både krystallinsk kvalitet og filmtykkelse. Av hensyn til oversiktighet er dette ikke vist senere i rapporten, men leser gjøres med dette oppmerksom på at det er usikkerhet i XRD målingene.

3.3.2 RHEED

Hensikten med RHEED har vært å avsløre i hvilken vekstmode filmene vokser. For tilfeller av Frank-Van der Merwe vekst er også vekstrate estimert. En skisse av systemet er vist i figur 26. Skissen viser vakuumkanmeret i horisontalplanet. Kamera kan beveges langs akse K, elektronakseleratoren langs aksene E_x og E_y og substratet kan rotes om horisontal og vertikal akse. Påtegnet figur 26 er et kontrollpanel med knappene X_n , Y_n , Focus og Grid. X_n og Y_n kontrollerer retningen av elektronstrålen gjennom akseleratoren. Focus bestemmer fokuspunktet og divergensen til strålen. En kombinasjon av filamentstrøm og Grid bestemmer strålediameteren.



Figur 26: Skisse av RHEED system påtegnet akser som indikerer hvordan de forskjellige bevegelige delene kan justeres. Kontroll panelet er også skissert.

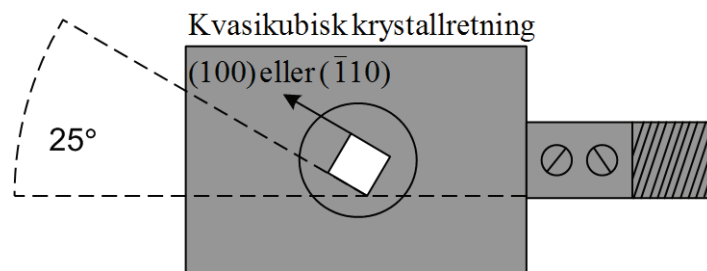
Innstilling av RHEED innebærer orientering av substratet i forhold til elektronstrålen og fokusering av strålen. Prosedyre i følgende underkapittel, må gjøres hver gang RHEED skal brukes. Innstillinger som må gjøres når systemet installeres er ikke beskrevet. Med sistnevnte forutsettes at kamera er fokusert på den fluoriserende skjermen, elektronakseleratoren er riktig stilt i E_y - retning, programmet kSA kommuniserer med kamera og filamentet i akseleratoren er montert riktig. For nærmere beskrivelse henvises til referanse [28]. Spesifikasjoner for RHEED er gitt i tabell 4 på neste side.

Min./Maks. akselerasjonsspenning	1/35	keV
Min./Maks. filamentstrøm	0,01/1,7*	A
Min./Maks. fokus punkt**	100/1000	mm
Min./Maks. strålediameter	0,04/5	mm
Min. stråledivergens	10^{-4}	rad

Tabell 4: Strålespesifikasjoner for RHEED. * Strøm over 1,7 A reduserer levetiden til filamentet merkbart. ** Målt fra kammervegg ²⁸.

3.3.2.1 Prosedyre

Forberedelser til RHEED analysen begynner før substratet er lastet inn i vakuumkanmeret. For å gjøre RHEED analysen lettere, bør substratet limes med en vinkel som vist i figur 27. Dette er spesielt for vårt RHEED system, og skyldes at rotasjon om horisontal akse er begrenset. Elektronikken som styrer RHEED bør slås på 30 min før målingen starter, for å garantere at filamentstrøm, akselerasjonsspenning og stråleregulatorer er stabile. Alle RHEED analyser er gjort med filamentstrøm 1,4 - 1,42 A. Akselerasjonsspenning er satt mellom 25 keV og 30 keV, avhengig av oksygentrykk. Videre innstillinger gjøres etter at temperaturen er stabil og kammeret er satt i deponeringsmoden^{###}.



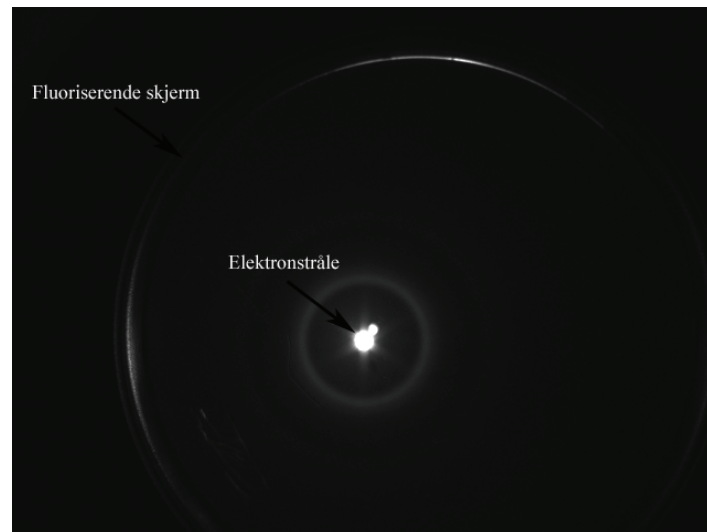
Figur 27: Skisse av optimal orientering av substrat på holder ved bruk av RHEED. Pilen angir (100) eller (-110) planet i substratet.

Anta videre at temperaturen er stabil og systemet er i deponeringsmoden. Først må da elektronakseleratoren stilles riktig på akse E_x . I vårt system er posisjonen avhengig av S-T avstand og følger likning (6).

$$(6) \quad E_x = \{S - T \text{ avst.}\} - 48.63 \text{ mm}$$

^{###} Strømmen i varmelementet holdes konstant, slik at elektronstrålen ikke er påvirket av et varierende elektromagnetisk felt.

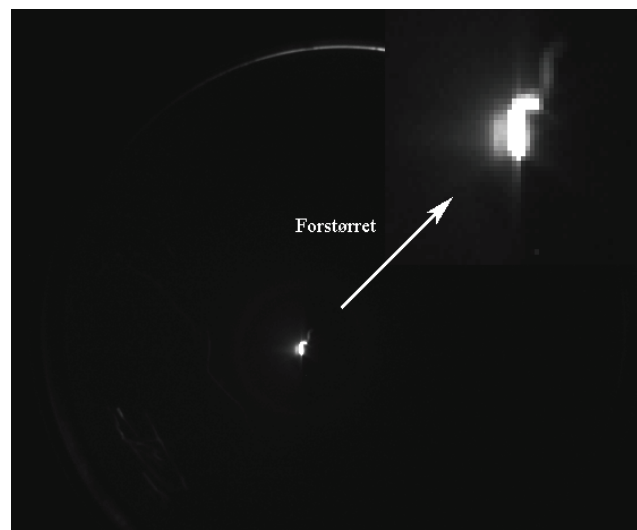
Når dette er gjort skal strålen ha fri bane til den fluoriserende skjermen og kunne ses i programmet kSA som vist i figur 28.



Figur 28: Utseende av fluoriserende skjerm når elektronstrålen har fri bane fra munningen av elektronakseleratoren til skjermen.

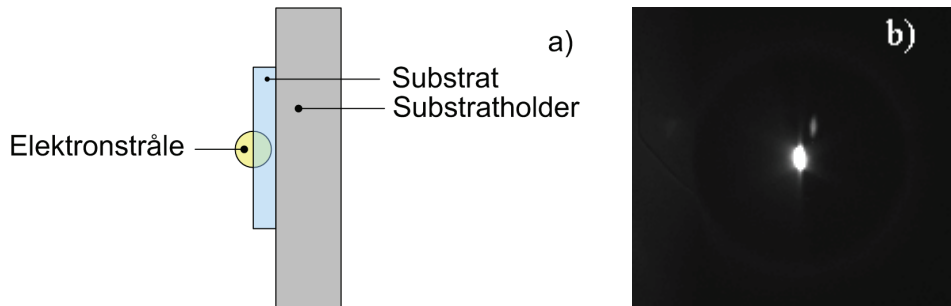
Dersom strålen ikke er synlig på skjermen skyldes dette feil innstilling av stråleretterne i elektronakseleratoren. Disse er merker X_1, Y_1 og X_2, Y_2 i figur 26 og justeres via kontrollpanelet.

Når strålen er synlig på skjermen, må substratet lokaliseres. Dette gjøres ved å styre strålen i retning substratet ved hjelp av stråleretterne X_2 og Y_2 . Det skal være mulig å lokalisere kantene av substratet ved å bevege strålen opp og ned i vertikalplanet. En typisk kant av et substrat er vist i figur 29.



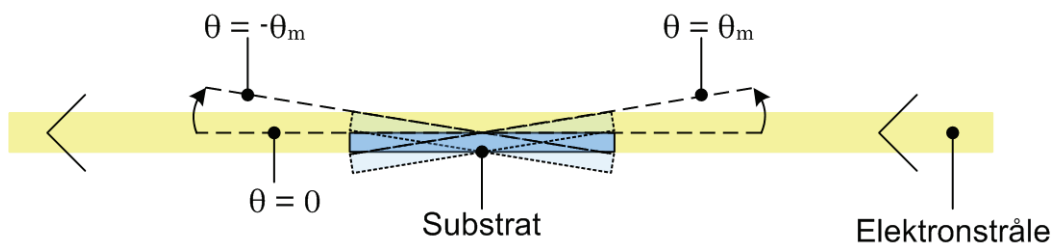
Figur 29: Bilde av substratkant.

Dersom kantene ikke kan lokaliseres er substratets orientering i vertikal dreieretning feil og må justeres. Dette gjøres via PLD Control. Når kantene av substratet er lokalisert, bør strålen flyttes slik at den treffer midt mellom de to. Halvparten av stråleaperturen bør ligge over substratoverflaten, som skissert i figur 30 a. Figur 30 b viser hvordan dette ser ut på den fluoriserende skjermen.



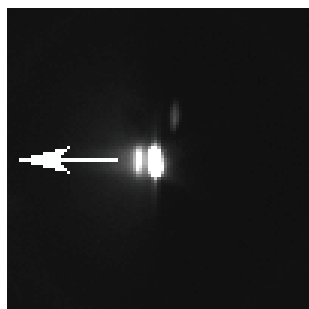
Figur 30: a) viser en skisse av hvordan stråleaperturen ligger halvveis dekket av substratet og b) viser hvordan dette ser ut i virkeligheten.

Det er nå klart for å optimalisere elektronstrålen. Dette gjøres ved å maksimere intensiteten ved hjelp av stråleretterne X_n og Y_n . Deretter justeres Focus og Grid slik at stråleaperturen er sirkulær. Når det er gjort, bør substratet roteres om vertikal akse for å oppnå optimal innfallsvinkel. Dersom innfallsvinkelen avviker med mer enn 3 grader fra optimal innfallsvinkel, vil verken primære eller sekundære diffraksjonspunkter være synlige.



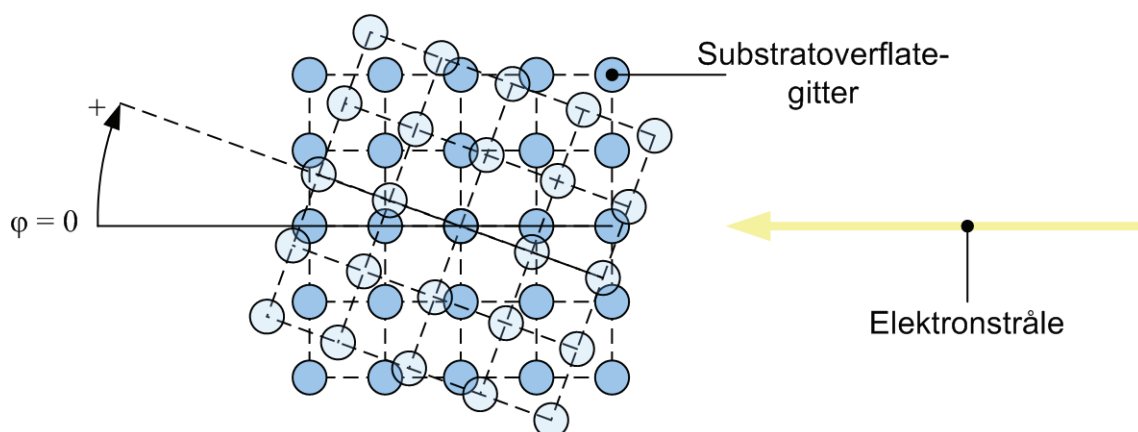
Figur 31: Skisse av hvordan elektronstrålen blir blokkert ved to grenser i rotasjon om vertikal akse. $\theta = 0$ er her valg som referanse for der strålen er parallell med substrat overflaten. Grensene der strålen blir fullstendig blokkert er da gitt av $\pm\theta_m$.

I figur 31 er $\theta = 0$ valgt som referanse der elektronstrålen faller parallelt med substratets overflate. Som figuren viser, er elektronstrålen blokkert for $|\theta| > \theta_m$. Dersom verken primær eller sekund diffraksjonspunkt er synlige, er det hensiktsmessig å rotere substratet slik at θ_m og $-\theta_m$ blir oppdaget. Optimal innfallsvinkel vil ligge nære midtpunktet mellom disse.



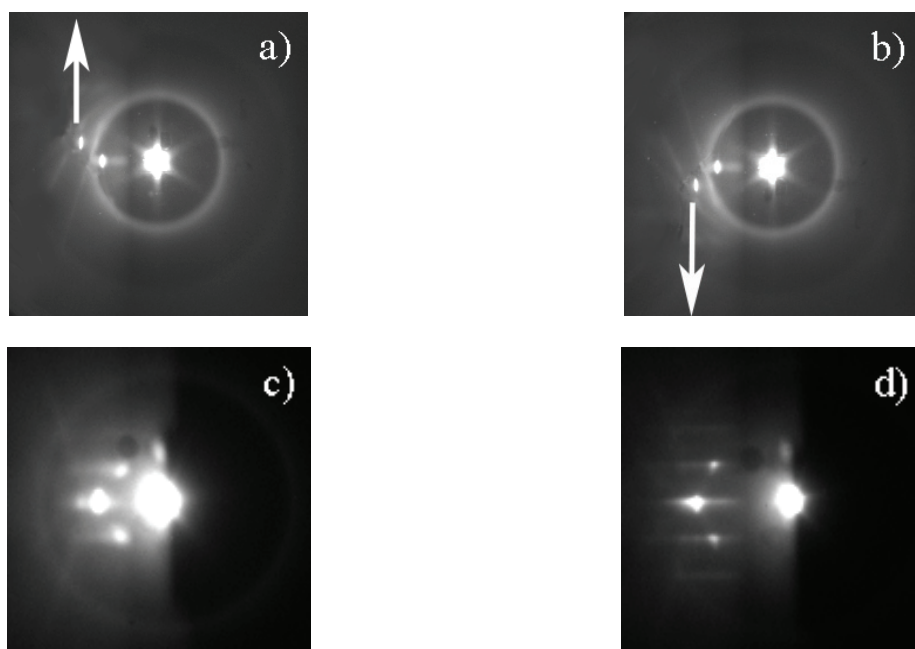
Figur 32: Bildeserien viser diffraksjonsmønsteret for tilfellet der innfallsvinkelen er 1 grad for liten. Pilen viser hvordan primærrefleksjonen flytter seg når innfallsvinkelen øker.

I figur 32 er det vist hvordan diffraksjonsmønsteret vil se ut for en innfallsvinkel som er en grad mindre enn optimalt. Pilen i figuren viser i hvilken retning diffraksjonspunktet flytter seg når innfallsvinkelen øker. Ved innstilling blir derfor substratet først rotert slik at mønsteret ligner det i figur 32. Deretter økes innfallsvinkelen med 1 grad.



Figur 33: Rotasjon av gitteret rundt horisontal akse. $\varphi = 0$ er optimal orientering av substratet i vertikalplanet.

Når optimal innfallsvinkel er innstilt, må substratet roteres om horisontal akse, slik at projeksjonen av elektronstrålen ned i overflaten ligger parallelt med en av hovedaksene i krystallen. I figur 33 er dette der $\varphi = 0$. Dette tilsvarer en orientering av overflatens resiproke gitter i forhold til bølgevektoren til innkommende elektroner som vist i figur 15 i underkapittel 2.6.3.2. Da omtrentlig atomorientering vanligvis kan estimeres ut fra kantene av substratet, som vist i figur 27, kan store avvik fra optimal orientering ses med det blotte øyet. Det er derfor hensiktsmessig å først justere φ etter øyemål. Finjustering gjøres ved å se på diffraksjonsmønsterets utseende på den fluoriserende skjermen.



Figur 34: Bildeserien viser a) φ feil med 1 til 2 grader, b) φ feil med -1 til -2 grader, c) optimal φ og feil fokus og grid og d) optimal φ , fokus og grid. Pilene i a og b viser i hvilken retning diffraksjonspunktene vil bevege seg når avvik fra optimal φ øker.

I figur 34 er det vist hvordan diffraksjonsmønsteret vil se ut ved forskjellige avvik fra optimal φ . Pilene markerer i hvilken retning diffraksjonspunktene vil flytte seg når avvik fra optimal φ øker. Figur 34 a viser φ feil med 1 til 2 grader og b) φ feil med -1 til -2 grader. Figur 34 c viser optimal φ . Sekundære diffraksjonspunkt ligger da symmetrisk om primærrefleksjonen.

Når dette mønsteret fremtrer, må fokus og grid ofte justeres igjen. Forskjellen mellom figur 34 c og d viser en typisk overgang fra feil til riktig grid og fokus. Målet er å redusere stråleaperturen, samtidig som intensiteten bevares. Dette gjøres for å minimere midlingseffekter beskrevet i underkapittel 2.6.3.5, og er spesielt viktig for vårt system, da RHEED er påvirket av vibrasjonsstøy fra vakuumpumper i øvrige deler av PLD systemet.

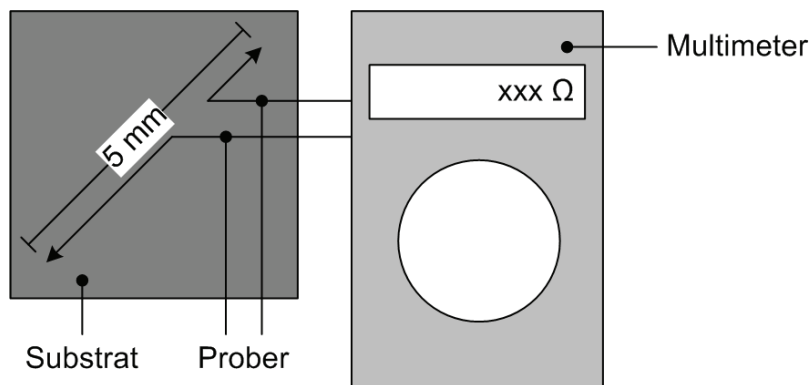
Når diffraksjonsmønsteret er som vist i figur 34 d, kan RHEED målingene begynne. Dette gjøres ved å plote intensiteten i et av de tre diffraksjonspunktene. Det har vist seg hensiktsmessig å bruke primærrefleksjonen, da intensiteten i sekundære diffraksjonspunkt har en tendens til å forsvinne helt ved høy overflateruhet.

I figur 34 a og b er det en meget tydelig ring rundt punktet på skjermen opplyst av hovedstrålen. Det er ikke forstått hva denne skyldes. Det er ikke vist at den påvirker målingene på noen måte.

3.3.3 AFM

Topografien til alle filmer er avbildet ved hjelp av AFM i tapping mode. Det er for de fleste filmer undersøkt kvadratiske areal fra 1 - 10 μm^2 . Nøyaktig hvilke areal som er undersøkt på de forskjellige filmene er vist i tabell 8.

3.3.4 Resistansmålinger



Figur 35: Skisse av oppsett for måling av resistans. Figuren viser hvor probene blir plassert på substratet og avstanden mellom de to.

Motstanden til filmene er målt med et multimeter som vist på figur 35. Måleverdien vil avhenge av avstanden mellom probene, motstand i kontaktpunktet og tykkelsen på filmen. Da probene er håndholdte, er ikke avstanden mellom probene og motstanden i kontaktpunktene nøyaktig lik ved hver måling. Tykkelsen på filmene varierer avhengig av deponeringsrate og deponeringstid. Det er derfor forbundet usikkerhet til denne målemetoden.

Vår erfaring viser for øvrig at målt resistans multiplisert med tykkelse estimert fra XRD resultater (RT - verdi) er tett knyttet til filmkvalitet. Filmer med gitterparameter ut av planet nært optimal og lav overflateruhet har generelt lav RT - verdi. Da det er kjent at SRO skal være et ledende oksid, er motstand ganger tykkelse brukt som estimat på ledningsevnen til filmene.

3.4 Target og substratmaterial

Alle filmer i arbeidet er vokst på (001)-orientert STO-substrat. Alle substrat er overflate- behandlet av produsent og har TiO_2 terminert overflate. Spesifikasjoner for substrat er gitt i tabell 5.

Produsent	Shinkosha Co., Ltd. (Japan)	
Overflateorientert	(001)	
Slipevinkel	0,02 - 0,2	grader
Terrasebredde	125 - 1000	nm

Tabell 5: Substratspesifikasjoner

Det er brukt to forskjellige target. Disse er navngitt target 1 og target 2. De er begge av SRO og produsert av henholdsvis Fruuchi og Kojundo-kagaku i Japan.

3.5 Vekstperioder

I løpet arbeidet er det gjort fortløpende forbedringer av system og prosedyre for å utelukke feilkilder og optimalisere kontroll av vekstparametere. På grunnlag av dette kan arbeidet deles inn i fire vekstperioder.

Det var i første del av arbeidet, periode P1, stor usikkerhet i temperatur. Det ble også brukt flere forskjellige substratholdere, og holderne ble pusset med sandpapir for å fjerne limrester før nye substrat ble limt på. Senere i arbeidet, periode P2, ble sistnevnte ikke gjort. Det ble da også gått over fra å bruke flere substratholdere, til å bruke kun en. Denne ble varmebehandlet i 1000 °C i 5 timer før bruk. Limeprosedyren ble samtidig optimalisert med hensyn på mengde lim og tørketid. Den endelige limeprosedyren er beskrevet i underkapittel 4.3.

Deretter, i periode P3, ble det funnet en god temperaturreferanse i systemet og deponeringstemperaturen ble reproducerbar. Target ble også byttet. Til slutt i arbeidet, periode P4, ble prosedyren for innstilling av laseren optimalisert. Den endelige prosedyren for innstilling av laseren er beskrevet i underkapittel 4.2. En oppsummering av dette avsnittet er gitt i tabell 6.

	Periode P1	Periode P2	Periode P3	Periode P4
Antall brukte substratholdere	flere	1	1	1
Pussing av holder med sandpapir	JA	NEI	NEI	NEI
Target nr	2	2	1	1
Limeprosedyre optimalisert	NEI	JA	JA	JA
Temperatur måling optimalisert	NEI	NEI	JA	JA
Innstilling av laser optimalisert	NEI	NEI	NEI	JA

Tabell 6: Definisjon av vekstperiodene P1 til P4. Tabellen viser hvilke endringer som er gjort i de forskjellige periodene.

3.6 Vekstparametere

I dette kapitlet er alle prøver med tilhørende vekstparametere presentert. Felles for alle prøver er at de er vokst på SrTiO₃ substrat i en ren oksygenatmosfære. Andre vekstparametere er gitt i følgende tabell.

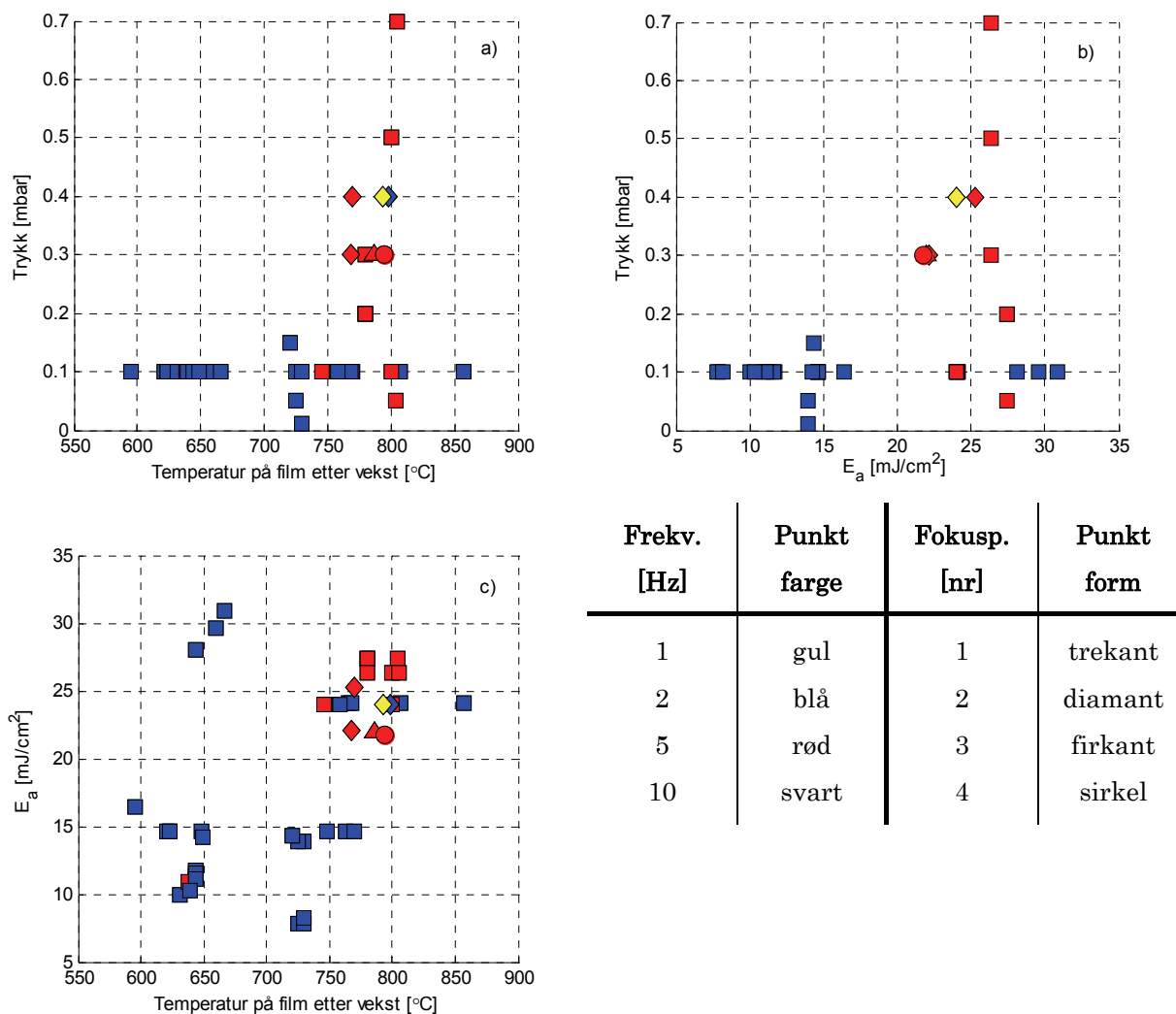
Film Navn	Sub. terr. bredde [nm]	Vekstperiode	S-T avst. [mm]	Trykk [mbar]	Temp* før [°C]	Temp* etter [°C]	Laser Spen. [kV]	Fokus pos. [a.u.]	Laser frek. [Hz]	E _a [mJ/cm ²]	Depo. tid. [min]
d1	1125	P1	60	0,1	674	725	16,8	3	2	7,9	90
d2	620	P1	60	0,1	670	730	17	3	2	7,8	90
d3	950	P1	60	0,1	680	730	17,2	3	2	8,2	90
d4a/b	-	P1	60	0,1	680/672	693/693	18	3	2	8,0	90
d4c/d	-	P1	60	0,1	660/653	680/677	18	3	2	8,0	90
d6	-	P1	60	0,1	671	673	17,8	3	2	7,7	11,83
d7	280	P1	60	0,1	668	730	19	3	2	13,9	60
d8	430	P1	60	0,1	668	725	19,2	3	2	13,9	60
d9	560	P1	60	0,01	668	720	20,9	3	2	14,3	60
d10	190	P1	60	0,05	669	763	16,6	3	2	14,6	60
d11	240	P1	60	0,15	695	748	16,4	3	2	14,6	60
d12	260	P1	60	0,1	711	770	16,7	3	2	14,6	60
d13	140	P1	60	0,1	600	648	16,6	3	2	14,6	60
d14	160	P1	60	0,1	575	621	16,8	3	2	14,6	60
d15	150	P1	60	0,1	597	623	17	3	2	14,6	122
d16	850	P1	60	0,1	583	623	17	3	2	14,6	120
d17	250	P1	60	0,1	549	595	17,2	3	2	16,4	120
d18	900	P1	60	0,1	600	643	-	3	-	-	79
d19	200	P2	60	0,1	601	643	24	3	2	11,7	60
d20	200	P2	60	0,1	610	643	24	3	2	11,3	61
d21	330	P2	60	0,1	601	631	24	3	2	10	60,15
d22	350	P2	60	0,1	607	638	24	3	5	10,9	60,15
d23	160	P2	55	0,1	603	644	24	3	2	11,6	60,15
d24	420	P2	50	0,1	597	644	24	3	2	11,1	60,15

Film Navn	Sub. terr. bredde [nm]	Vekstperiode	S-T avst. [mm]	Trykk [mbar]	Temp* før [°C]	Temp* etter [°C]	Laser Spen. [kV]	Fokus pos. [a.u.]	Laser frek. [Hz]	E _a [mJ/cm ²]	Depo. tid. [min]
d25	450	P2	45	0,1	582	639	24	3	2	10,3	60,15
d26	300	P3	60	0,1	604	644	24	3	2	28,1	60,15
d27	440	P3	60	0,1	612	649	24	3	2	14,2	30,15
d28	560	P3	60	0,1	610	660	24	3	2	29,6	30,15
d29	390	P3	60	0,1	610	666	24	3	2	30,8	30,2
d30	200	P3	60	0,1	730	765	24	3	2	24,1	90
d31	560	P3	60	0,1	755	807	24	3	2	24,1	90
d32	390	P3	60	0,1	850	857	24	3	2	24,1	90
d33	510	P3	60	0,1	738	768	24	3	2	24,1	90
d34	530	P3	60	0,1	726	750	24	3	10	24,0	30
d35	270	P3	60	0,1	725	746	24	3	5	24,0	60
d36	590	P3	60	0,1	716	758	24	3	2	24,0	90
d37	320	P3	60	0,1	770	800	24	3	5	24,0	60
d38	250	P3	60	0,05	740	804	24	3	5	27,4	60
d39	470	P3	60	0,2	760	780	24	3	10	27,4	21
d40	640	P3	60	0,2	745	780	24	3	5	27,4	60
d41	400	P3	60	0,5	730	800	24	3	5	26,3	60
d42	1030	P3	60	0,3	750	780	24	3	5	26,3	60
d43	180	P3	60	0,7	790	805	24	3	5	26,3	60
d44	900	P3	60	0,4	750	770	24	3	5	25,3	60
d45	730	P3	60	0,4	760	798	24	3	2	24,0	60
d46	910	P3	60	0,4	760	793	24	3	1	24,0	90
d47	600	P4	60	0,3	720	768	24	2	5	22,1	30
d48	730	P4	60	0,3	738	786	24	1	5	21,9	35
d49	1080	P4	60	0,3	760	794	24	4	5	21,7	61

Tabell 7: Vekstparameter for samtlige filmer. *Temperaturen på substratet før og etter deponering.

3.7 Veksthistorikk

Tabellen på foregående sider viser at det i alt er vokst 49 filmer. En grafisk oversikt over spekteret av vekstparametere som er undersøkt er vist i figur 36.



Figur 36: Grafisk oversikt over spekteret av parametere som er blitt undersøkt. Tabellen i nedre høyre hjørne av figuren avgir form og farge av hvert datapunkt som funksjon av laserfrekvens og fokuspunkt. a) viser punktene projisert ned i spekteret av trykk og temperatur, b) punktene projisert ned i spekteret av trykk og E_a og c) punktene projisert ned i spekteret av E_a og temperatur. Noter at temperaturen er temperaturen etter vekst målt på filmoverflaten med pyrometer.

Av figur 36 går det frem at filmene er vokst over et stort spekter av vekstparametere. Temperaturen er undersøkt fra 595 til 857 °C, trykket fra 0.01 til 0.7 mbar og E_a er fra 8 til 30 mJ/cm². Det er vokst filmer med laserfrekvens fra 1 til 10 Hz og undersøkt fire forskjellige fokuspunkt. Filmenes S-T avstand kommer ikke frem i figur 36, men er undersøkt fra 45 - 60 mm.

3.8 Analysemetoder

Hvilke analyser som er gjort for de forskjellige prøvene er vist i tabell 8. Alle substrat er avbildet med AFM med dimensjonene 1*1 μm^2 eller 2*2 μm^2 , 5*5 μm^2 og 10*10 μm^2 . I tabell 8 er bare dimensjoner på AFM av grodde filmer inkludert.

Navn	AFM [μm^2]					RHEED			XRD						
	1*1	2*2	3*3	5*5	10*10	Bilde av dif.møn.		Intens. Osci	Rocking curve		2- θ skan				RSM
						F.	E.		(001) STO	(110) SRO	(110) SRO	(220) SRO	3 θ - 120 $^\circ$	(440) SRO	
d1	√	-	-	-	√	-	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d2	-	√	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d3	√	-	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d4a/b	-	-	-	-	-	√	√	√	√	-	√	√	-	-	-
d4c/d	-	-	-	-	-	√	√	√	-	-	-	-	-	-	-
d6	-	-	-	-	-	√	√	√	-	-	-	-	-	-	-
d7	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-	√	√	√	-	-
d8	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-	√	√	√	-	-
d9	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-	√	√	-	-	-
d10	√	-	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d11	-	√	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d12	√	-	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d13	√	-	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d14	√	-	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d15	√	-	-	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d16	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-
d17	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-	√	√	-	-	-
d18	√	-	√	√	√	√	-	√	√	√	√	√	-	-	-
d19	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-	-
d20	√	-	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-	-	-
d21	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-	-
d22	√	-	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d23	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-	-

Navn	AFM [μm^2]					RHEED			XRD						
	1*1	2*2	3*3	5*5	10*10	Bilde av dif.møn.		Intens. Osci	Rocking curve		2- θ skan				RSM (103) STO
						F.	E.		(001) STO	(110) SRO	(110) SRO	(220) SRO	3 θ - 120 $^\circ$	(440) SRO	
d24	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-	-
d25	√	-	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d26	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d27	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d28	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d29	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d30	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d31	-	-	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	-	-
d32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d33	-	-	-	√	-	√	√	√	√	√	-	√	√	√	-
d34	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d35	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d36	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d37	√	√	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d38	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-	√	√	√	-
d39	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d40	√	√	-	√	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-
d41	√	√	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d42	√	√	-	√	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	-
d43	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
d44	√	-	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d45	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d46	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d47	√	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d48	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-
d49	-	√	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	-

Tabell 8: Analysemetoder for samtlige prøver. √ er gjort og - er ikke gjort.

Det går klart frem av tabell 8 at alle filmene ikke er undersøkt med nøyaktig samme sett av analysemetoder. Dette skyldes at det i noen tilfeller ikke var mulig å gjennomføre analysen pga. utfallet av veksten. I andre tilfeller har en begrenset analyse vært tilstrekkelig for videre fremdrift i arbeid. Filmene d4a/b, d4c/d, d6 og d33 skiller seg ut ved at svært få eller ingen av analysemetodene er utført på disse.

Filmene d4a, d4b, d4c og d4d ble vokst ved samme deponering. Fire 5*5 mm² substrat ble limt på samme substratholder ved siden av hverandre. Målet med denne serien var å undersøke om vekstforholdene er avhengig av substratets posisjon på holderen. Av ukjent årsak ble filmene meget tynne og estimering av deponeringsraten usikker. Da det først og fremst var deponeringsraten som funksjon av posisjon som ville undersøkes, ble forsøket regnet som mislykket. Videre analyse av filmene med AFM ble ikke prioritert.

RHEED målinger fra film d6 viste at deponeringsrate var lav. Filmen ble estimert til være så tynn at videre XRD analyse var lite hensiktsmessig. Analyse med AFM kunne blitt utført, men ble vurdert unødvendig for videre fremdrift i arbeidet.

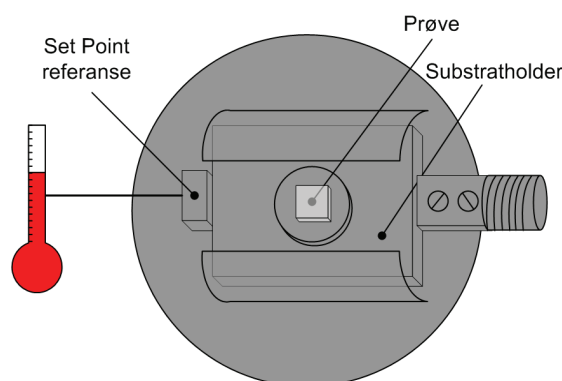
Film d33 er, som vist i tabell 7, vokst med en deponeringstemperatur på over 850 °C. Substratet heftet seg meget godt til substratholderen ved denne temperaturen, og filmen kom av i så små biter at analyse med AFM og XRD var umulig.

4 Instrumentering - Resultat og diskusjon

Begrenset reproducerbarhet har gjort det nødvendig å utføre eksperimenter for å kartlegge feil og usikkerhet i målemetoder, system og prosedyre. Resultatene viser at de største feilkildene ligger i måling og innstilling av temperatur og laserenergitetthet på target. Videre følger resultater fra undersøkelsene gjort for å minimere usikkerhet i temperatur og energitetthet på target med tilhørende diskusjon. Det er også inkludert et kapittel som beskriver forsøk gjort for å avsløre innvirkningen av endringer i limeprosedyre.

4.1 Temperatur

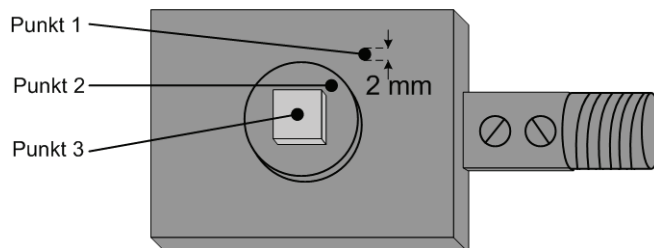
Ønsket temperatur oppnås som sagt ved å velge en sluttemperatur i PLD Controle, kalt Set Point, og en gitt temperaturgradient. Referansen til Set Point er markert i figur 37. Da datasystemets temperaturreferanse er et annet sted enn der substratet er montert, er det naturlig at substratet ikke holder samme temperatur som Set Point. Dette er i utgangspunktet ikke et problem dersom temperaturforskjellen er konstant og reproducerbar.



Figur 37: Illustrasjon av varmeelement med påmontert substratholder og prøve.

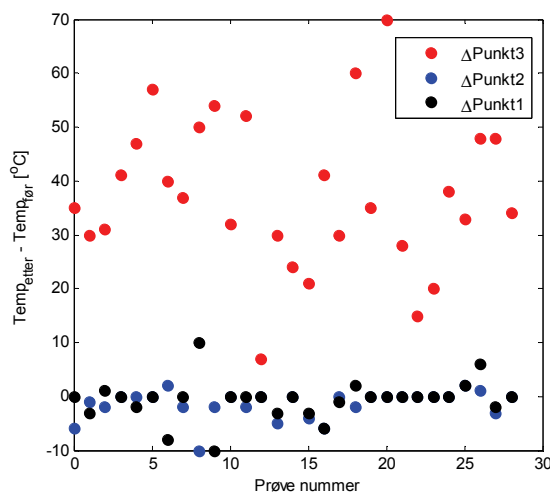
Målinger av substrattemperatur med pyrometer før deponering, viser at samme Set Point temperatur gir substrattemperaturer som varierer over et temperaturområde på 50 grader. Målinger av substrattemperatur etter deponering, viser at temperaturen varierer under deponering, selv om Set Point, i følge datasystemet, er konstant. Årsaken til disse to effektene er undersøkt inngående.

4.1.1 Stabil temperatur på holderen under deponering



Figur 38: Illustrasjon av substratholder med pålimt substrat avmerket hvor temperaturen ble målt før og etter deponering. Størrelsen på punktene viser usikkerheten i posisjonen til målepunktet.

Før og etter hver deponering er temperaturen målt med pyrometer på tre forskjellige steder. Disse punktene er vist på figur 38. Figuren viser at punkt 1 og 2 ligger på substratholderen. Punkt 3 ligger på substratet. Differansen mellom temperaturen før og etter deponering i de tre punktene er gitt i figur 39.



Figur 39: Temperaturforskjellen $\Delta = \text{temp}_{\text{etter}} - \text{temp}_{\text{før}}$ målt ved punkt 1, 2 og 3. Grafen viser tydelig at temperaturen på substratet øker med opp til 70 grader under deponering. Temperaturen på holder er mer stabil. Dette tyder på at temperaturstigningen på substratet ikke er reell, men skyldes en forandring i emissivitet.

Det er fra figur 39 klart at temperaturen i punkt 1 og 2 er relativt stabil i forhold til temperaturen i punkt 3. Temperaturen i punkt 1 og 2 varierer maksimalt 10 grader under deponering. En variasjon av denne størrelsesordenen kan forklares ved at pyrometeret ikke er rettet mot nøyaktig samme punkt ved måling før og etter deponering, som vist i figur 38. Temperaturen i punkt 1 og 2 er fra dette regnet som gode referanser for systemet.

4.1.2 Økning i temperaturen på substratet under deponering

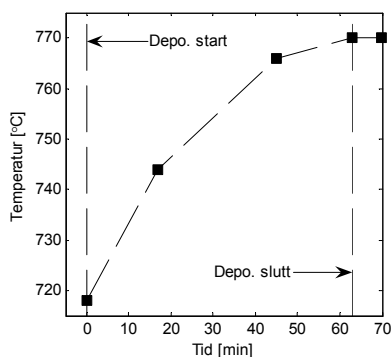
Det er fra figur 39 tydelig at temperaturen er økende i punkt 3 under deponering. Det er antatt at dette skyldes at alle prøver er vokst på STO-substrat, som er gjennomsiktig for pyrometerets bølgelengde. Det betyr at man i realiteten måler temperaturen bak substratet, der holderen er dekket av et lag sølvlim. Målt temperatur med pyrometer følger likning (7) ³⁰:

$$(7) \quad T_{\text{målt}} = \frac{1}{\frac{1}{T_{\text{reell}}} + \frac{\lambda}{C_2} \cdot \ln\left(\frac{\epsilon_{\text{set}}}{\epsilon_{\text{reell}}}\right)},$$

der ϵ er emissivitet, λ er bølgelengden til pyrometeret, C_2 er en strålingskonstant og T er temperatur. Ved en førsteordens tilnærming kan likning (7) uttrykkes som:

$$(8) \quad T_{\text{målt}} = T_{\text{reell}} - \frac{\lambda T_{\text{reell}}^2}{C_2 \epsilon_{\text{set}}} (\epsilon_{\text{set}} - \epsilon_{\text{reell}})$$

Pyrometeret er forhåndsinnstilt på emissivitet 0,7 (ϵ_{set}) og emissiviteten til sølv avhenger av overflatemorfologi og temperatur, men er generelt under 0,1 ³¹. Av likningen (8) er det da klart at målt temperaturen blir lavere enn den reelle.



Figur 40: Målt temperaturøkning under vekst for en film med endelig tykkelse 80 Å. Grafen viser at temperaturgradienten avtar som funksjon av deponeringstiden. I løpet av de siste 20 minuttene øker temperaturen bare fire grader. Dette tyder på at temperaturen når et metningspunkt der filmen er over en gitt tykkelse. Resultatene i denne grafen er hentet fra tidligere arbeid ³⁶.

Når deponeringen starter blir overflaten av substratet gradvis dekket av SRO. I figur 40 er temperaturstigningen plottet som funksjon av tid, for vekst av en film med endelig tykkelse 80 Å. Det er tydelig at temperaturen stiger med en synkende temperaturgradient, og når et metningspunkt nær endt vekst. Disse resultatene antyder at SRO blir ugjennomtrengelig for pyrometerets bølgelengde ved omtrent 80 Å.

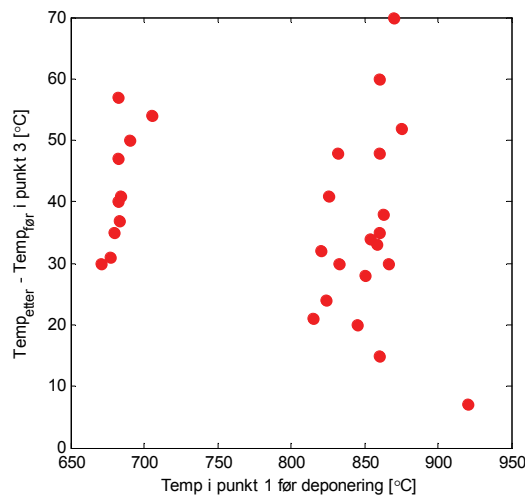
Temperaturøkningen i målepunkt 3 under deponering kan ved hjelp av likning (7) uttrykkes som følger:

$$(9) \quad \Delta T_{\text{målt}} = T_{\text{reell-før}} - \frac{\lambda T_{\text{reell-før}}^2}{C_2 \epsilon_{\text{set}}} (\epsilon_{\text{set}} - \epsilon_{\text{reell-før}}) - T_{\text{reell-etter}} + \frac{\lambda T_{\text{reell-etter}}^2}{C_2 \epsilon_{\text{set}}} (\epsilon_{\text{set}} - \epsilon_{\text{reell-etter}})$$

Dersom vi antar at den reelle temperaturen er tilnærmet konstant gjennom hele vekstperioden, kan likning (9) reduseres til følgende:

$$(10) \quad \Delta T_{\text{målt}} = \frac{\lambda T_{\text{reell}}^2}{C_2 \epsilon_{\text{set}}} (\epsilon_{\text{reell-før}} - \epsilon_{\text{reell-etter}})$$

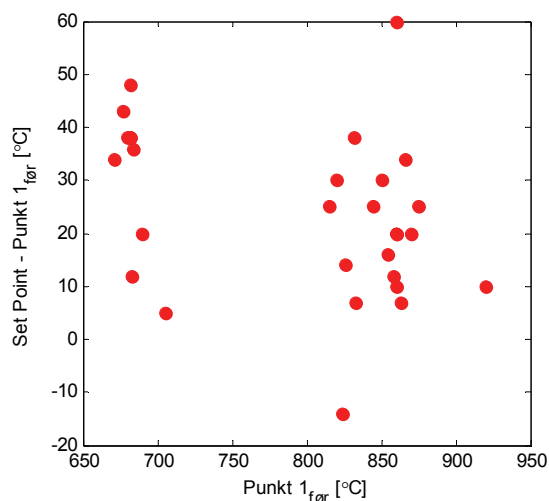
Temperaturdifferansen vil altså variere som funksjon av temperatur og forskjellen mellom emissivitet på baksiden av substratet og på overflaten av filmen etter vekst.



Figur 41: Differansen mellom temperaturen før og etter vekst i punkt 3 som en funksjon av temperaturen i punkt 1.

I figur 41 er differansen i temperatur i målepunkt 3 før og etter deponering plottet som funksjon av temperaturen i punkt 1 før deponering. Da temperaturen i punkt 1 er vist å være en god referanse, antyder figuren to ting. Før det første er differansen ikke proporsjonal med kvadratet av den reelle temperaturen, som forventet av likning (10). For det andre gir en og samme temperatur ulike differanser. Dette antyder at emissiviteten på baksiden av substratet eller på filmoverflaten ikke er en funksjon av temperatur alene og varierer mellom hver deponering. Årsaken til dette er foreløpig usikker. Resultatene viser uansett at temperaturen på substratet før deponering ikke er reproducerbar.

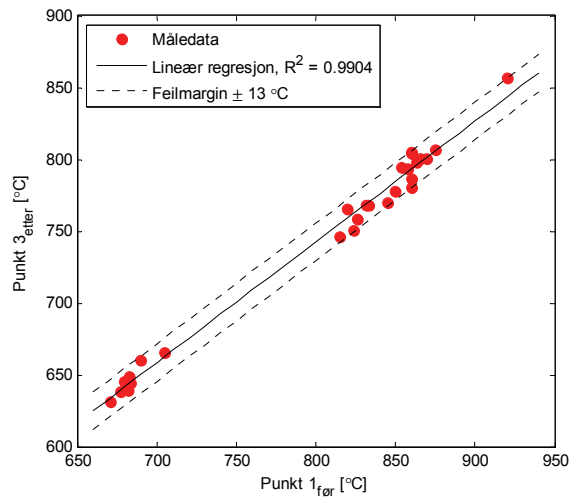
4.1.3 Usikkerhet i Set Point - temperatur



Figur 42: Temperaturforskjellen mellom Set Point og målt temperatur i Punkt 1 før deponering. Grafen viser hvordan temperaturforskjellen mellom Set Point og Punkt 1 ikke er reproducerbar.

Differansen mellom Set Point og temperatur i punkt 1 målt før deponering, er vist i figur 42. Figuren viser stor variasjon mellom hver deponering. Da temperaturen i punkt 1 er vist å være en god referanse antyder dette at Set point ikke det. Det er antatt at variasjonen skyldes at spalten som substratholderen skyves inn i på varmeelementet, ikke er nøyaktig tilpasset holderen. Plasseringen av holderen vil derfor variere noe mellom hver deponering. Dette kan påvirke varmeoverføringen til både substratholder og referansepunkt for Set Point.

4.1.4 Reproduserbar deponeringstemperatur



Figur 43: Temperaturen i punkt 3 etter deponering som funksjon av temperaturen i punkt 1 før deponering. Regresjonen kan brukes til å forutsi temperaturen på prøven etter deponering.

I figur 43 er temperatur på substrat etter deponering plottet som funksjon av temperaturen i punkt 1 før deponering. En lineær regresjon for punktene gir likning (11).

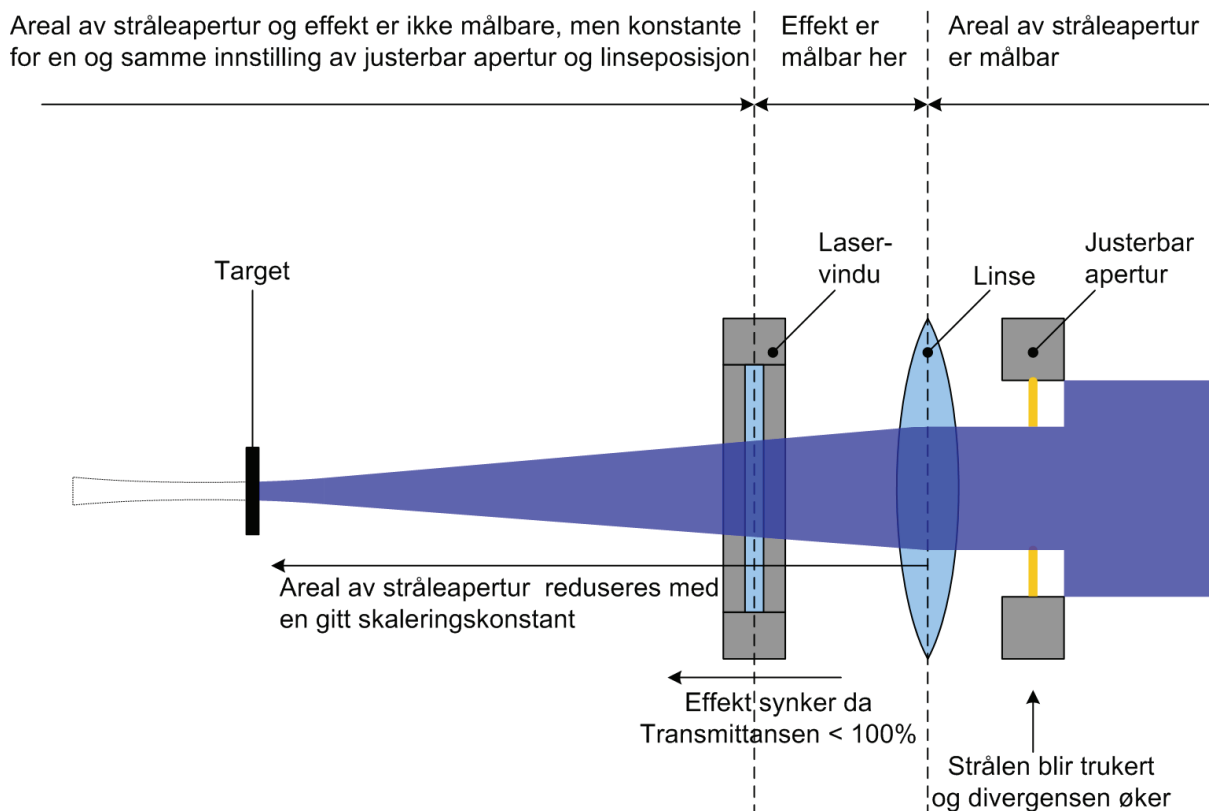
$$(11) \quad T_{\text{substrat etter depo}} = 0,8407 \cdot T_{\text{punkt 1 før depo}} + 70,011 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Figuren viser at temperaturen i punkt 1 kan brukes til å forutsi temperaturen på substrat etter deponering med en feilmargin på $\pm 13 \text{ } ^\circ\text{C}$. Altså er temperaturen på substratet etter deponering reproduserbar med en usikkerhet på $\pm 13 \text{ } ^\circ\text{C}$.

4.2 Laserenergitetthet på target

Begrenset reproduserbarhet er et kjent problem ved bruk av PLD ^{24, 25}. Det er antatt at dette først og fremst skyldes vanskeligheter med å reproducere laserenergitettheten på target nøyaktig ²⁴. En analyse av lasersystemet er i etterkant av forsøkene blitt gjort for å bestemme usikkerheten i laserenergitetthet på target i vårt system.

Som beskrevet i kapittel 3.1.3, er lasersystemet sammensatt av en rekke forskjellige deler. Av hensyn til videre diskusjon, er systembeskrivelsen gjentatt. Avgitt effekt og laserfrekvens fra laseren bestemmes i laserens kontrollpanel. Her settes en spenning og en ønsket frekvens. Strålen går via 2 totalreflekterende speil før den ser target. I strålebanen kan en eller to stråle splittere plasseres som hver halverer effekten til laseren. Før strålen entrer kammeret går den gjennom en justerbar apertur og en linse som fokuserer strålen ned på target. Sistnevnte er vist i figur 44. I figuren er det vist også hvor effekten blir målt.

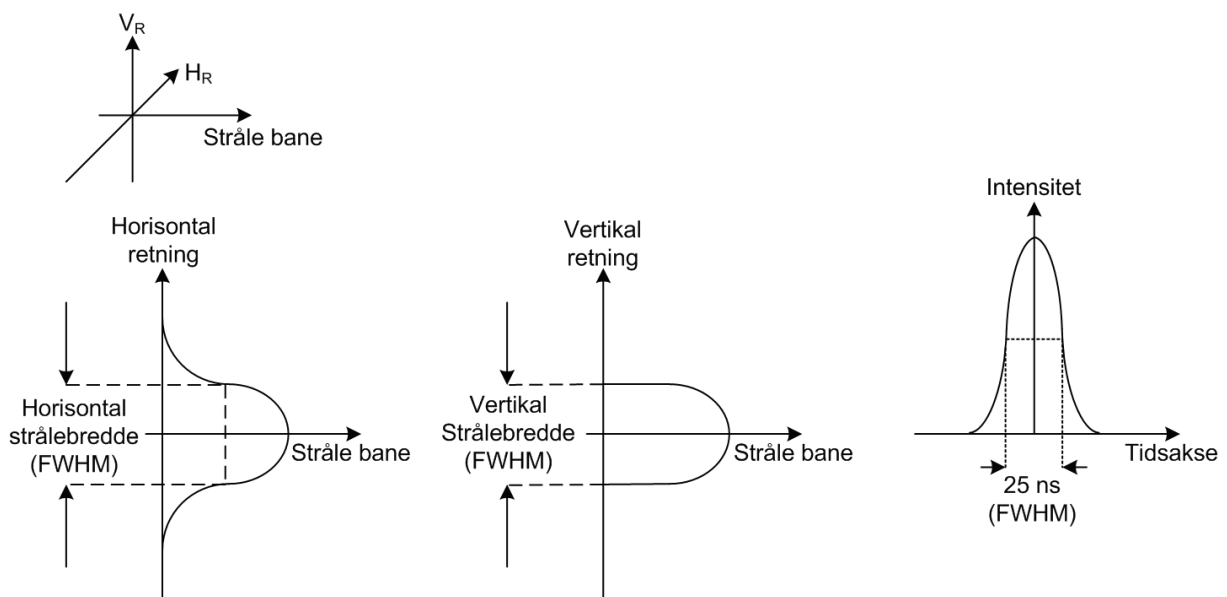


Figur 44: Skisse av lasersystemet. Tekst i øvre del av skissen forteller hvor effekt og areal er målbare og ikke. Tekst under beskriver hvordan strålen endres.

Det er vanskelig å finne et nøyaktig mål for energitettheten på target med dette oppsettet. Transmittansen til vinduet er ukjent og den justerbare aperturen vil påvirke divergensen og dermed også hvordan strålen blir fokusert på target.

Laserenergitettheten skal til tross for overnevnte kunne reproduseres nøyaktig ved å måle effekten mellom linsen og laservinduet. Arealet av den justerbare aperturen og lensens posisjon er målbare, og energitettheten på target er dermed gitt av effekten multiplisert med en skaleringskonstant for fokusering og effekttap i vindu, dividert med laserfrekvens og arealet av aperturen. Dette forutsetter for øvrig at energifordelingen over stråleaperturen og transmittansen til vinduet ikke varierer mellom hver deponering. I følgende to underkapittel diskuteres hvorvidt dette er tilfelle.

4.2.1 Energifordeling over stråleaperturen

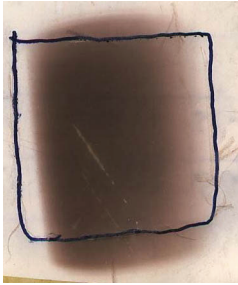


Figur 45: Skisse av stråleapertur og intensitetsfordeling langs tidsaksen.

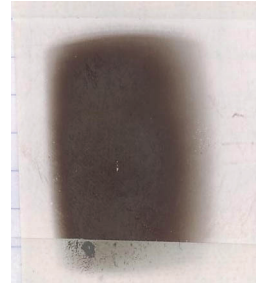
Ved utgangen av laseren er stråleaperturen kvadratisk og intensiteten er tilnærmet gaussisk fordelt i horisontal retning som vist i figur 45. Fordelingen i vertikal retning er trunkert gaussisk og tilnærmet gaussisk fordelt på tidsaksen med en pulsbredde på 25 ns. Intensitetsfordelingen er dermed ikke konstant over stråleaperturen.

Målinger gjort med varmesensitivt papir

9 mai 2006



21 april 2007



Figur 46: Målinger av intensitetsfordeling over stråleaperturen etter at strålen er reflektert av de to totalreflekterende speilene, målt ved to forskjellige tidspunkt.

Resultater fra målinger gjort med varmesensitivt papir er vist i figur 46. Figuren viser at fordelingen ikke er symmetrisk i horisontal retning. Det er observert at skjevfordelingen er forårsaket av at laserstrålen treffer på siden av det ene reflekterende speilet. Figuren viser også at intensiteten har vært skjevfordelt og tilnærmet uendret gjennom hele arbeidet. Det er fra dette antatt at intensitetsfordelingen har vært tilnærmet lik ved alle deponeringer.

4.2.2 Usikkerhet i transmittans til laservindu

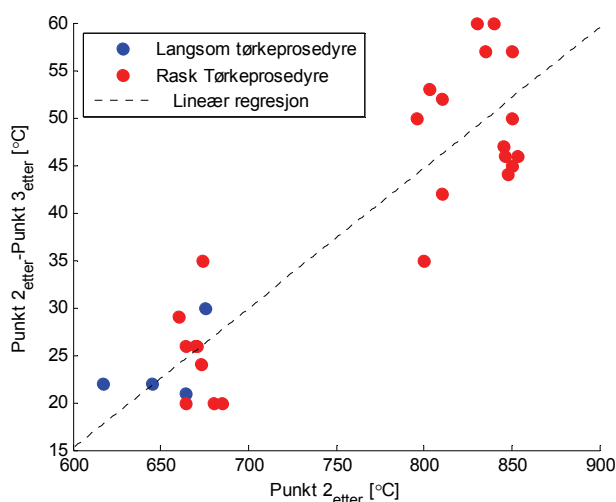
Fra litteraturen ²⁴ er det kjent at transmittansen til laservinduet er monotont synkende som funksjon av antall deponeringer. Nedgangen er mest dramatisk rett etter rensing av vinduet, og avtar etter hvert som vinduet blir forurenset.

Effekten på innsiden av kammeret kan måles ved å bryte trykket og åpne kammeret mellom hver deponering. Et annet alternativ er å estimere reduksjon i transmittansen ved måle effekten på motsatt side av kammeret i forhold til der strålen entrer. Begge alternativ krever mye tid og er ikke gjort. Det er isteden antatt at reduksjon i transmittansen vil være begrenset for 3 - 4 prøver vokst rett etter hverandre, som vist ved vekst av STO i referanse [24].

4.3 Limeprosedyre

Varmeutveksling mellom holder og substrat går gjennom et tynt lag sølvlim. Temperaturforskjellen mellom substrat og holder vil derfor variere avhengig av limeprosedyre. Det vil si, den avhenger av hvor mye lim som brukes, hvordan limet legger seg under substratet og hvor lenge og ved hvilken temperatur limet får tørke.

Fra spesifikasjoner ³² for limet er det kjent at limet gir best varmeledningsevne når det får tørke under gradvis oppvarming til 140 °C med en temperaturgradient på under 1 °C/min. Dette gir tørketider på 2 timer, og er for de fleste prøver ikke blitt gjort. For å undersøke om varmeledningsevnen til limet er sterkt avhengig av temperaturgradienten under tørking, er 5 prøver der limet er tørket med temperaturgradient 1 °C/min sammenlignet med de øvrige.



Figur 47: Grafen viser temperaturdifferansen mellom målepunkt 3 og målepunkt 2 etter deponering, som funksjon av temperaturen etter deponering i målepunkt 2. Dette gir et mål på varmetapet over lim og substrat.

I figur 47 er temperaturdifferansen etter deponering mellom målepunkt 3 og målepunkt 2, plottet som funksjon av temperaturen etter deponering i målepunkt 2. Grafen gir et mål på varmetapet over lim og substrat. Prøver tørket med lav temperaturgradient er markert med blått. Temperaturdifferansen er gjennomsnittlig noe lavere for disse, men differansen ser ut til å være en funksjon av temperatur fremfor temperaturgradient under tørking. Spredningen er ikke merkbart mindre for de blå punktene, hvilket tyder på at variasjon i differansen for en og samme temperatur påvirkes av andre parametere enn tørketid og temperaturgradient under tørking. Det er antatt at spredningen kan forklares av at varmeledningsevnen er påvirket av mengden lim og hvordan limet fysisk legger seg rundt kantene av substratet. Så lenge limingen foregår manuelt, vil sistnevnte umulig kunne gjøres nøyaktig likt ved hver deponering.

4.4 Oppsummering

Usikkerheten i temperatur er i dette arbeidet blitt redusert. Det er vist at temperaturen målt på filmoverflaten er reproducerbar med en feilmargin på ± 13 °C. Resultater fra temperaturanalysen har tilbakevirkende kraft, da temperaturen på alle prøver er målt etter vekst. Det er antatt at dette kun gjelder for filmer som er over 80 Å tykke. Filmer med tykkelse under 80 Å ser ut til å være delvis gjennomtrengelige for pyrometerets bølgelengde. Pyrometeret ser derfor sølvlimet på baksiden av substratet. Sølvlim har lavere emissivitet enn SRO, og med økende tykkelse opp til ca. 80 Å vil man derfor se en økning i avlest temperatur.

Antagelser om at temperaturgradienten under tørkingen av sølvlimet påvirker varmeledningsevnen er ikke påvist. Det er antatt at variasjonen i varmeledningsevne bestemmes av en kombinasjon av deponeringstemperatur, mengde lim og hvordan limet fysisk legger seg rundt kantene av substratet.

Det er usikkerhet i parameteren laserenergitetthet på target. Dette skyldes at transmittansen til laservinduet ikke er målbar og vil være monotont synkende som funksjon av antall deponeringer. Problemer med skjev energifordeling over stråleaperturen viser at en justering av reflekterende speil er nødvendig.

Når laserstrålen går gjennom den justerbare aperturen, blir stråleaperturen endret. Energifordelingen går fra å være gaussisk til å bli trunkert gaussisk fordelt. Dette gjør at frekvensinnholdet og divergensen til strålen øker. Det er vist ²⁴ at stråledivergens også øker med laserspenning. Det er ikke gjort forsøk som kan utelukke samme effekt i vårt system. Brukermanualen ³³ for laseren sier for øvrig ingenting om denne effekten.

Liten stråledivergens er avgjørende for at tilnærmingen av laserenergitetthet på target gitt i likning (4) skal være gyldig. Derfor er en økning i divergens uønsket. Den justerbare aperturen representerer på så måte en usikkerhet, som med fordel kan skiftes ut med et sett effektabsorberende glasskiver ²⁴. Effekten kan da endres uten å påvirke stråleaperturen eller den relative energifordelingen over aperturen. Et slikt filter åpner også muligheten for å deponere med ulike energitettheter på target med en konstant spenning på laseren. På den måten kan man unngå divergensproblematikken helt.

Med nåværende lasersystem er den nøyaktige energitettheten på target ikke målbar. Tilnærming gitt av likning (4) er den foreløpig beste.

5 Filmvekst - Resultat og diskusjon

Resultater fra vekst av samtlige filmer er presentert i dette kapitlet. En overordnet analyse, der alle filmer er sett under et, har vist at filmene kan deles inn i tre vekstområder. De tre vekstområdene er definert ut fra deres respektive spekter av vekstparametere, og inneholder filmer som har et felles sett av egenskaper. Dette er vist i første underkapittel. Videre følger tre underkapittel der resultater fra forsøk innenfor hvert vekstområde er presentert og diskutert. Tilslutt er en oppsummering, der resultater fra alle områdene er diskutert under et.

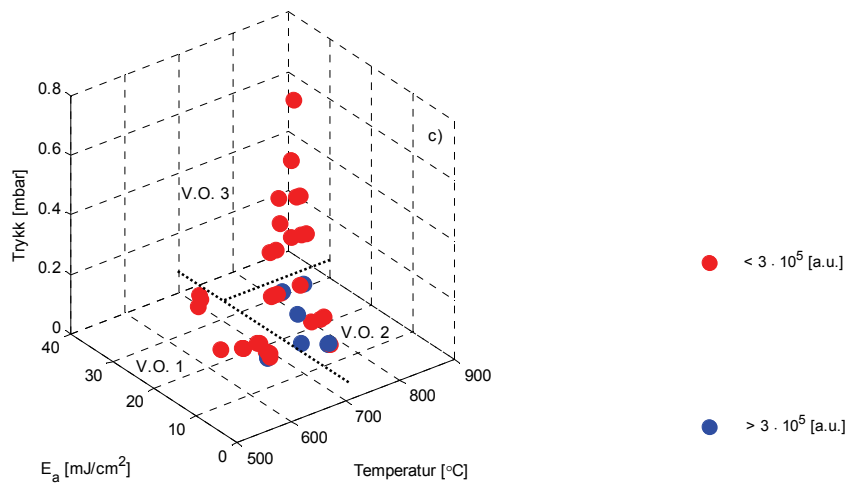
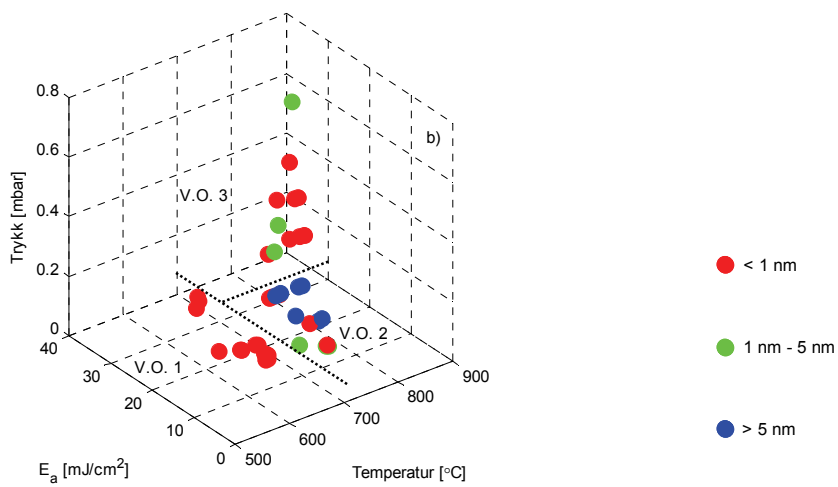
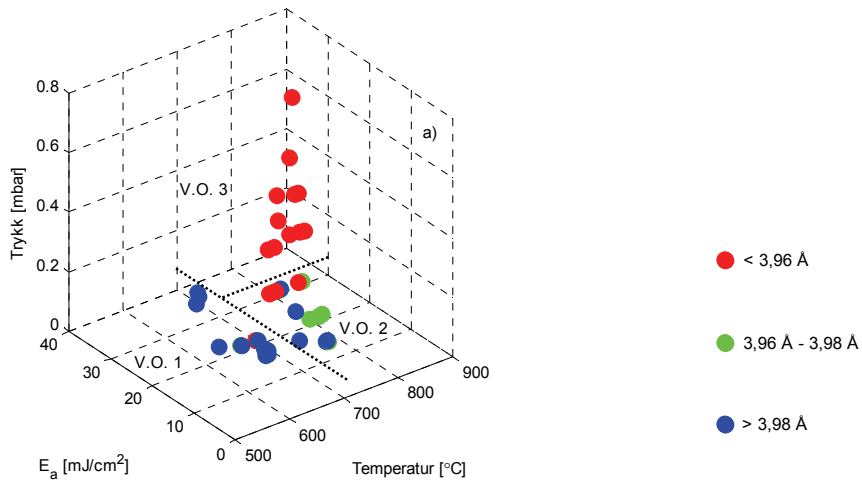
5.1 Synliggjøring av tre vekstområder

I figur 48 på neste side er resultater fra alle prøver, med unntak av en^{§§§} pluss de spesielle prøvene omtalt i underkapittel 3.8, plottet i et aksesystem definert av vekstparameterne temperatur, trykk og E_a . Figur a viser gitterparameteren ut av planet (C-parameteren) kalkulert fra XRD analysen, figur b viser overflateruhet kalkulert fra AFM avbildning og figur c viser RT - verdi. Parameterrommet er delt og vekstområdene er markert V.O. 1, V.O. 2 og V.O. 3. Spekteret av vekstparametere for de tre vekstområdene er vist i tabell 9.

	Temperatur	E_a	Trykk
Vekstområde 1	under 700 [°C]	10 - 31 [mJ/cm ²]	0,1 [mbar]
Vekstområde 2	700 - 850 [°C]	8 - 24 [mJ/cm ²]	0,01 - 0,15 [mbar]
Vekstområde 3	700 - 800 [°C]	21 - 27 [mJ/cm ²]	0,2 - 0,7 [mbar]

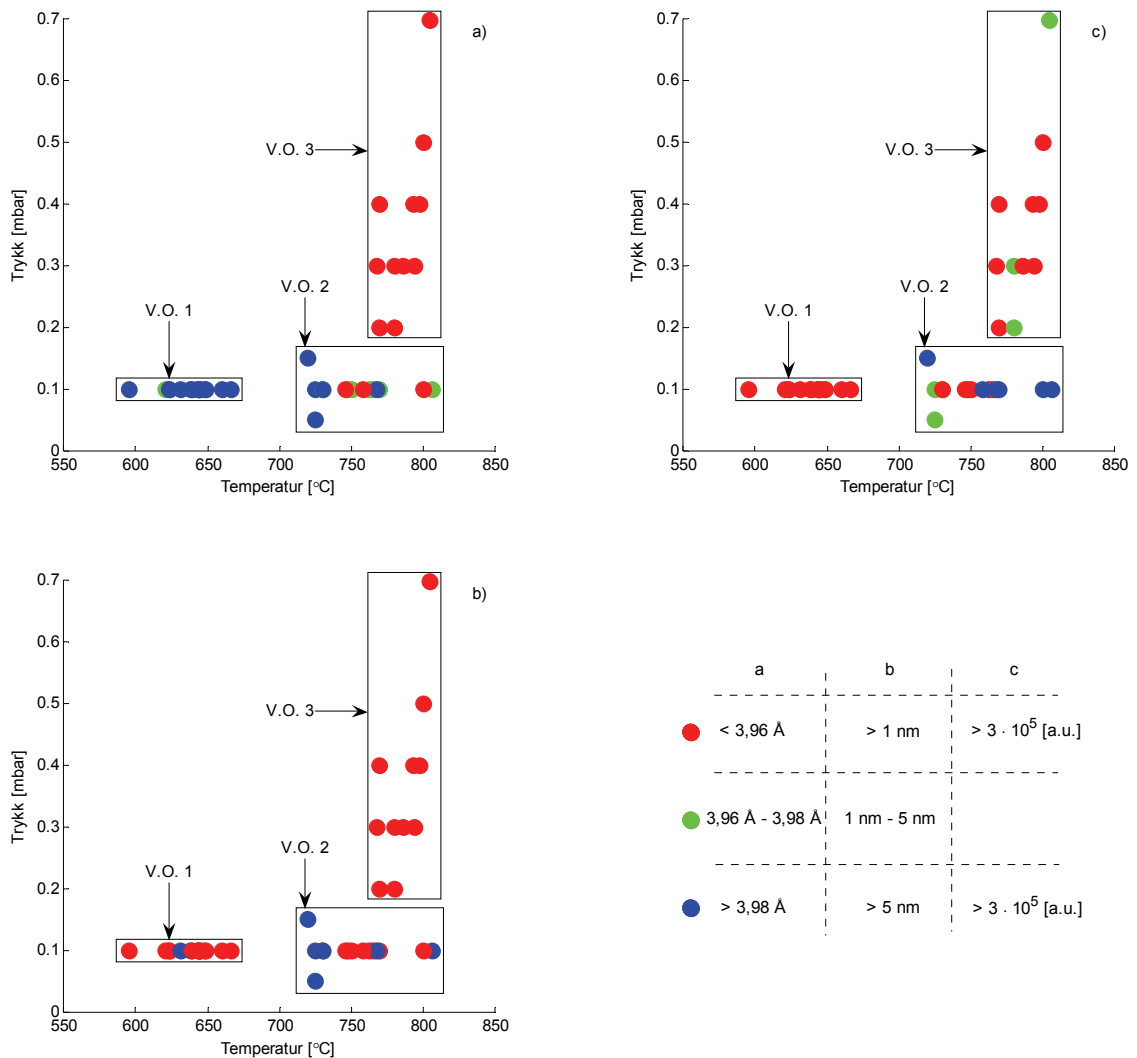
Tabell 9: Definisjon av de tre vekstområdene avmerket i figur 48 og figur 49.

^{§§§} En prøve vokst med trykk 0,01 mbar er sannsynligvis ikke (113) - fase SRO. C-parameteren er derfor ikke sammenlignbar.



Figur 48: Grafisk oversikt over vekstresultater. a) C-parameter, b) overflateruhet og c) parameteren motstand*tykkelse er plottet som funksjon av vekstparameterne trykk, temperatur og E_a . Tre punktsamlinger er avmerket. Disse er navngitt vekstområde 1, 2 og 3.

Følgende figur viser punktene i figur 48 projisert ned i planet definert av trykk og temperatur. Det er i dette planet vekstområdene enkeltvis kan skilles fra hverandre.



Figur 49: Grafisk oversikt av a) C-parameter, b) overflateruhet og b) parameteren motstand*tykkelse for alle filmene plottet som funksjon av trykk og temperatur. De tre vekstområdene med like filmegenskaper er avmerket og navngitt.

Se først på området merket vekstområde 1 (V.O. 1) i figur 49 a, b og c. Det er tydelig at filmer i dette området generelt har høy C-parameter, lav overflateruhet og lav RT - verdi. Se deretter på området merket vekstområde 3 (V.O. 3). Filmer i dette vekstområdet har generelt lav C-parameter, lav overflateruhet og lav RT - verdi. Se til slutt på området merket vekstområde 2 (V.O. 2). Filmene her har ikke et felles sett av egenskaper. Området inneholder filmene med størst overflateruhet og dårligst ledningsevne, men også enkelte filmer av høy kvalitet.

Dette viser at filmer i vekstområde 1 har høy C-parameter, men ellers gode filmegenskaper. Filmene i vekstområde 2 har gjennomsnittlig lavere C-parameter enn filmer i vekstområde 1. Enkelte har også lav overflateruhet og RT-verdi, men reproduserbarheten er begrenset. I vekstområde 3 er veksten reproduserbar og gir generelt filmer med høyere kvalitet enn både vekstområde 1 og 2.

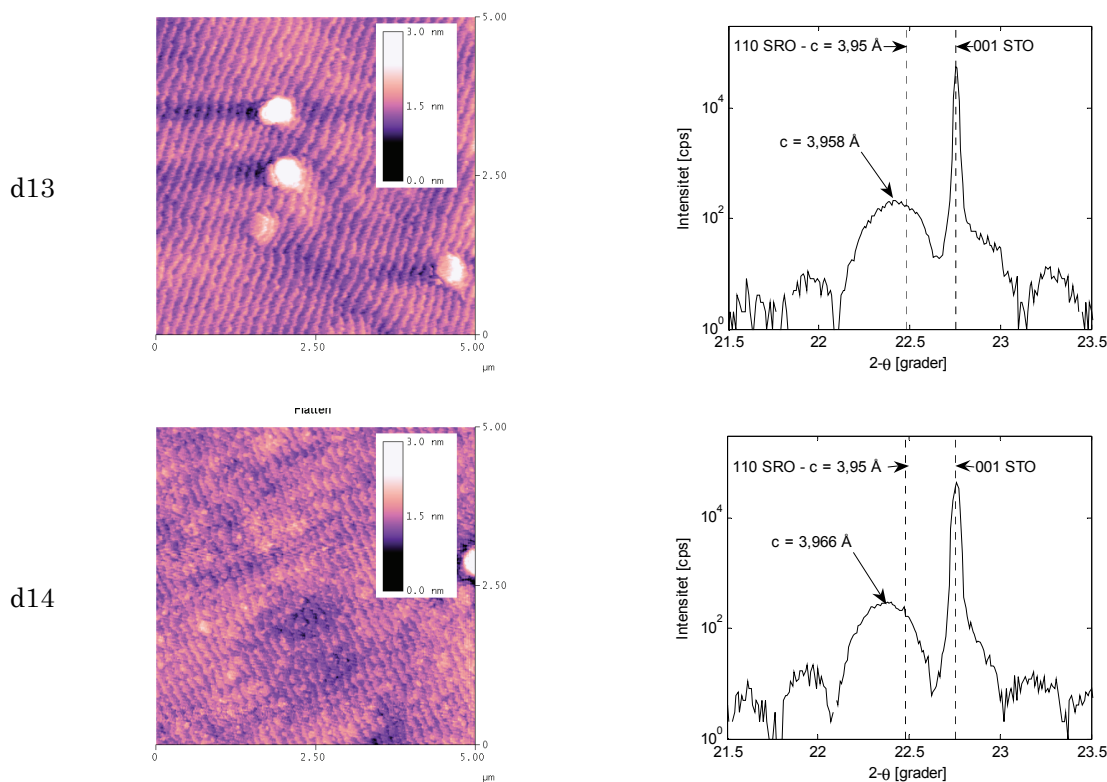
5.2 Vekstområdene - Resultat og diskusjon

Innenfor hvert vekstområde er det vokst serier fra 3 - 6 filmer, der en vekstparameter er undersøkt om gangen. I samtlige grafer er filmer i vekstområde 1 markert med firkant (■), filmer i vekstområde 2 med diamant (◆) og filmer i vekstområde 3 med sirkel (●).

5.2.1 Vekstområde 1

Filmene i vekstområde 1 kan deles inn i tre serier, hvor temperatur, S-T avstand og E_a er undersøkt. Trykk, frekvens og fokuspunkt er henholdsvis 0,1 mbar, 2 Hz og 3 for alle filmer i vekstområde 1.

5.2.1.1 Temperatur



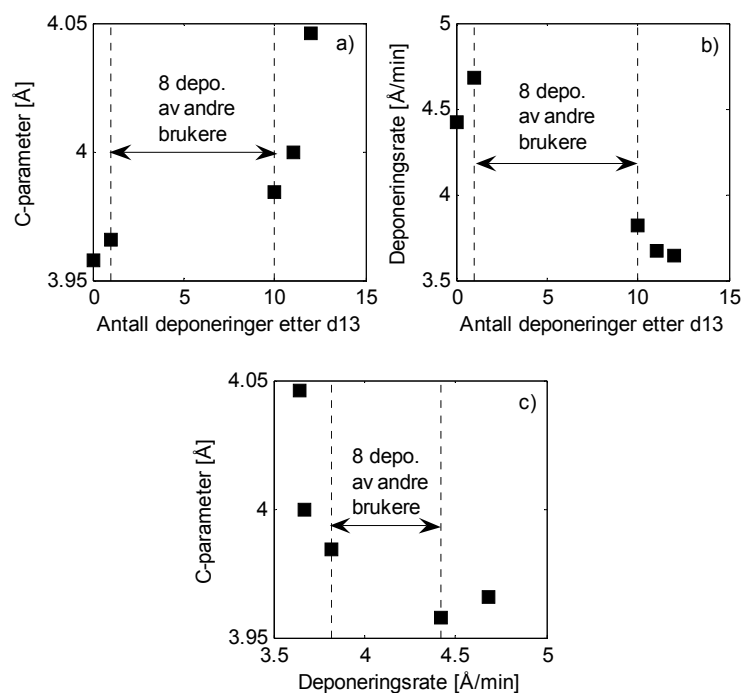
Figur 50: Resultater fra AFM og XRD analyser av to filmer med god ledningsevne, lav gitterparameter og morfologi som følger det underliggende substratet.

Resultater i figur 50 er fra to filmer vokst med $E_a = 14,64 \text{ mJ/cm}^2$, S-T avstand 60 mm og temperatur på $648 \text{ }^\circ\text{C}$ og $621 \text{ }^\circ\text{C}$. Figuren viser at filmer med C-parameter nært det optimale på $3,95 \text{ \AA}$ kan vokse i vekstområde 1. Det er gjort forsøk på å reproducere tykkere filmer under like vekstforhold ved å øke deponeringstiden, dette for å øke nøyaktigheten av XRD analysen. Da prøvene er vokst i vekstperiode P2, er nøyaktig reproduksjon av vekstparameterne ikke oppnådd. Temperatur og E_a varierer mellom enkelte prøver, herav spesielt temperatur.

Vekst dato	Film navn	Vekst tid [min]	S-T avst. [mm]	Temp _{etter} [°C]	E _a [mJ/cm ²]	C-para [Å]	Depo.rate [Å/min]
08.02.07	d13	60	60	648	14,64	3,958	4,42
08.02.07	d14	60	60	621	14,64	3,966	4,68
14.02.07	d15	120	60	623	14,64	3,984	3,82
14.02.07	d16	120	60	623	14,64	4,000	3,67
15.02.07	d17	120	60	595	16,43	4,046	3,64

Tabell 10: Veksttidspunkt, vekstparametere og resultater fra analysen av temperaturserie.

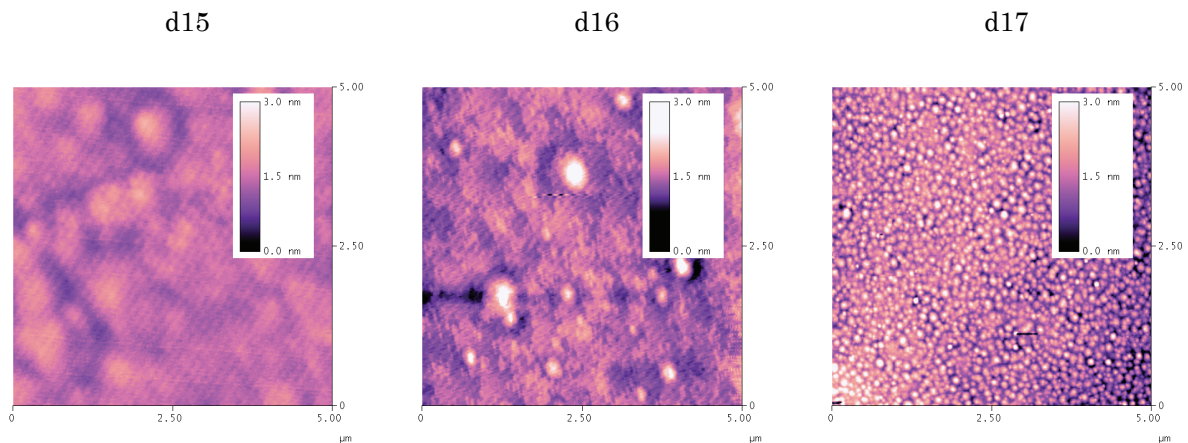
I tabell 10 er vekstparameteren for temperaturserien vist. Prøvene er vokst over en lengre tidsperiode****. Tabellen viser ingen tydelig trend i C-parameter eller deponeringsrate, som funksjon av temperatur eller E_a. Filmen vokst ved laveste temperatur har riktig nok høyere C-parameter enn filmen vokst på høyeste temperatur, men C-parameteren varierer også mellom filmer som er vokst ved tilnærmet samme temperatur.



Figur 51: a) C-parameter og b) deponeringsrate som funksjon av antall deponeringer etter vekst av d13, og c) C-parameter som funksjon av deponeringsrate.

**** I perioden mellom 08.02.07 og 14.02.07 ble det gjort åtte deponeringer av andre brukere.

Figur 51 a og b viser C-parameteren og deponeringsraten plottet som funksjon av antall deponeringer etter første deponering den 8. februar. Figuren antyder at vekstforholdene endres som funksjon av antall deponeringer. Det er klart at C-parameter er monotont stigende og deponeringsraten synker med økende antall deponeringer. Figur 51 c antyder at C-parameteren synker med økende deponeringsrate.



Figur 52: 5*5 μm^2 AFM bilder av film d15, d16 og d17.

Figur 52 viser AFM bilder av filmene d15, d16 og d17. Bildene viser at overflateruheten er lav. Film d16 har steg som korrelerer med substratet (ikke vist her). Dette tyder på at filmene har vokst tilnærmet lagvis eller ved step flow, men kan ikke verifiseres av RHEED resultatene.

En økning i cellevolumet til SRO er vist å være forbundet med et økende underskudd av Ru i støkiometrien ^{14, 34}. Altså kan økningen i C-parameter være forbundet med et økende underskudd av Ru i filmene. Med underskudd av Ru menes at støkiometrien til filmen kan beskrives som $\text{SrRu}_{(1-v)}\text{O}_3$, der v er et tall mellom 0 og 1.

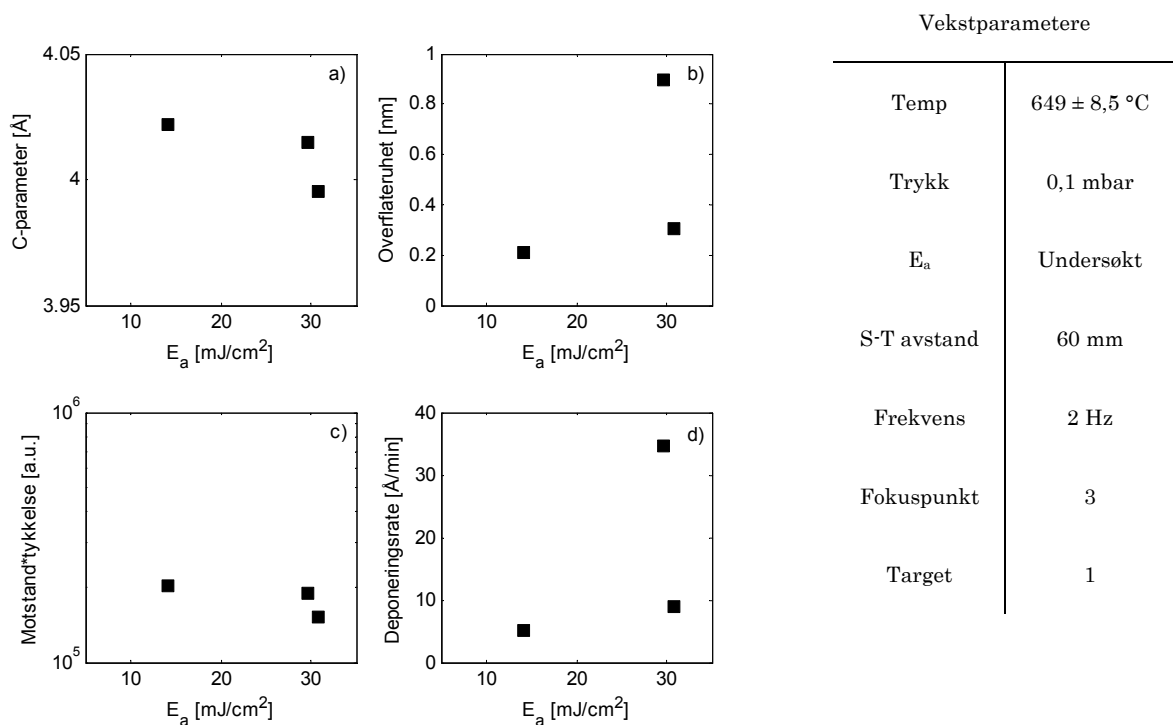
Støkiometrien til komplekse oksider er kjent ^{25, 35} å være avhengig av energitetthet på target ved bruk av PLD. C-parameteren ved SrTiO_3 homoepitaksi øker for eksempel markant, selv ved små avvik fra optimal laserenergi ²⁵. Det er fra dette antatt at den tydelige økningen i C-parameter og reduksjonen i deponeringsraten i figur 51 a og b, er knyttet til en endring i laserenergitettheten på target over perioden hvor filmene er deponert. Endringen i energitetthet kan være en følge av reduksjon i transmittansen til laservinduet som funksjon av antall deponeringer ²⁴. I så fall skal dette kunne motvirkes ved å øke E_a .

5.2.1.2 Laser energi

Film	Laser spenning [kV]	H [cm]	V [cm]	Målt effekt (W) [mW]	$E_a = \frac{W[mW]}{f[Hz] \times H[cm] \times V[cm]}$
d27	24	0,09	0,06	50	14,20
d28	24	0,11	0,11	200	29,59
d29	24	0,07	0,07	100	30,86

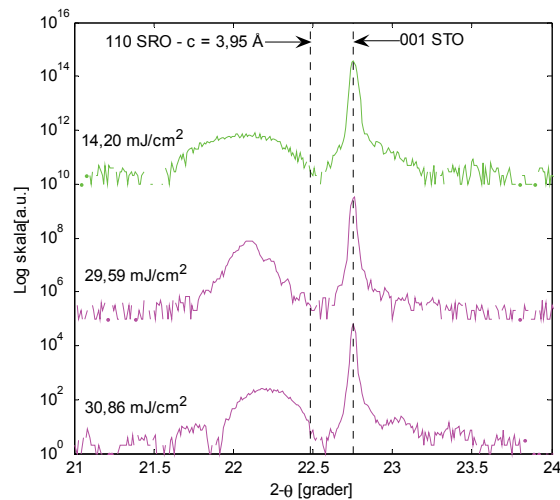
Tabell 11: Mål på justerbar apertur og målt effekt for prøvene i figur 53.

Det er i denne serien undersøkt om C-parameteren avhenger av deponeringsraten som funksjon av E_a . Noter at E_a for to av filmene ligger meget nær hverandre. Dette skyldes at serien er vokst i vekstperiode P2. I tabell 11 er det vist at filmene er vokst med effekt 50 mW, 100 mW og 200 mW, målt i målepunkt 2. Effekten er endret ved å justere åpningen på aperturen. Selv om effekten senkes med 50 % mellom d28 og d29, er endringen i effektetthet (E_a) tilnærmet uendret. Vekstparametere er gitt i figur 53 og resultater fra seriene er vist i figur 53, figur 54 og figur 55.



Figur 53: Resultater fra undersøkelser av E_a i vekstområde 1. Figuren viser a) C-parameter, b) overflateruhet, c) motstand*tykkelse og d) deponeringsrate som funksjon av E_a .

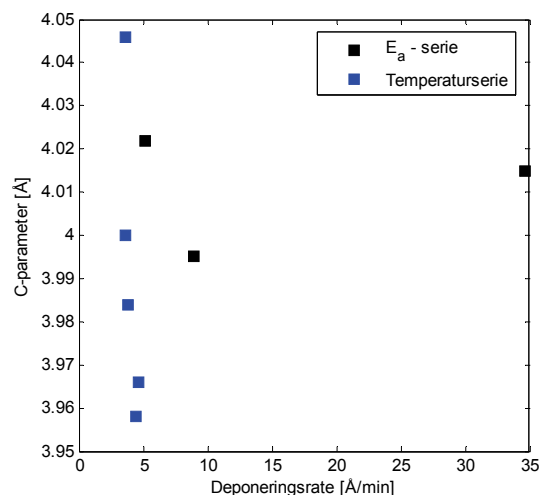
Figur 53 a og c viser at C-parameteren og RT - verdien synker når E_a øker. Det er tydelig at overflateruhet og deponeringsrate er koblet, da figur 53 b og d viser samme trend.



Figur 54: XRD θ - 2θ skann av filmene med E_a lik 14,20, 29,59 og 30,86 mJ/cm²

Merk at prøven vokst med $E_a = 29,59$ mJ/cm² skiller seg ut fra prøven vokst med $E_a = 30,2$ mJ/cm². Resultatmessig er det spesielt deponeringsraten, vist i figur 53 b, og den krystallinske kvaliteten, vist i figur 54, som er forskjellig mellom de to. Dette er uventet da E_a og andre vekstparametere er tilnærmet like for de to prøvene.

Fra tabell 11 er det klart at prøven vokst med $E_a = 29,59$ mJ/cm² har bred åpningen på aperturen i forhold til de to andre prøvene. Som beskrevet i kapittel 4.4, er det forbundet usikkerhet til hvordan aperturen påvirker fokusering av strålen ned på target. Resultater fra denne serien tyder på at endring av aperturen kan ha en effekt.



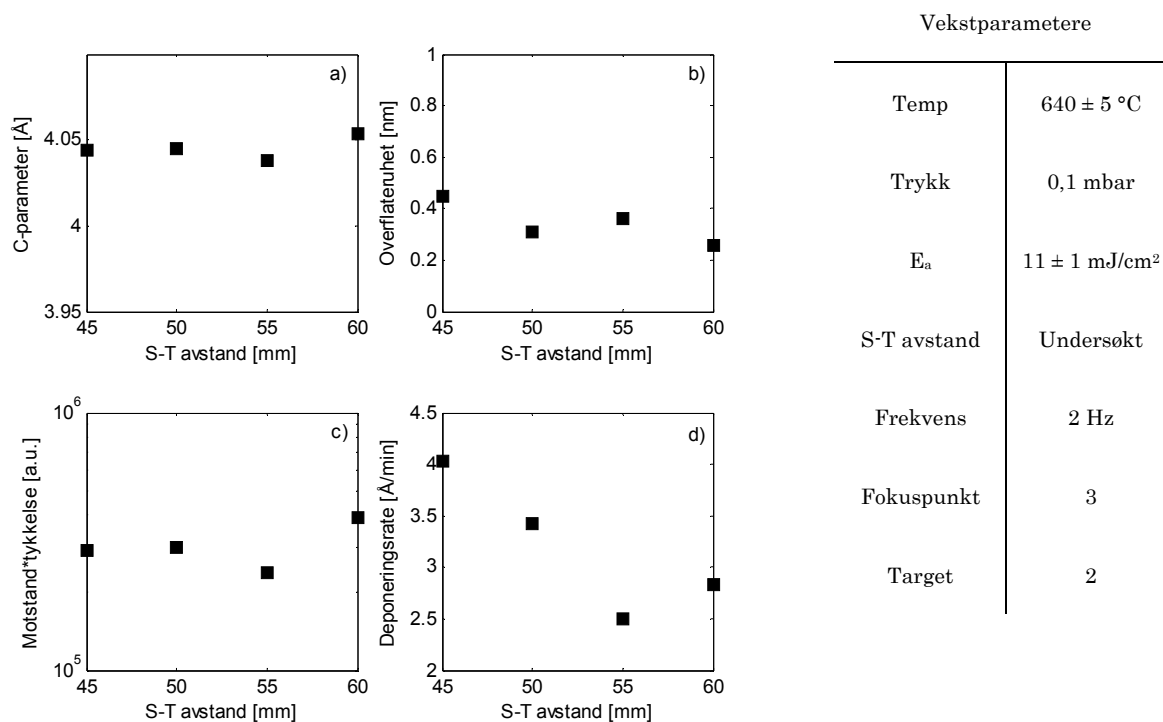
Figur 55: C-parameter som funksjon av deponeringsrate for E_a - serie og temperatur-serie.

Resultater fra temperaturserien presentert i underkapittel 5.2.1.1 er i figur 55 sammenlignet med resultater fra denne serien. C-parameteren er plottet som funksjon av deponeringsraten. Det er fra denne grafen ikke opplagt at høyere deponeringsrate gir lavere C-parameter, som en følge av økt E_a. Dette sår tvil rundt den tidligere antagelsen om at en økning i E_a kan motvirke effekten av reduksjon i transmittansen til laservinduet, og antyder at C-parameteren ikke er koblet til deponeringsraten som funksjon av E_a.

Da target 1 er brukt i denne serien, i motsetning til i temperaturserien, hvor target 2 er brukt, er det usikkert om resultatene fra de to seriene er sammenlignbare. Target 1 og target 2 har forskjellige produsenter, og kan kreve forskjellig energitetthet for optimal vekst.

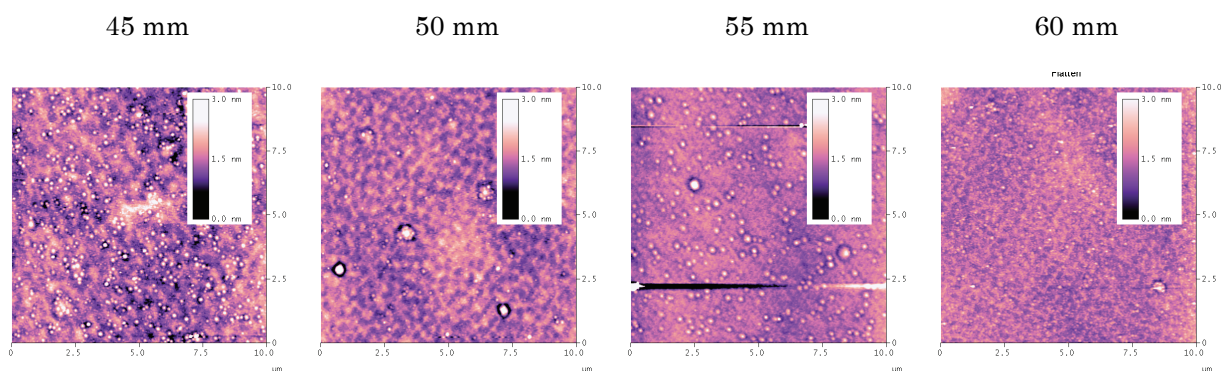
5.2.1.3 Substrat - Target avstand

Det er i denne serien undersøkt om en reduksjon av C-parameteren er mulig ved å øke deponeringsraten som en følge av redusert S-T avstand. Vekst-parameterne for serien er vist i figur 56. Resultater fra serien er vist i figur 56, figur 57 og figur 58.



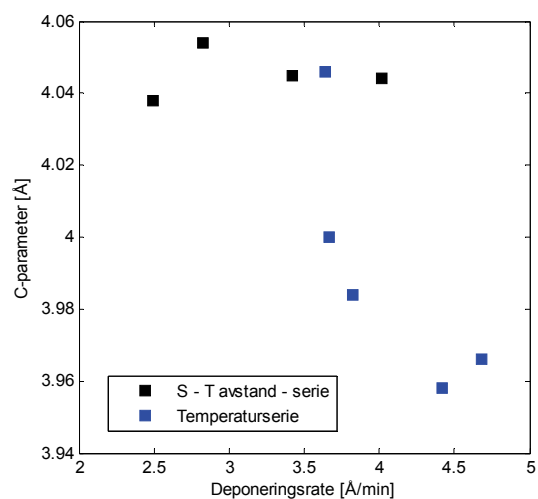
Figur 56: Resultater fra undersøkelser av S-T avstand i vekstområde 1. Figuren viser a) C-parameter, b) Overflateruhet, c) motstand*tykkelse og d) deponeringsrate som en funksjon av S-T avstand.

Figur 56 a og c viser at C-parameter og RT - verdi følger samme trend. Begge parameterne er tilnærmet konstante for alle S-T avstander. Figur 56 d viser at deponeringsraten synker når S-T avstanden økes. Dette er som forventet, da fluksen av partikler i plume synker med økende avstand fra target ²³. Overflateruhet, vist i figur b, er synkende for økende S-T avstand.



Figur 57: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ AFM av filmer vokst med S-T avstand på 45, 50, 55 og 60 mm. Figuren viser hvordan antall øyer per arealenheter øker når S-T avstand reduseres.

AFM bildene i figur 57 og figur 56 b viser at økningen i overflateruhet skyldes økende grad av øyvekst.



Figur 58: C-parameter som funksjon av deponeringsrate for S-T avstand - serie og temperaturserie.

Resultater fra denne serien er, som for E_a - serien, sammenlignet med resultater fra temperaturserien. Figur 58 viser ingen klar sammenheng mellom trenden fra temperaturserien og trenden fra denne serien. Dette antyder at C-parameteren ikke er koblet til deponeringsraten som funksjon av S-T avstand.

5.2.2 Vekstområde 2

Filmene i vekstområde 1 kan deles inn i fire serier, hvor bytte av target, temperatur, E_a og frekvens er undersøkt. S-T avstanden er 60 mm og fokuspunkt er 3 for alle filmer i vekstområde 2.

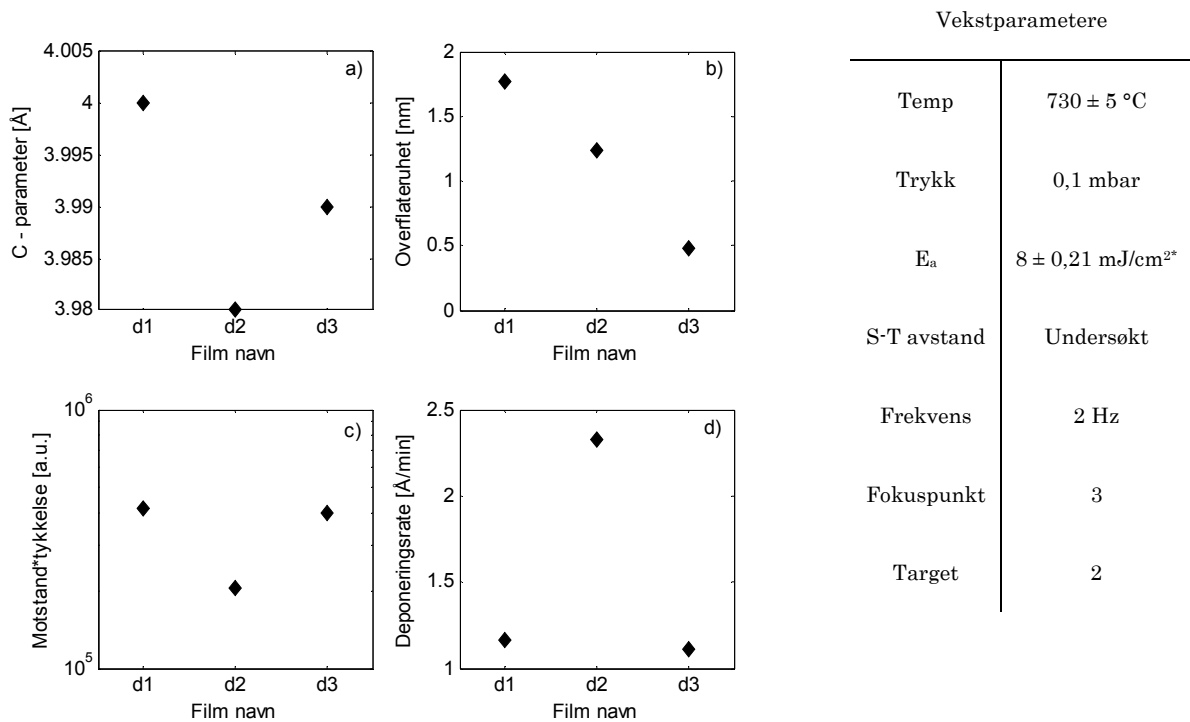
5.2.2.1 Effekten av targetbytte

Det er for vårt PLD system vist ³⁶ at ledende, atomært flate filmer med C-parameter nært 3,95 Å, er reproduserbare i et parameterområde definert i tabell 12.

Temperatur	710 - 745	°C
Laserfrekvens	2 - 5	Hz
Oksygentrykk	0,1	mbar
S-T avstand	60	mm
E_a	8 ± 1	mJ/cm ²

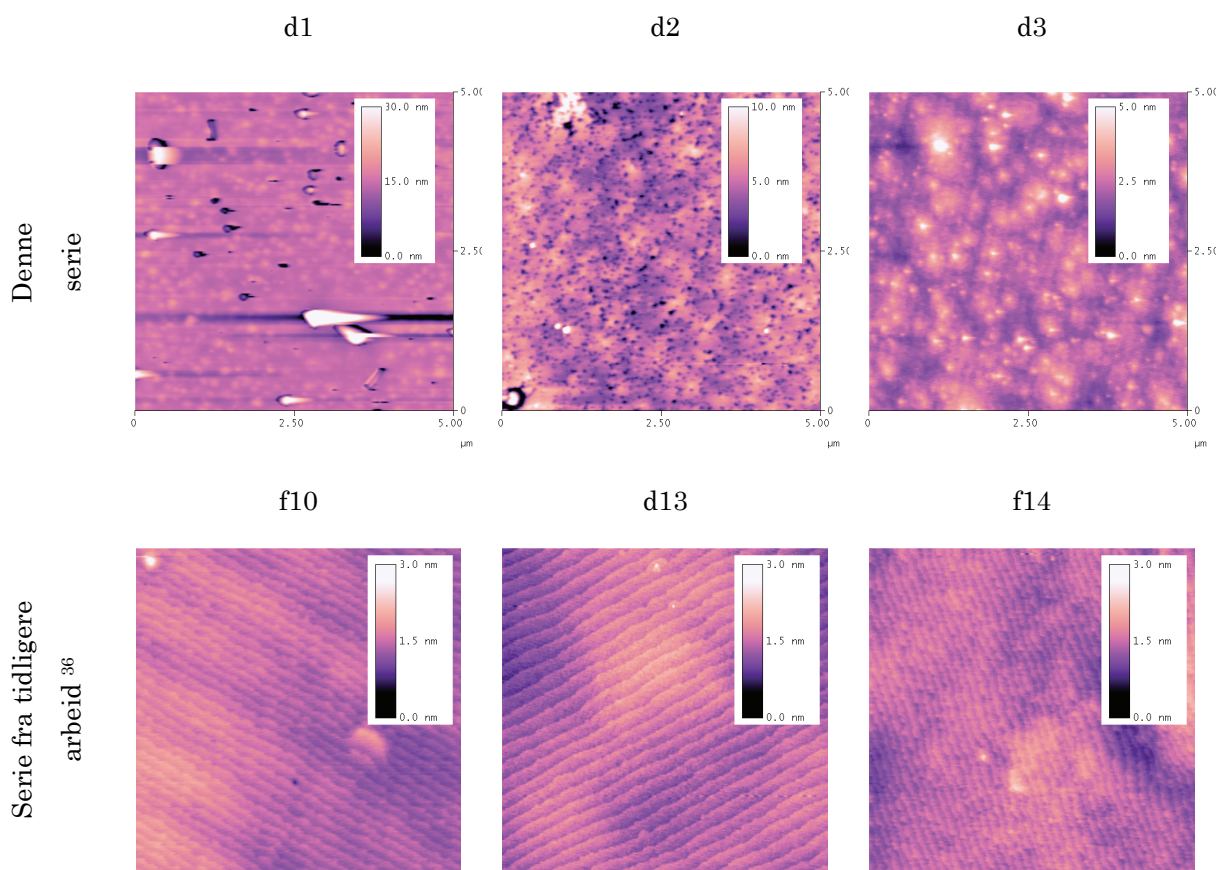
Tabell 12: Parametere som har gitt reproduserbare ledende atomært flate filmer med C-parameter nært 3,95 Å i vårt system ³⁶.

I denne serien er det forsøkt å reprodusere vekstforholdene definert i tabell 12 for tre filmer. Merk at tabellen viser optimale parametere ved bruk av target 1. Filmer i denne serien er vokst med target 2. Resultater er vist i figur 59 og figur 60.



Figur 59: Resultater fra undersøkelser av reproduserbarhet. Grafen viser a) C-parameter, b) overflateruhet, c) motstand* tykkelse og d) deponeringsrate for de tre filmene.

Det er fra figur 59 klart at filmene i serien ikke er reproduserbare. C-parameteren, vist i figur a, varierer fra 3,98 Å til 4 Å. Deponeringsraten, vist i figur d, varierer med en faktor 2 og RT - verdien i figur c med en faktor 100. En sammenligning av figur a, b og c viser at C-parameter, RT - verdi og deponeringsrate er koblet. Lav C-parameter gir bedre ledningsevne og fremkommer når deponeringsraten er høyere. Dette samsvarer med resultater fra temperaturserien i vekstområde 1, men kan heller ikke her forklares ut fra vekstparameterne, da disse er like for alle filmene.

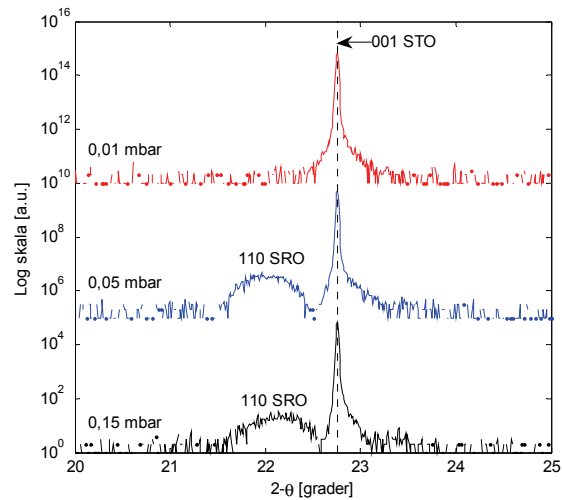


Figur 60: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM bilder av filmene d1, d2 og d3, sammenlignet med resultater fra tidligere arbeid ³⁶.

AFM bildene i figur 60 og figur 59 b viser stor forskjell i overflatemorfologi og ruhet mellom filmene serien. Det er også stor forskjell mellom filmer vokst med target 2 og target 1. Dette viser at parametere gitt i tabell 12 ikke er optimale for denne serien, og antyder at bytte av target krever reoptimalisering av vekstparametere.

5.2.2.2 Trykk

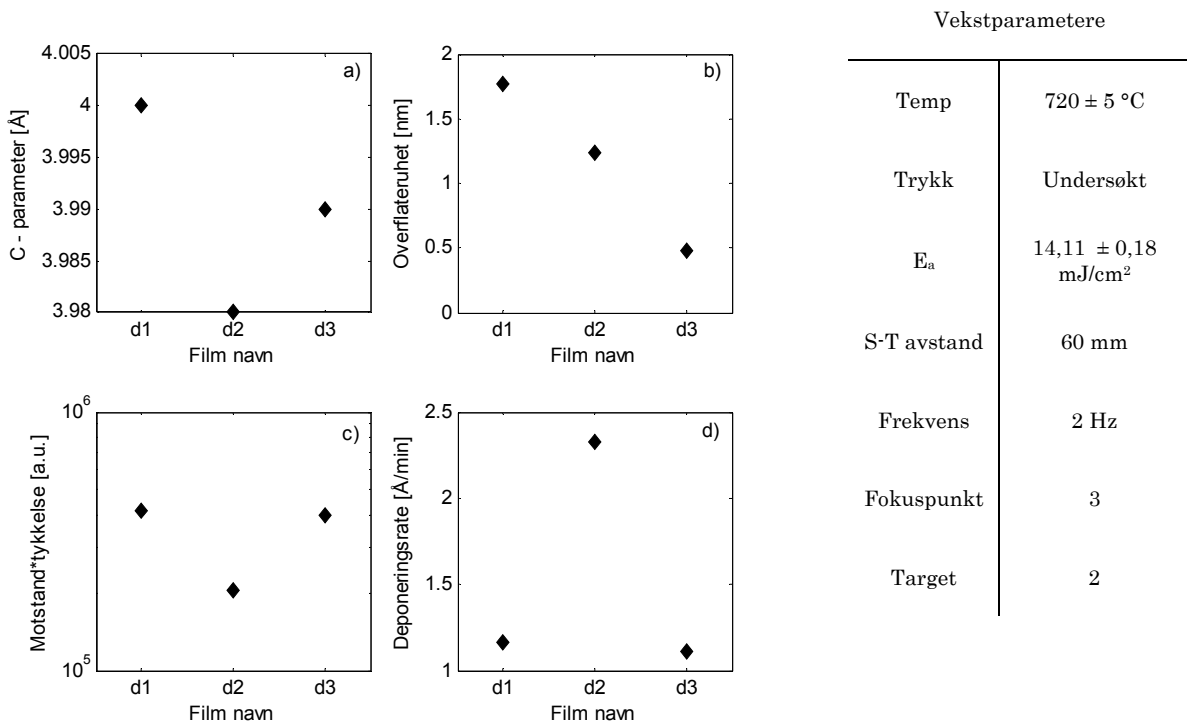
Det er her undersøkt hvordan trykk påvirker filmvekst. Vekstparametere for serien er vist i figur 62.



Figur 61: XRD θ - 2θ skann for filmer vokst ved 0,01 mbar, 0,05 mbar og 0,15 mbar.

XRD θ - 2θ skann i området rundt Braggtoppen til (001)-STO er vist i figur 61. For filmene vokst på 0,05 mbar og 0,15 mbar er intensiteten til (110)-toppene lav og sidelobene tilnærmet fraværende. Dette tyder på at krystalliniteten er dårlig og at filmene er tynne. Det gjør estimering av tykkelse, og dermed også deponeringsraten og RT - verdien, usikker.

I figur 61 er det ingen tegn til (110)-SRO toppen for filmen vokst på 0,01 mbar. Et lengre skann (ikke vist her) antyder to filmtopper for 2θ lik 14,8 og 43,6 grader. Disse toppene samsvarer ikke med gitterparameterne til støkiometrisk SRO. Videre analyse av denne filmen er ikke prioritert.



Figur 62: Resultater fra undersøkelser av trykk. Grafene viser a) C-parameter, b) overflateruhet, c) motstand*tykkelse og d) deponeringsrate som funksjon av trykk.

Tykkelse, deponeringsrate og RT - verdi er ikke estimert for filmen vokst på 0,01 mbar. Figur 62 a, c og d viser derfor kun resultater fra filmen vokst på 0,05 mbar og 0,15 mbar. Figur 62 viser at C-parameter og deponeringsraten synker med økende trykk. Figur b viser at overflateruhet øker med økende trykk. Figur d antyder at RT - verdien øker med økende trykk.

I sum viser serien at trykk har en avgjort effekt på filmvekst. Hvilket trykk som er optimalt er vanskelig å fastslå, da C-parameteren er minst ved 0,15 mbar, men overflateruhet og RT - verdi er lavest ved 0,05 mbar. Det er for øvrig klart at man med en reduksjon i trykk ned mot 0,01 mbar beveger seg bort fra optimale vekstforhold, da XRD resultater antyder at utfallet av veksten da ikke blir støkiometrisk SRO.

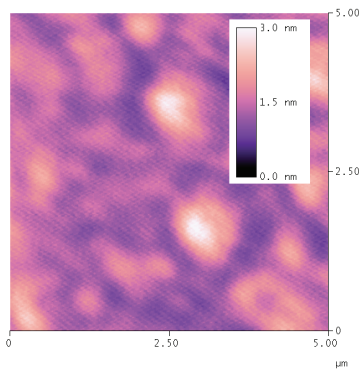
5.2.2.3 Temperatur

Det er gjort to uavhengige temperaturserier innenfor vekstområde 2. De to seriene er heretter kalt svart og blå serie, og er skilt ved nevnte farger. De er vokst med forskjellig E_a . Merk at det er gjort 55 deponeringer mellom siste film i svart serie og første film i blå serie. Transmittansen til laservinduet er sannsynligvis redusert i løpet av disse 55 deponeringene. Vekstparametere og resultater for de to seriene er vist i figur 63 og figur 64.

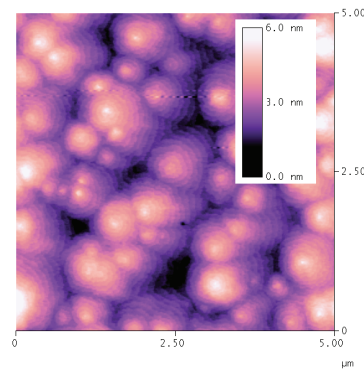
Svart serie - $E_a = 14,64 \text{ mJ/cm}^2$

Blå serie - $E_a = 24,15 \text{ mJ/cm}^2$

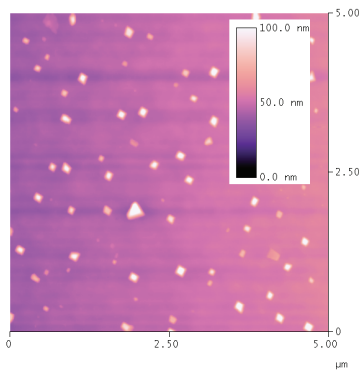
a) 748 °C



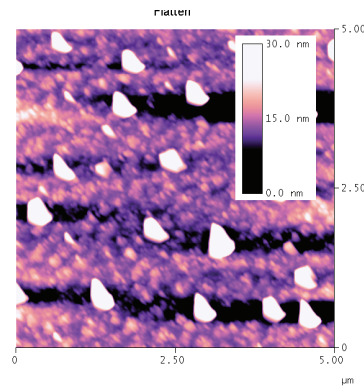
b) 765 °C



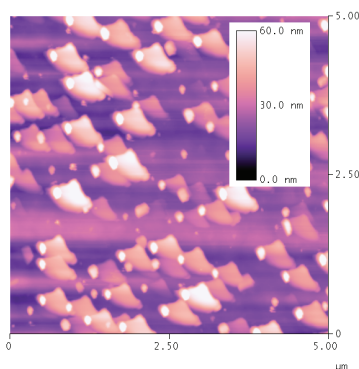
c) 763 °C



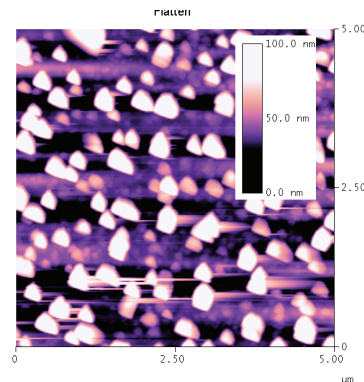
d) 768 °C



e) 770 °C

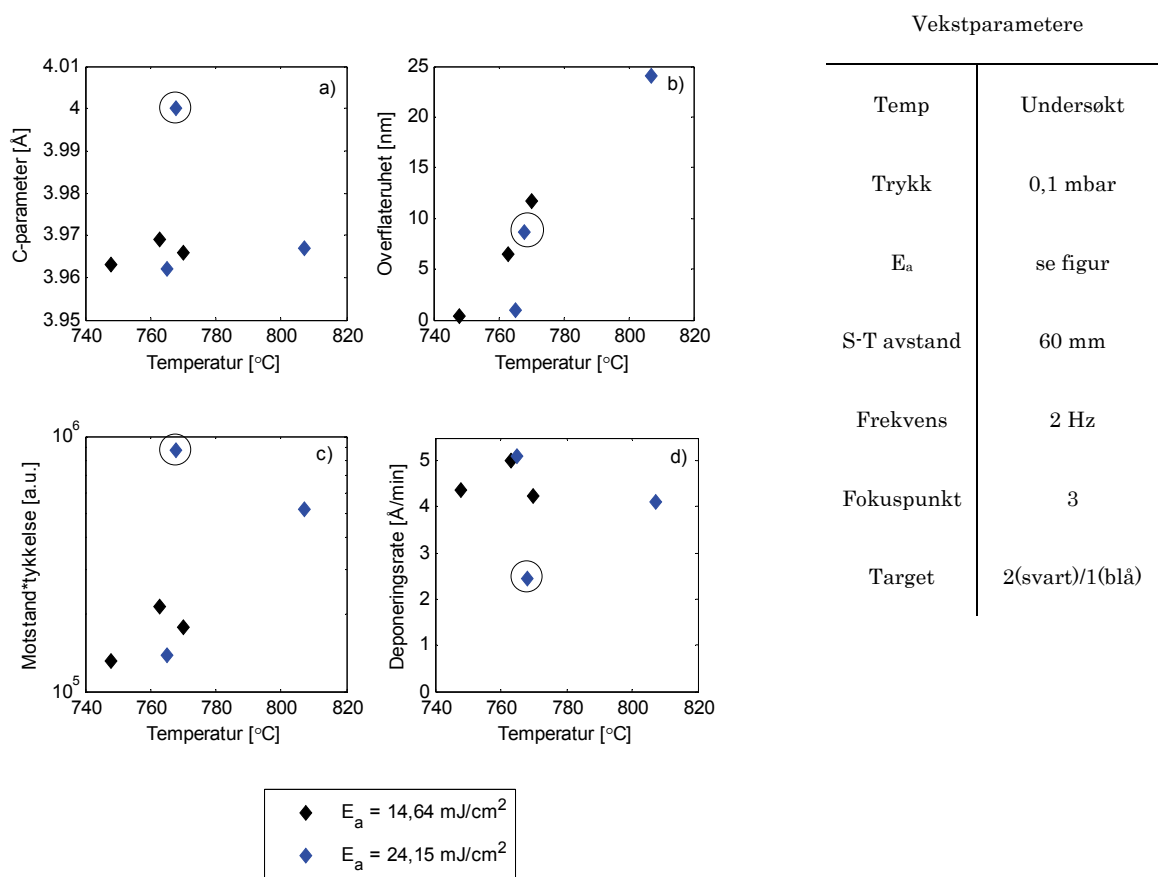


f) 807 °C



Figur 63: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM bilder av filmer fra de to temperaturseriene.

Overflateruhet virker å være avhengig av temperatur. Både blå og svart serie viser en endring i overflateruhet fra figur 63 a og b, til henholdsvis c og e, og d og f. Endringen virker å være knyttet til temperaturøkning, med en kritisk grense på 760 °C. Det er tydelig at tettheten av defekter øker som funksjon av temperaturen over denne grensen.



Figur 64: Resultater fra undersøkelser av temperatur ved to forskjellige E_a. a) C-parameter, b) overflateruhet, c) motstand*tykkelse og d) deponeringsrate er plottet som funksjon av temperatur. Sirkelen markerer en prøve som skiller seg ut i fra de andre.

I figur 64 er resultater fra en bestemt prøve markert med sirkel. Prøven skiller seg spesielt ut i figur a, c og d. Årsaken er ikke kjent, men de øvrige resultatene viser en klar trend mot at temperaturer ned mot 750 °C gir gode vekstvilkår. I figur 64 a er C-parameteren 3,963 Å ved 748 °C, som er nært det optimale på 3,95 Å. Overflateruhet og RT - verdi, vist i henholdsvis figur 64 b og c, er lavest for filmen vokst på 748 °C, og øker for høyere temperaturer.

Figur 64 viser at blå serie er vokst med 60 % høyere E_a enn svart. I utgangspunktet skal dette gi høyere energitetthet på target og høyere deponeringsrate for blå serie. Dersom transmittansen i laservinduet er redusert tilsvarende økningen i E_a , kan for øvrig energitettheten være tilnærmet lik for begge serier. Dette støttes av grafen i figur 64 d, som viser at deponeringsraten ikke er merkbart høyere for blå serie.

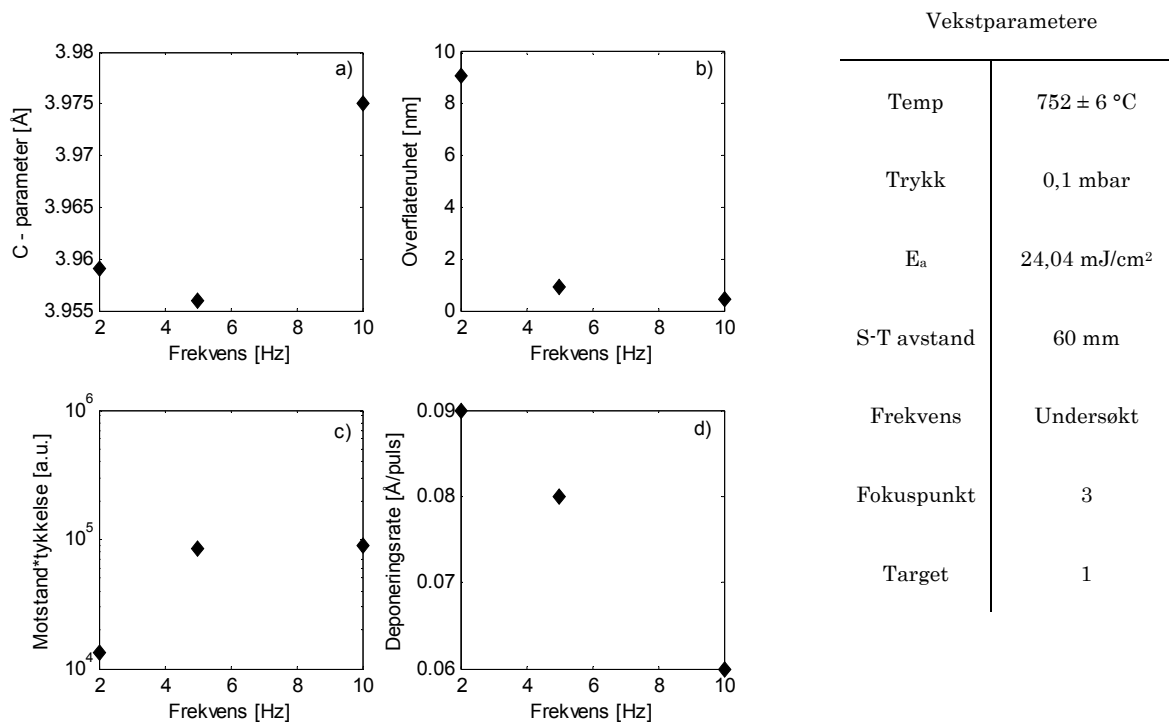
Resultater fra en prøve i blå serie, vokst på 857 °C, kommer ikke frem i figur 64. Dette skyldes at prøven ble ødelagt under demontering fra holder. Limet hadde herdet på en slik måte at substratet satt ekstremt hardt fast. Det kom bare av i biter, som var så små at de ikke kunne analyseres med verken XRD eller AFM.

Det er allikevel klart at en deponeringstemperatur på 857 °C er høy. Substratet endret tilnærmet ikke farge under vekst, hvilket viser at deponeringsraten var lavere enn de øvrige filmene^{†††}. Det var også tydelig at deler av limet under substratet hadde fordampet. Sistnevnte er uheldig, da det forurenses kammeratmosfæren.

^{†††} SRO er svart og STO er gjennomsiktig. Fargen på substratet blir gravis svart ettersom SRO blir deponert på overflaten.

5.2.2.4 Frekvens

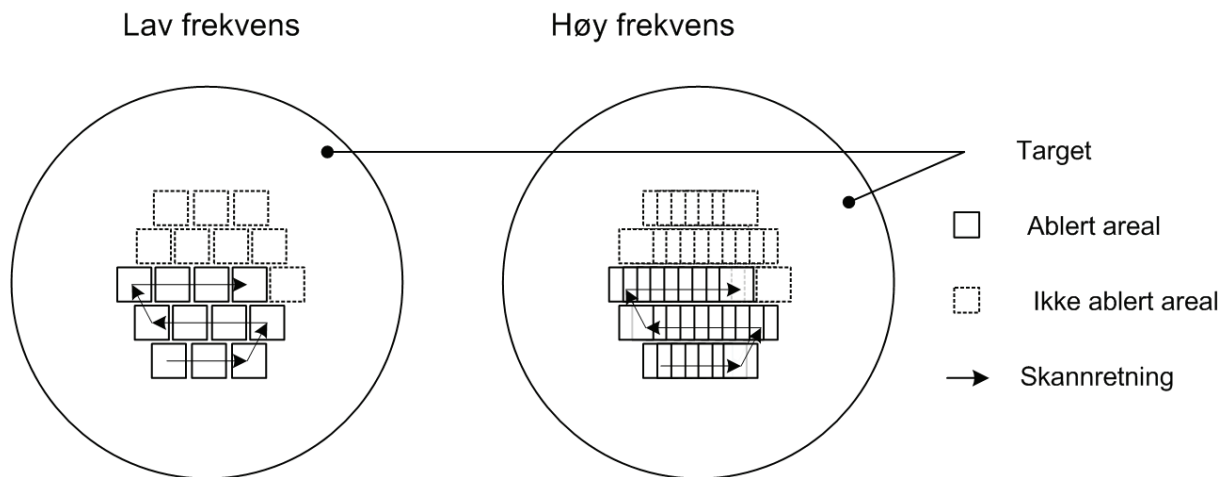
Det er i denne serien undersøkt hvordan frekvens påvirker veksten. For at filmene skal ha tilnærmet samme tykkelse er de deponert i 90, 60 og 30 min, i henhold til frekvens på 10, 5 og 2 Hz. Vekstparametere og resultater fra serien er vist i figur 65.



Figur 65: Resultater fra undersøkelse av frekvens. a) C-parameter, b) Overflateruhet, c) motstand*tykkelse og d) deponeringsrate som funksjon av laserfrekvens.

Det er stor spredning i resultatene fra denne serien. I Figur 65 a kommer filmen vokst på 5 Hz best ut. Den har C-parameter helt nede i 3,956 Å. I figur b kommer derimot filmen vokst på 10 Hz best ut med lavest overflateruhet, og i figur c gir 2 Hz best ledningsevne. Resultatene tyder på at filmveksten er avhengig av laserfrekvens, men at det er vanskelig å si noe om hvilken frekvens som er optimal.

I figur 65 d er deponeringsrate i Å per puls plottet som funksjon av frekvens. Den er synkende for økende frekvens. En mulig årsak til dette er at ablasjonsforholdene endres når frekvensen øker.



Figur 66: Skisse av hvordan strålen skannes over target. Figuren viser hvordan bestrålte areal overlapper når frekvensen øker.

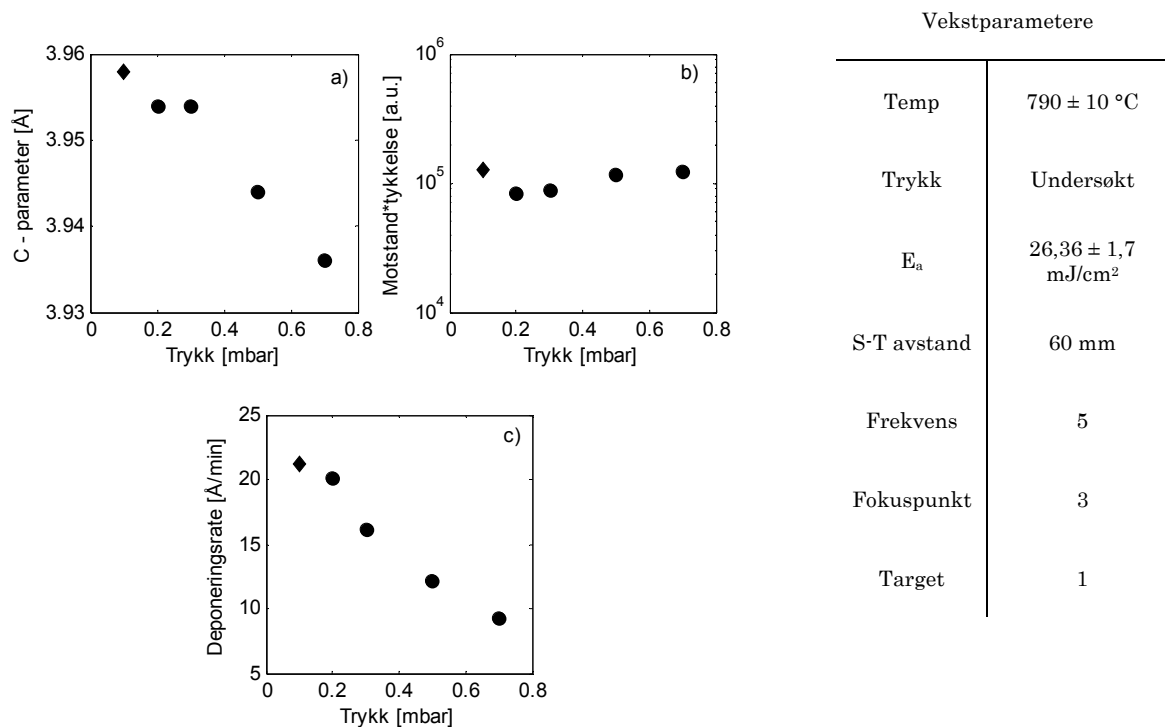
En effekt av økt laserfrekvens er illustrert i figur 66. Skannhastigheten er maksimert og er den samme for alle frekvensene. Ved høyere frekvenser, vil derfor samme areal bli pulset delvis flere ganger. Dette er vist i figur 66 som overlappende firkanter. Dersom overflaten ikke kommer i termisk likevekt i perioden mellom to pulser, vil ablasjonsforholdene endres når vi får overlappende pulsareal. Dersom mindre material fordampes per puls ved ablasjon fra en overflate i ikke termisk likevekt, vil en økningen i frekvens medføre en reduksjon i deponeringsrate målt i Å per puls. Det er med det blotte øye mulig å se at pulsede areal overlapper ved 5 og 10 Hz, men det er ikke gjort eksperimenter for nøyaktig å avgjøre hvilken frekvens som gir overlappende areal.

5.2.3 Vekstområde 3

Filmene i vekstområde 3 kan deles inn i tre serier, hvor trykk, frekvens og fokuspunkt er undersøkt. S-T avstand er 60 mm for alle filmer i følgende underkapittel.

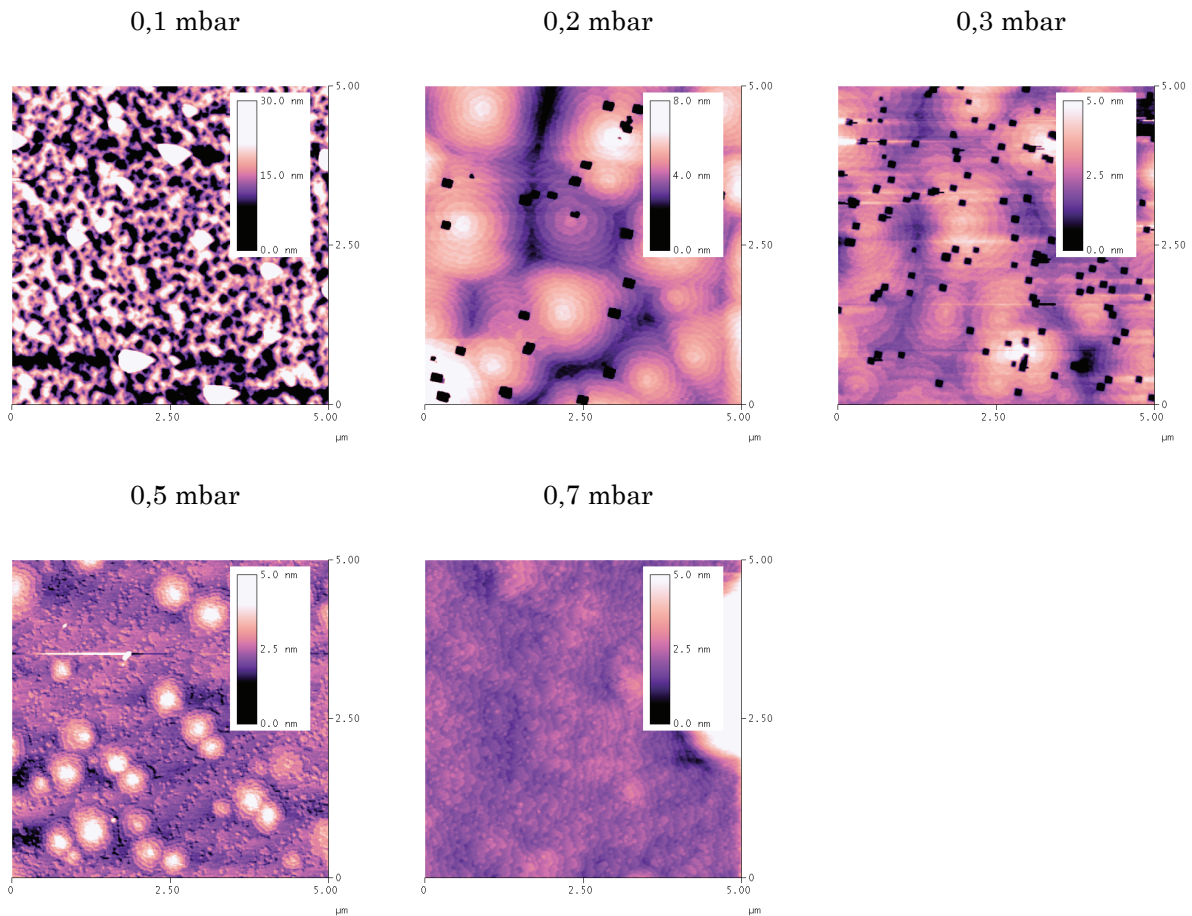
5.2.3.1 Trykk

Det er i denne serien undersøkt hvordan trykk påvirker veksten. Vekstparametere for serien er vist i figur 67 og resultater fra serien er vist i figur 67, figur 68 og figur 69. Noter hvordan en av filmene fra vekstområde 2 er tatt med i analysen.



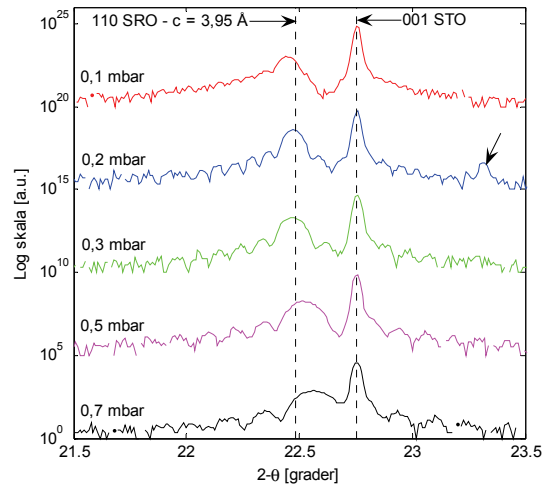
Figur 67: Resultater fra undersøkelser av trykk. a) C-parameter, b) motstand*tykkelse og c) deponeringsrate er plottet som funksjon av trykk.

Figur 67 a og c viser tydelige trender. C-parameteren og deponeringsraten synker med økende trykk. RT - verdien, vist i figur b, er tilnærmet konstant for alle undersøkte trykk. En sammenligning av figur a og c antyder at C-parameteren er koblet til deponeringsraten.



Figur 68: 5*5 μm^2 AFM bilder av filmer vokst med trykk fra 0,2 - 0,7 mbar.

En tydelig trend er også synlig i resultater fra AFM i figur 68. Ved 0,1 mbar dominerer firkantstrukturer og det er ingen tegn til terrasser. Ved 0,2 mbar minker tettheten av firkantstrukturer, og det er dominans av terrasserte øyer. Dette vedvarer opp til 0,3 mbar. Ved 0,5 mbar er firkantstrukturene fraværende og man kan se en terrassert overflate med enkelte øygrupper. Morfologien følger substratets (ikke vist her). For 0,7 mbar følger overflaten fortsatt det underliggende substratets morfologi, men øygruppene blir større. Det er antatt at forandringen i morfologi skyldes økt mobilitet, som en følge av minkende deponeringsrate.

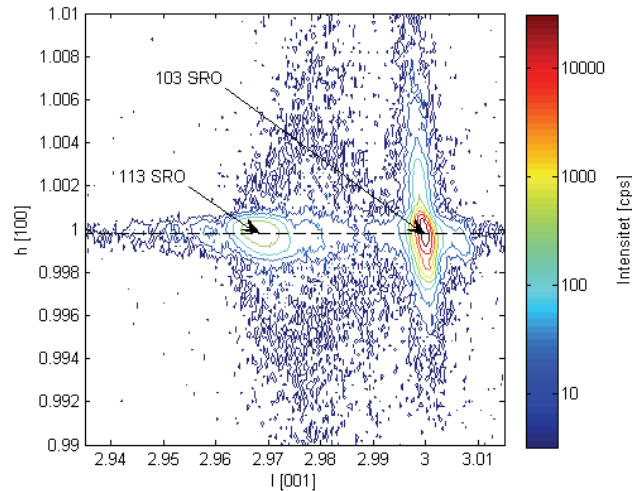


Figur 69: XRD θ - 2θ skann av filmer vokst ved 0,2 - 0,7 mbar. De to linjene ligger på 22,4821 og 22,7535 grader, som tilsvarer henholdsvis gitterparameteren ut av planet til (001)-orientert STO-substrat på 3,905 Å og optimal C-parameter for SRO på 3,95 Å. En pil markerer en topp i XRD spekteret som ligger over (001)-toppen til substratet for trykk på 0,2 mbar. Det er antatt at toppen skyldes en defekt i substratet, da den er meget smal.

XRD θ - 2θ skann er vist i figur 69. Sidelobene er tydelige for alle filmer vokst med trykk over 0,1 mbar, som antyder at den krystallinske kvaliteten av disse er god.

For 0,2 mbar i figur 69, er det for øvrig en topp til høyre for (001)-STO-toppen. Toppen ligger på 23,3 grader, og er ikke forventet for støkiometrisk SRO. Toppen er smal i forhold til filmtoppen, og viser at toppen skyldes oppfyllelse av Braggbetingelsen for et antall plan som er høyere enn antall (110)-plan i filmen. Det er fra dette antatt at strukturen som gir den anomale toppen ligger i substratet. XRD θ - 2θ skann av substratet før deponering er ikke gjort, og antagelsen kan derfor ikke verifiseres.

C-parameteren synker som sagt med økende trykk. For trykk over 0,3 mbar, går C-parameteren faktisk under 3,95 Å. Da 3,95 Å er C-parameteren til en fully strained film vokst ved perfekt epitaksi, antyder dette at filmen er relaksert i filmplanet.



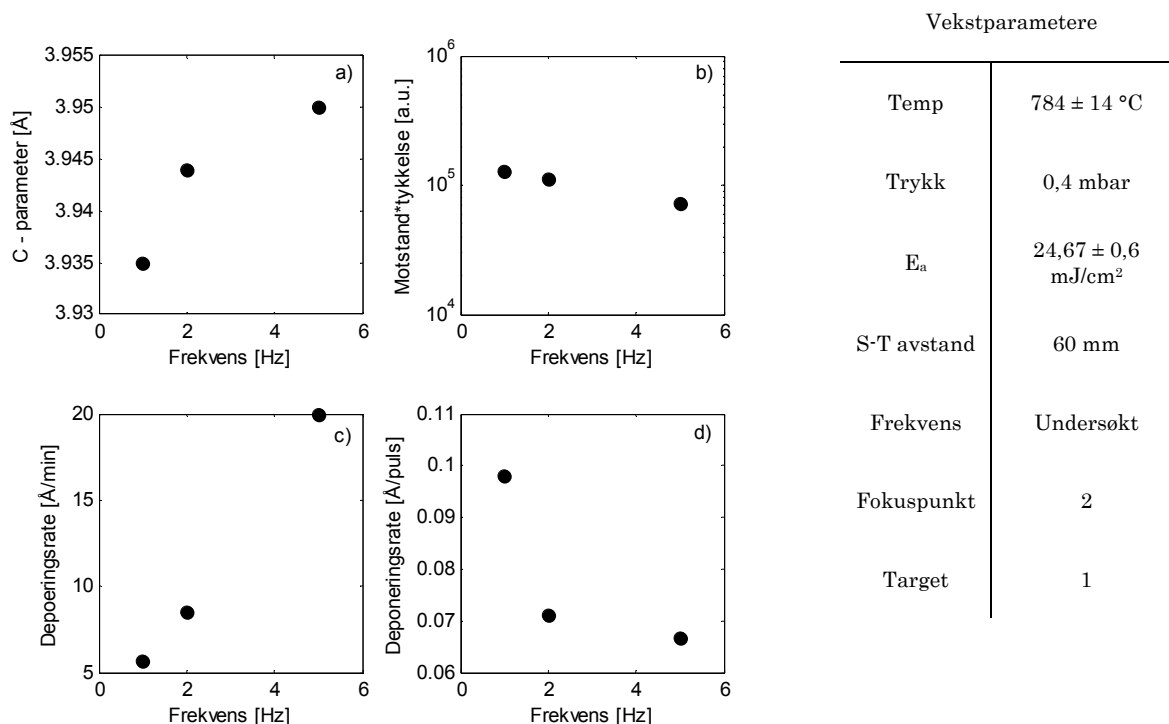
Figur 70: RSM ved (103)-toppen til STO for filmen vokst ved 0,7 mbar med C-parameter 3,936 Å. Grafen viser at filmtoppen ligger på linje med (103)-toppen til substratet i h retning. Dette tilsier at filmen er epitaksiell og har samme gitterparameter som substratet i filmplanet

Sistnevnte kunne ikke verifiseres fra RHEED og filmen med lavest C-parameter, 3,936 Å, ble undersøkt ved resiprok kartlegging. I figur 70 er det resiproke rommet rundt (103)-toppen til substrat for filmen vokst med 0,7 mbar og C-parameter 3,936 Å kartlagt. Dette viser at filmen og substratets gitterparameter i planet er identiske, og viser at filmen ikke er relaksert. Det er ikke funnet noe litteratur som viser SRO med lavere gitterparameter enn 3,95 Å. Hvorfor vi ser denne effekten er foreløpig usikkert.

Oppsummert viser resultatene fra denne serien at en økning i trykk gir reproducerbarhet og god filmkvalitet. Da øyvekst er til stede på alle filmene og terrassekantene er ujevne, er det sannsynlig at mobiliteten er lav. Mobiliteten er tilsynelatende økende når deponeringsraten synker.

5.2.3.2 Frekvens

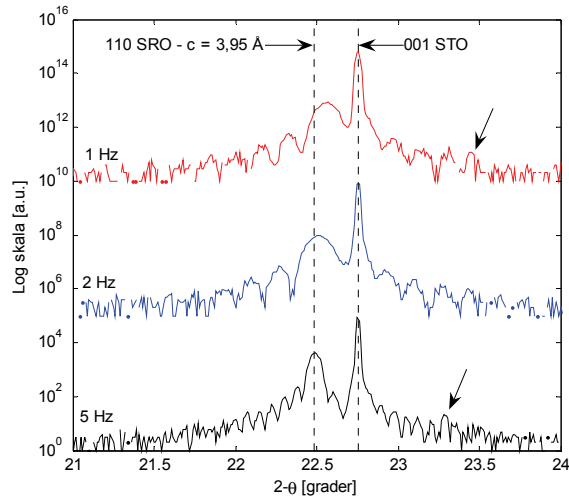
Det er i denne serien undersøkt om mobiliteten kan økes som funksjon av redusert deponeringsrate. Dette er gjort ved å senke laserfrekvensen. Da ekstrapolering i grafen i figur 67 a gir C-parameter lik 3,95 Å ved trykk på 0,4 mbar, er dette valgt som deponeringstrykk. For å få noenlunde samme filmtykkelse er deponeringstiden satt til 60, 60 og 90 min, i henhold til frekvensene 5, 2 og 1 Hz. Vekstparametere er vist i figur 71 og resultater fra serien er vist i figur 71, figur 72 og figur 73.



Figur 71: Resultater fra undersøkelser av frekvens. a) C-parameter, b) motstand*tykkelse, c) deponeringsrate i Å per min og d) deponeringsrate i Å per puls er plottet som funksjon av frekvens.

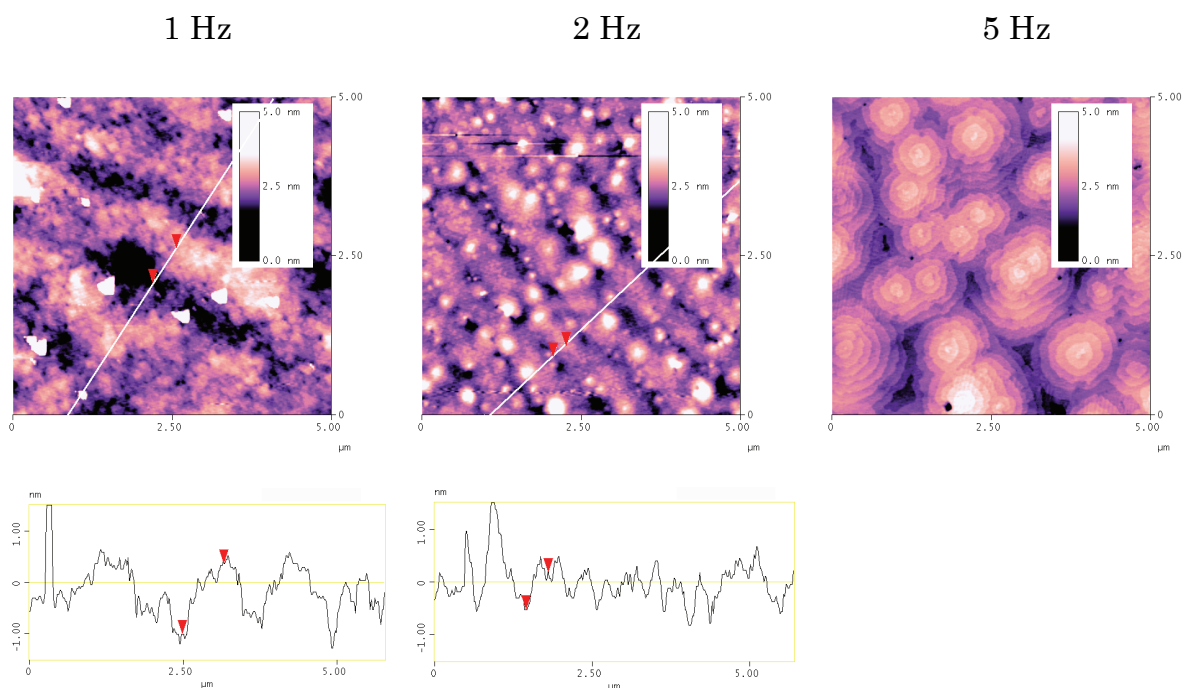
Det er fra figur 71 a tydelig at reproduserbarheten er høy. C-parameter er 3,95 Å ved 5 Hz, som forventet fra ekstrapolering. For lavere frekvenser synker for øvrig C-parameteren helt ned til 3,935 Å. En sammenligning av figur 71 a og c antyder at deponeringsraten i Å per min er koblet til C-parameteren. RT - verdien følger motsatt trend, og antyder at filmen med C-parameter 3,95 Å har best ledningsevne.

Videre viser figur 71 d at deponeringsraten i Å per puls synker for økende frekvens. Dette er også indikert i frekvensserien fra vekstområde 2 i underkapittel 5.2.2.4, og antyder at deponeringsraten målt i Å per puls er frekvensavhengig. Årsaken er enda usikker, men en mulig forklaring er gitt i underkapittel 5.2.2.4.



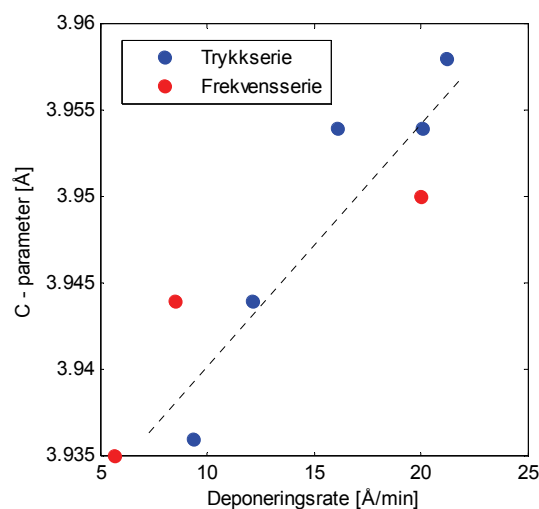
Figur 72: XRD θ - 2θ skann av filmer vokst med laserfrekvens 1, 2 og 5 Hz. De to linjene ligger på 22,4821 og 22,7535 grader, som tilsvarer henholdsvis gitterparameteren ut av planet til (001)-orientert STO-substrat på 3,905 Å og optimal C-parameter for SRO på 3,95 Å. Det er to piler som markerer to topper i XRD spekteret som ligger til høyre for (001)-toppen til substratet. Det er antatt at toppene skyldes en defekt i substratene, da de er meget smale.

XRD θ - 2θ skann i figur 72 indikerer at den krystallinske kvaliteten er god. Noter at XRD spekteret i figur 72 fra filmene vokst ved 1 Hz og 5 Hz inneholder to topper som ligger over (001)-toppen til substratet. Det er antatt at disse skyldes samme effekt som liknende topper i figur 69.



Figur 73: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM bilder av filmer vokst med 1, 2 og 5 Hz, og tverrprofil av stripestrukturer som forekommer ved 1 og 2 Hz.

AFM bildene for filmene er vist i figur 73. For filmene vokst med laserfrekvens 1 og 2 Hz ser man stripestrukturer. Disse er like bredde som substratets terrasser og ligger i samme retning. Ved 5 Hz faller korrelasjonen mellom substrat og filmoverflate bort. Veksttypen er her dominert av øyvekst og overflaten inneholder enkelte firkantstrukturer. Dette tyder på at mobiliteten synker når frekvensen øker.

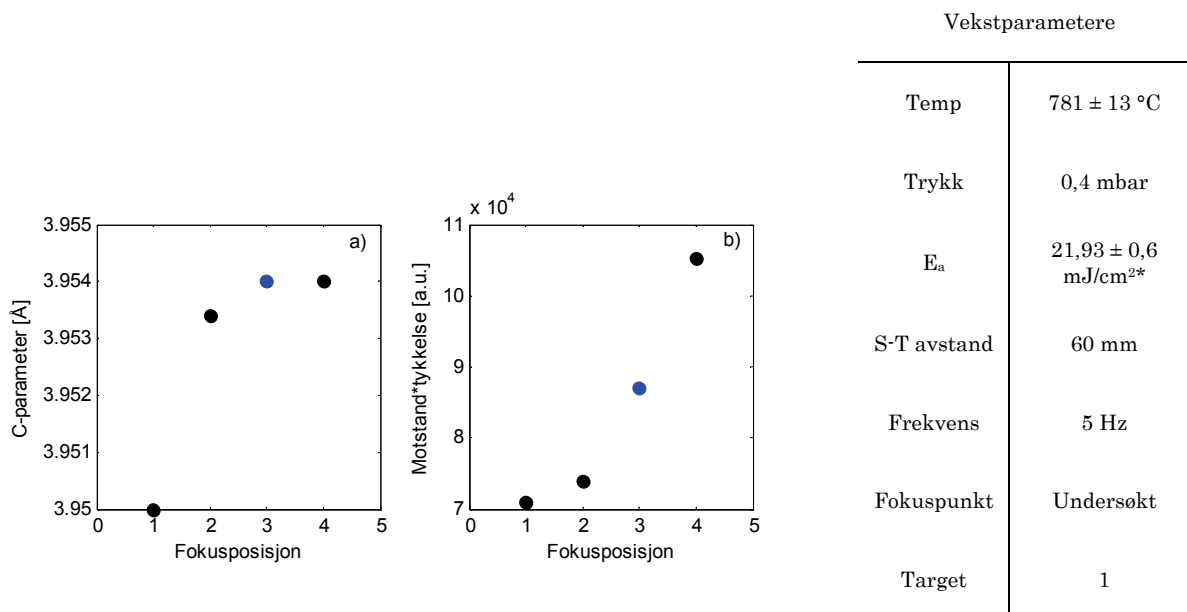


Figur 74: C-parameter som funksjon av deponeringsrate i Å per min. Figuren viser resultater fra seriene der trykk og frekvens er undersøkt.

Koblingen mellom C-parameteren og deponeringsraten i Å per min er av lik karakter i både denne og trykkserien i forrige underkapittel. I figur 74 er C-parameter til filmer i begge serier plottet som en funksjon av deponeringsrate i Å per min. Grafen viser at C-parameteren synker som funksjon av deponeringsraten for begge serier. Dette kan tyde på at samme effekt som senker C-parameteren ved økende trykk, også er tilstede når frekvensen reduseres.

5.2.3.3 Fokuspunkt

Det er her undersøkt hvordan laserenergitetthet som funksjon av fokuspunkt påvirker veksten. Vekstparametere er gitt i figur 75 og resultater fra serien er vist i figur 75, figur 76 og figur 77. Legg merke til at resultater fra en film i trykkserien er inkludert i følgende analyse og er markert med blått. Dette skyldes at resultatene fra filmen fullstendigjør serien. Den er vokst med høyere E_a ($26,3 \text{ mJ/cm}^2$) enn de øvrige filmene i serien, men trykk, frekvens og temperatur er lik.



Figur 75: Resultater fra undersøkelser av fokuspunkt. a) C-parameter og b) motstand*tykkelse er plottet som funksjon av tykkelse. * E_a for resultater markert med svart. Punktet markert med blått er resultater fra filmen vokst med $E_a = 26,3 \text{ mJ/cm}^2$.

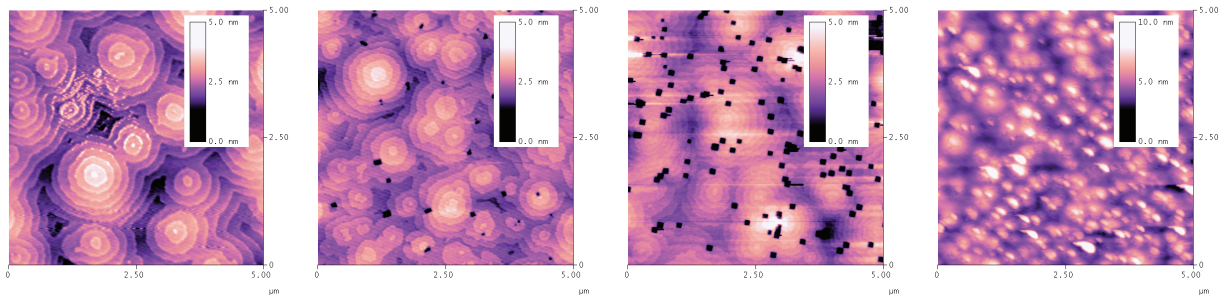
Figur 75 a og b er koblet. Både C-parameteren og RT - verdien stiger for økende fokuspunkt. Dette antyder at filmkvaliteten blir gradvis dårligere når man beveger seg bort fra fokuspunkt 1.

Fokuspunkt 1

Fokuspunkt 2

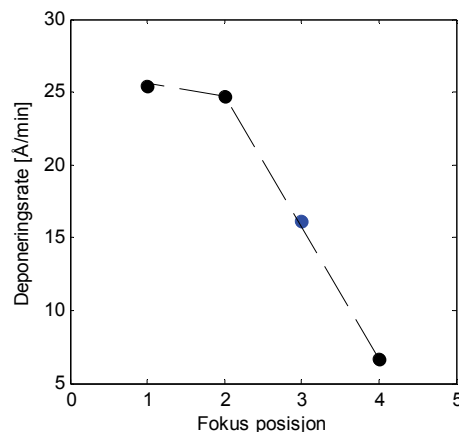
Fokuspunkt 3

Fokuspunkt 4



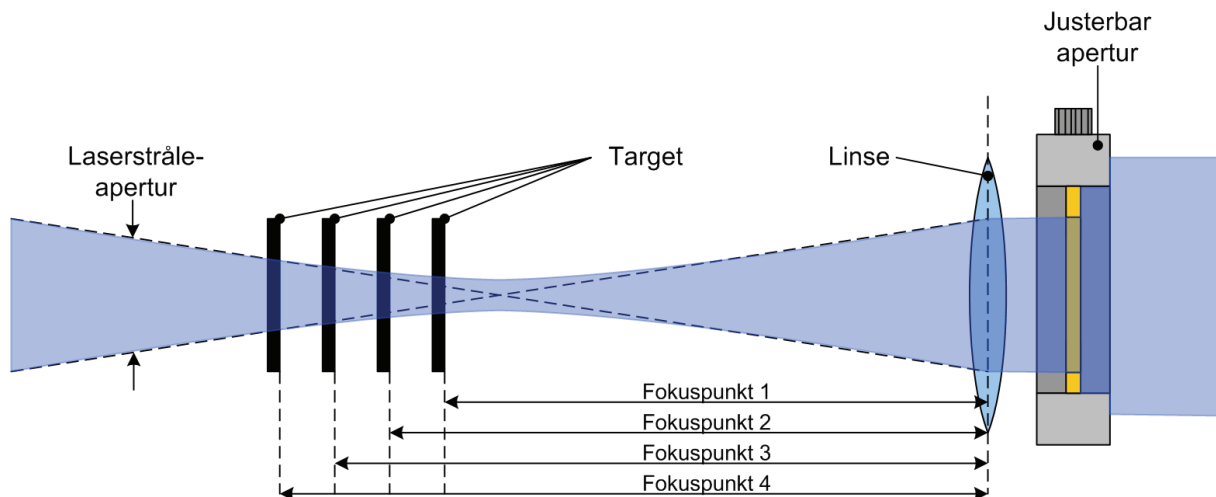
Figur 76: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ AFM bilder av filmer vokst med fokuspunkt fra 1 til 4. Figuren viser en gradvis forverring av morfologi når vi beveger oss bort fra fokuspunkt 1.

Samme trend er tydelig i figur 76. For fokuspunkt 1 er overflaten dekket av terrasserte øyer uten firkantstrukturer og fra fokuspunkt 2 til 3 ses en økende tetthet av firkantstrukturer. Ved fokuspunkt 4 ses en mer dramatisk endring av morfologi. De terrasserte øyene er ikke synlige, og overflaten er dekket av høye øygrupper.



Figur 77: Deponeringsrate som funksjon av fokuspunkt.

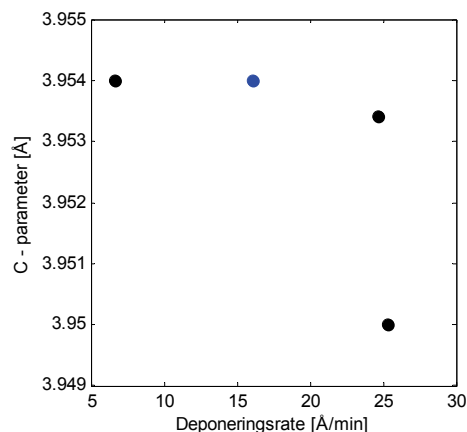
Fra figur 77 er det tydelig at deponeringsraten reduseres når fokuspunktet går fra 1 til 4. Det vil si, når avstanden mellom linse og target reduseres. Grafen i figur 77 a er tilsynelatende lineær fra fokuspunkt 4 til 2. Fra fokuspunkt 2 til 1 flater grafen ut.



Figur 78: Skisse av lensens posisjon i forhold til target for de fire forskjellige fokuspunktene. De stiplede linjene viser den lineære approksimasjonen av fokuseringen, og viser hvordan fokuseringen er tilnærmet lineær fra fokuspunkt 4 til 3.

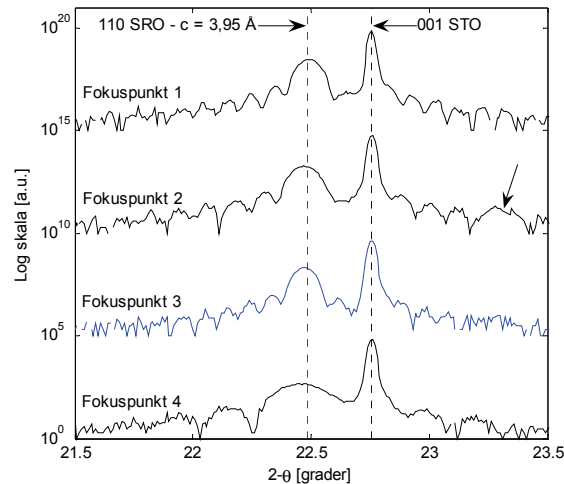
Da deponeringsraten reduseres som funksjon av fokuspunkt er det naturlig å anta at energitettheten per arealenhet øker når avstanden mellom linsen og target reduseres. Dersom E_a og arealet av den justerbare aperturen er konstant, hvilket den er for fokuspunkt 1, 2 og 4, må dette bety at target ligger bak fokuspunktet til linsen, som vist i figur 78. At grafen flater ut kan tyde på at man mellom fokuspunkt 2 og 1 begynner å nærme seg linsens fokuspunkt.

Da laserstrålen er trunkert gaussisk fordelt vil gradienten på stråleaperturen flate ut i nærheten av fokuspunktet. Følgelig vil også gradienten til energitetthet på target flate ut, som kan forklare hvorfor deponeringsraten, vist i figur 77, gjør det samme. Legg merke til at filmen fra trykkserien ikke skiller seg ut i verken figur 75, figur 76 eller figur 77, til tross for at E_a er over 20 % høyere. Dette kan tyde på at fokuspunktet er avgjørende fremfor E_a .



Figur 79: C-parameter som funksjon av deponeringsrate.

I figur 79 er deponeringsraten plottet som funksjon av C-parameter. Grafen antyder at C-parameteren synker når deponeringsraten øker. Dette er motsatt effekt av hva figur 74 fra trykk- og frekvensseriene viser, og tilsier at det ikke er deponeringsraten selv som er nøkkelparameter, men det som kontrollerer den.



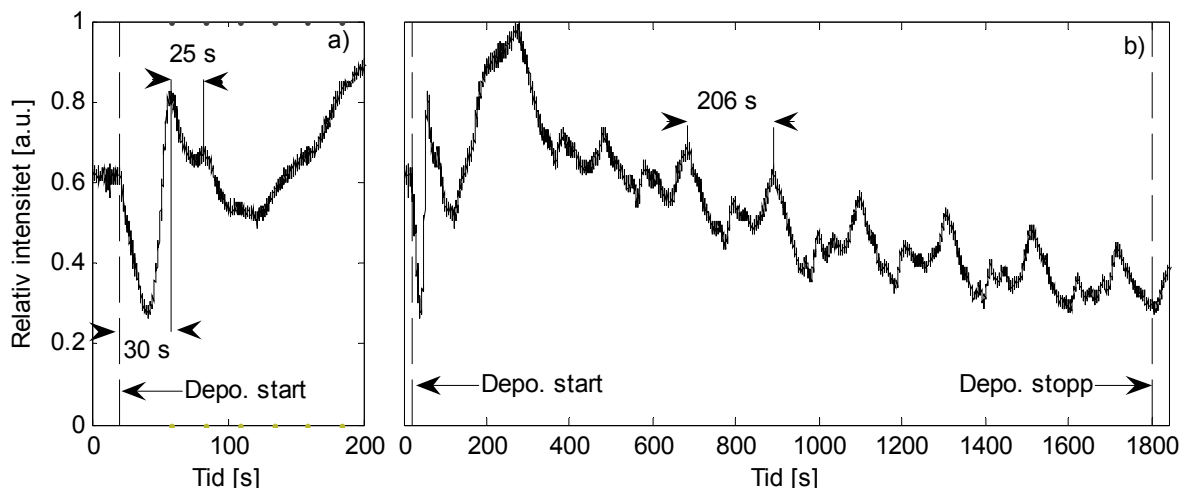
Figur 80: XRD θ - 2θ skann av filmer vokst med fokuspunkt 1, 2, 3 og 4. De to linjene ligger på 22,4821 og 22,7535 grader, som tilsvarer henholdsvis gitterparameteren ut av planet til (001)-orientert STO-substrat på 3,905 Å og optimal C-parameter for SRO på 3,95 Å. En pil merker en anomali i spekteret til prøven vokst med fokuspunkt 2. Det er antatt at anomalien skyldes en defekt i substratet.

I figur 80 er XRD θ - 2θ skann fra prøver vokst på de fire forskjellige fokuspunktene presentert. Figuren viser tydelige lober for alle filmene, og viser at de er av høy krystallinske kvalitet. Det er antydninger til degenerasjon av krystallinsk kvalitet for fokuspunkt 4, men denne filmen er tynnere enn de andre, og mindre tydelige lober kan også være en følge av dette. For filmen vokst med fokuspunkt 2, er det markert en anomali i XRD spekteret. Denne ligger i samme område som de anomale toppene omtalt i foregående underkapittel. Det er ikke like åpenbart at toppen i dette tilfellet er smalere enn filmtoppen. Dette kan for øvrig være et resultat av at toppen ligger midt mellom to sidelobes, og dermed gir en falsk bred topp. Det er derfor antatt at anomalien har samme forklaring som gitt i underkapittel 5.2.3.1.

Serien viser i sum at fokuspunkt 1 er optimalt blant de som er undersøkt. Her er gitterparameteren optimal, og overflaten viser ingen tegn til firkantstrukturer som er synlige på mange andre filmer i vekstområde 3. Mobiliteten er sannsynligvis lav, da veksten er dominert av øygrupper.

5.3 RHEED - Resultat og diskusjon

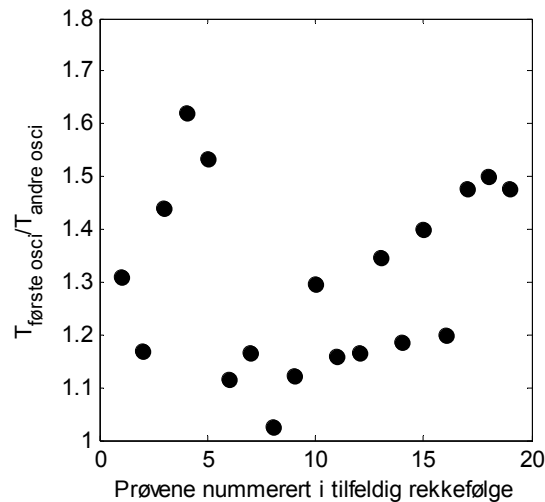
Resultater fra in situ målinger med RHEED er i liten grad inkludert i analysen av filmer fra de tre forskjellige vekstområdene. Dette skyldes at enkelte generelle trender i RHEED målingene har vist seg vanskelige å forklare og se i sammenheng med resultater fra XRD og AFM.



Figur 81: Figuren viser relativ intensitet i primærrefleksjonen under vekst av film d29. a) viser intensiteten i de første 180 sekundene av deponeringen, og b) viser intensiteten gjennom hele deponeringstiden.

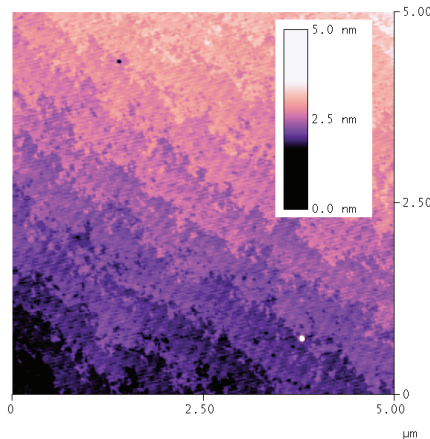
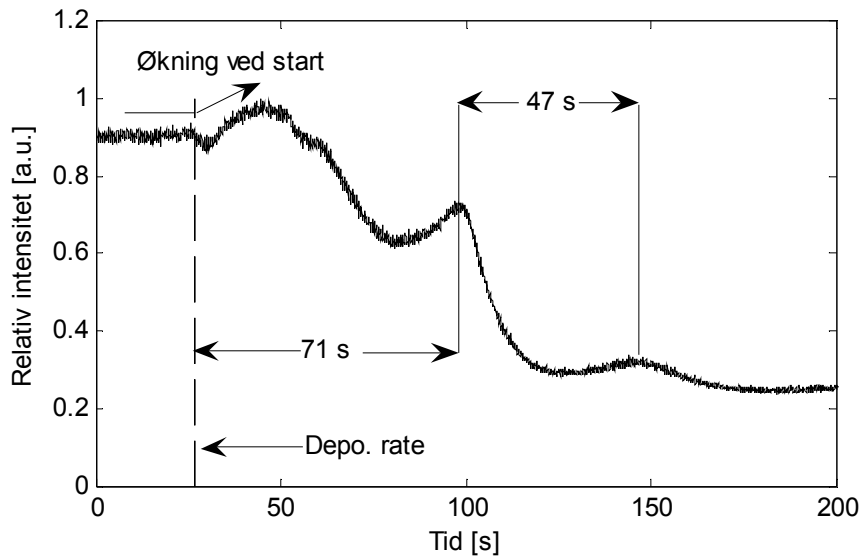
RHEED resultater fra vekst av film d29 er vist i figur 81. Her er den relative intensiteten i primærrefleksjonen plottet som funksjon av tid. Grunnen til at nettopp dette resultatet er valgt som eksempel, er at det tydelig viser de generelle trendene som er mer eller mindre tydelige for alle filmer i arbeidet. I første følgende underkapittel er de generelle trendene beskrevet. Her er det også forklart hva de antyder. Deretter er det vist hvordan intensiteten som funksjon av tid gir et grovt estimat på overflateruhet.

5.3.1.1 Generelle trender i alle RHEED målingene



Figur 82: Forhold mellom perioden av første og andre oscillasjon i RHEED målingene, for alle prøver der første og andre oscillasjon er tydelige. Figuren viser at forholdet mellom de to periodene ligger mellom 1 og 1.622.

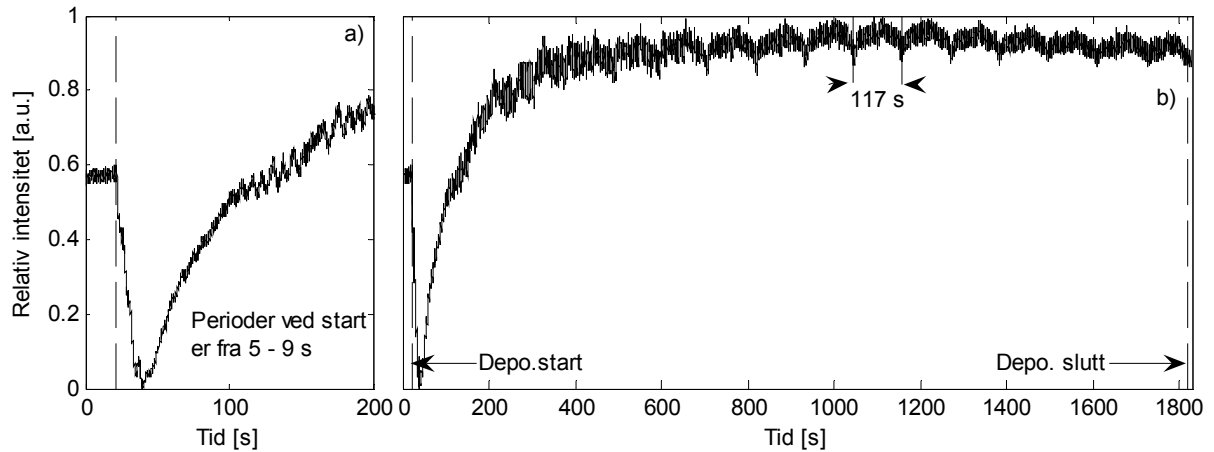
Første oscillasjon i RHEED målingene er generelt lengre enn den andre, som vist i figur 81 a. Forholdet mellom periodene av første og andre oscillasjon, for alle prøver der oscillasjonene er tydelige, er oppsummert i figur 82. Figuren viser at første oscillasjon er opp til 1,62 ganger lengre enn den andre. Denne trenden er kjent og forklart ³⁷. Ved vekst av første atomlag, vil SRO dekomponere til SrO og volatile elementer av Ru_xO_y . Dette skyldes at overflaten av substrat er B - terminert, og stabilt RuO_2 krever høyere oksygentrykk og lavere temperatur enn det som brukes ved vekst av SRO. Dekomponeringen er ikke lenger en nødvendighet når hele overflaten er SrO-terminert. Tiden dette tar er avhengig av vekstparameterne, men tilsvarer en til to enhetsceller av SRO i forhold til deponeringsraten. Når overflaten er blitt SrO-terminert deponeres celler av SRO. Intensiteten vil da oscillere med maksima der overflateruhet er minimal.



Figur 83: Relativ intensitet i primærrefleksjonen for de 200 første sekundene under vekst av film d31. AFM bildet viser et areal på $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ av substratet hvorpå film d31 er vokst. Merk at intensiteten stiger i de første 15 sekundene av deponeringen.

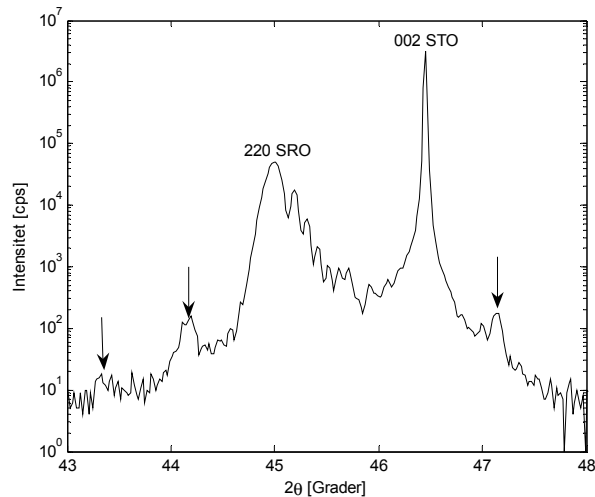
For enkelte filmer ses en liten økning i intensitet rett etter deponeringen starter. Et eksempel på dette er vist i figur 83. Årsaken er ikke undersøkt i detalj, men effekten er hyppigst der substratet har svært ruglete stegkanter. Et eksempel på et substrat med svært ruglete stegkanter er også vist i figur 83. Det er spekulert i om økningen kan forklares ved at de første adatomene deponeres slik at stegkantene blir mer jevne og symmetrien på overflaten derfor øker. Det er ikke funnet eksempler i litteraturen som støtter denne teorien.

Se nå på figur 81 b. Legg merke til at intensitet i maksima stiger i første del av deponeringsperioden, og deretter går ned igjen. Dette tyder på at symmetrien i overflaten av filmen på et tidspunkt er høyere enn symmetrien til et rent substrat. I samme figur er det tydelig at intensiteten oscillerer med to forskjellige frekvenser gjennom hele deponeringsperioden. Signalet er sammensatt av en lang og en kort periode. Dette er generelt tilfellet for alle filmer. Formen på svingningene og antall korte perioder per lange varierer mellom hver deponering.



Figur 84: Figuren viser relativ intensitet i primærrefleksjonen under vekst av film d47. a) viser intensiteten i de første 180 sekundene av deponeringen, og b) viser intensiteten gjennom hele deponeringsperioden.

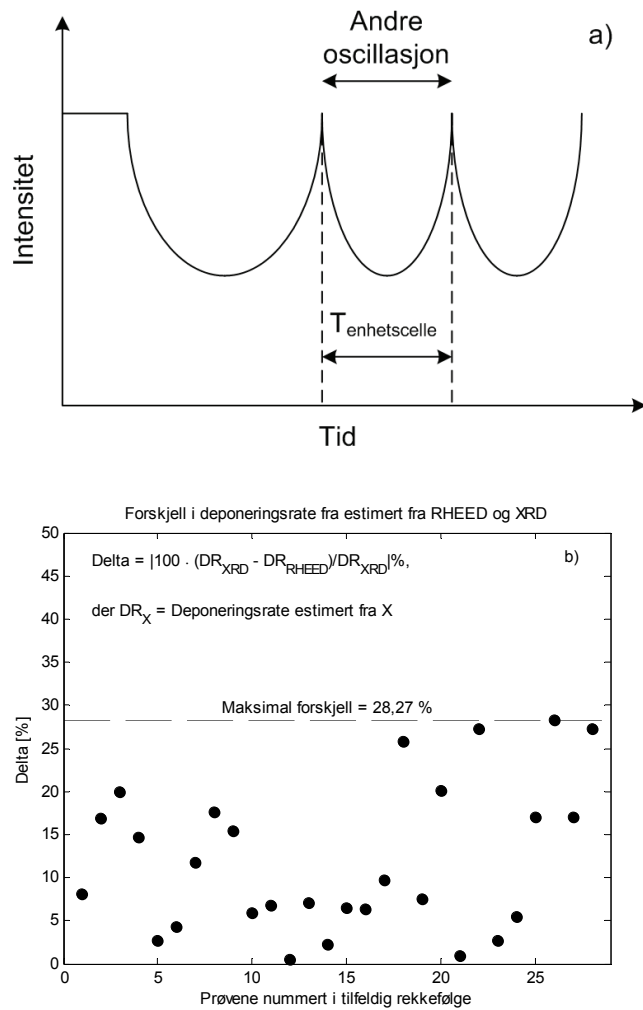
Måleresultatene vist i figur 81 b stammer fra en film vokst i vekstområde 1 med C-parameter på 3,995 Å. Det er spekulert i om de toperiodiske måleresultatene er en følge av periodisk mellomvekst, som gir en forhøyet C-parameter. Toperiodiske intensitetsoscillasjoner er for øvrig også tydelige i måleresultater fra vekst av filmer med C-parameter nært det optimale. Resultater fra en film med C-parameter 3,953 Å er vist i figur 84. Det er altså ingen tydelig sammenheng mellom toperiodisitet i RHEED intensitet og høy C-parameter.



Figur 85: θ - 2θ XRD skann av film d28, for 2θ fra 43 til 48 grader. Grafen viser satellitter på siden av (220)-SRO toppen, som antyder at filmen har en supergitterstruktur.

Det er også spekulert i om den toperiodiske intensiteten reflekterer oppbygningen av et supergitter. Dette skal kunne ses i XRD målingene. θ - 2θ XRD skann av film d28, for 2θ fra 43 til 48 grader, er vist i figur 85. Det er tydelige satellitter på hver side av (220)-SRO toppen, som antyder at filmen har en supergitterstruktur³⁸. RHEED resultater for film d28 er ikke vist, men viser også tydelige toperiodiske intensitetsoscillasjoner. Perioden av lange oscillasjoner samsvarer tilnærmet med satellittene i figur 85. Denne filmen er for øvrig den eneste som viser tydelig satellitter i XRD resultatene som samsvarer med RHEED målingene. Det er derfor usikkert om oppbygningen av et supergitter kan være årsaken til den toperiodiske oscillasjonen i intensitet.

5.3.1.2 Grov estimering av deponeringsrate



Figur 86: a) viser hva som menes med andre oscillasjon i RHEED målingene, og b) viser forskjellen mellom estimert deponeringsrate i enhetsceller per min fra andre oscillasjon i RHEED målingen og fra θ -2 θ XRD skann.

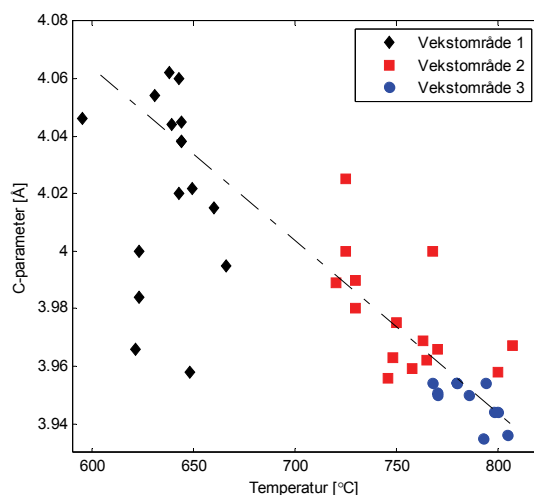
I figur 86 a er det vist hva som menes med andre oscillasjon i RHEED målingene. Denne tilsvarer vekst av 1 enhetscelle. For RHEED målinger der andre oscillasjon er synlig, er det derfor mulig å gjøre et estimat av deponeringsraten i enhetsceller per tidsenhet.

Den relative forskjellen mellom deponeringsrate estimert fra RHEED og deponeringsrate estimert fra XRD er vist i figur 86 b. Grafen viser at deponeringsraten estimert fra RHEED maksimalt avviker 28,27 % fra resultater fra XRD. De fleste målinger har et avvik under 20 %. Da filmtykkelse estimert fra XRD regnes som en mer nøyaktig enn fra RHEED, er det med dette konkludert at andre oscillasjon i RHEED målingene gir et grovt estimat av deponeringsraten. Estimaten kan brukes til å begrense deponeringstiden slik at filmer får ønsket tykkelse.

5.4 Oppsummering

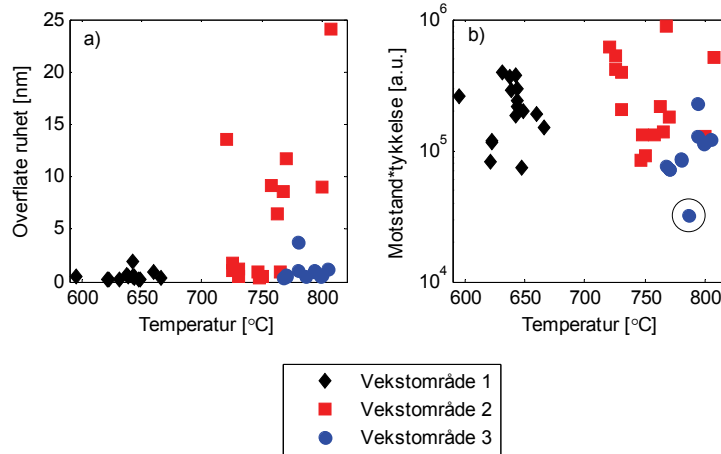
I vurderingen av filmkvaliteten er det lagt vekt på tre egenskaper. Disse er C-parameter, overflatemorfologi og krystallinitet vurdert ut i fra XRD θ -2 θ skann. En optimal film har C-parameter nær 3,95 Å, tydelige sideløber ved Bragg-toppene til SRO, lav overflateruhet og morfologi som følger det underliggende substratet. Det er vist at filmer som tilnærmet oppfyller alle disse kravene, kan gro i alle tre vekstområder. Reproduserbarhet er for øvrig bare vist i vekstområde 3.

Samtlige filmer i vekstområde 1 har lav overflateruhet og relativt lav RT - verdi. Det er for øvrig bare to filmer som har C-parameter nær 3,95 Å. De fleste filmer har C-parameter over 3,98 Å. Det er antatt at den høye C-parameteren skyldes at filmene har underskudd av Ru i støkiometrien.



Figur 87: C-parameter for alle filmer plottet som funksjon av temperatur. Filmene fra de forskjellige områdene skilles ved form og farge.

Figur 87 viser at spredningen i C-parameter og C-parameter selv synker som funksjon av temperatur. Dette antyder at veksten blir mer stabil, med tanke på støkiometri når temperaturen øker.



Figur 88: a) Overflateruhet og b) RT - verdi for alle filmer plottet som funksjon av temperatur. Figur a viser spesielt stor spredning i overflateruhet for filmer i vekstområde 2

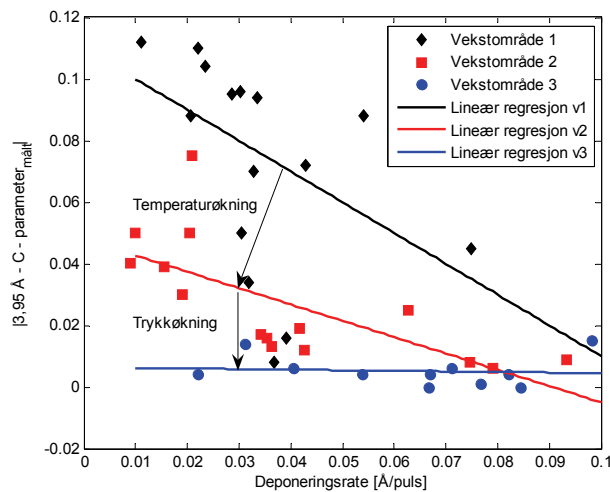
Ved å øke temperaturen i vekstområde 2 oppnås altså en gjennomsnittlig reduksjon i C-parameter. Figur 88 viser for øvrig at temperaturøkningen, fra vekstområde 1 til 2, gir en gjennomsnittlig økning i overflateruhet og større spredning i RT - verdi. Trykk- og temperaturseriene i vekstområde 2, presentert i henholdsvis underkapittel 5.2.2.2 og 5.2.2.3, antyder at filmkvaliteten reduseres ved redusert trykk og temperaturer over 750 °C. Da det er kjent at SRO er ustabil dersom trykket er for lavt i forhold til temperaturen¹⁷, er det antatt vi i vekstområde 2 ligger nært grensen der SRO er ustabil. Dette støttes av figur 88 a og b, som viser at filmer i vekstområde 3, vokst ved like høy temperatur, men høyere trykk, alle har C-parameter nært 3,95 Å. Overflateruhet er her stabilt lav og RT - verdi er gjennomsnittlig lavere enn i både vekstområde 1 og 2.

I vekstområde 3 er filmkvaliteten generelt høyere enn i vekstområde 1 og 2. Som sagt er det også eksempler på filmer med høy kvalitet innenfor vekstområde 1 og 2, men her er reproduserbarhet ikke vist. Dette kan forklares ved at det innenfor vekstområde 1 og 2 ligger mindre vinduer i parameterrommet der optimal filmvekst er mulig. Usikkerheten i systemets vekstparametere gjør reproduserbarheten begrenset. For vekstområde 3 begynner vi derimot å nærme oss et større vindu. Usikkerheten i vekstparametere blir da relativt sett mindre, og reproduserbarheten øker.

Filmer i vekstområde 3 er ikke bare reproduserbare. Eksperimentering med vekstparametere gir også tydelige trender. Mobiliteten er gjennomgående lavere enn ønsket i dette vekstområde, da AFM generelt viser dominans av 3D vekst og ingen tilfeller av perfekt 2D vekst. Resultater fra trykk- og frekvensserien, viser at mobiliteten kan økes ved å redusere frekvens eller øke trykk.

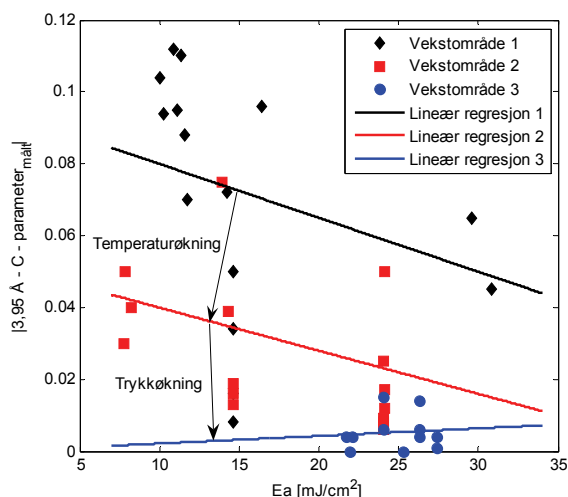
Filmen vokst med fokuspunkt 1 har optimal C-parameter og viser ingen tegn til firkantstrukturer. Denne filmen er markert med sirkel i figur 88 b, som viser at filmen også har klart lavest RT - verdi av alle filmer.

En gjennomgående trend i alle vekstområdene er at C-parameteren er koblet til deponeringsraten. Sammenhengen mellom de to parameterne er for øvrig noe uklar, isolert sett innenfor hvert vekstområde. Trykkserien og temperaturserien i vekstområde 3 antyder for eksempel at C-parameter er proporsjonal med deponeringsraten, mens fokuspunktserien i samme vekstområde antyder at C-parameteren er omvendt proporsjonal.



Figur 89: Avvik i målt C-parameter fra optimal verdi 3,95 Å, plottet som funksjon av deponeringsrate i Å per puls. Lineære regresjoner gjennom punkter fra de tre vekstområdene er påtegnet. Figuren viser at økning i deponeringsrate gir en reduksjon i avvik fra optimal C-parameter i vekstområde 1 og 2. I vekstområde 3 er deponeringsraten mindre avgjørende.

En overordnet sammenligning av alle filmer avslører for øvrig at deponeringsraten i Å per puls kan være en underordnet parameter av trykk og temperatur. Dette er vist i figur 89, hvor $|3,95 \text{ Å} - (\text{C-parameter})|$ er plottet som en funksjon av deponeringsraten i Å per laserpuls. Figuren viser også tre trendlinjer, som er tre lineære regresjoner gjennom punktene fra hver av de tre vekstområdene. Det er tydelig at gradienten til den lineære regresjonen er negativ. Gradienten synker i overgangen fra vekstområde 1 til 2 og blir tilnærmet null i vekstområde 3. Dette viser at C-parameteren nærmer seg det optimale ved en økning i deponeringsrate i vekstområde 1 og 2, og er mindre avhengig av variasjoner i deponeringsrate i vekstområde 3.



Figur 90: Avvik i målt C-parameter fra optimal verdi på 3,95 Å, plottet som funksjon av E_a . Redusert avvik er her forbundet med en økning i E_a , og i likhet med figur 89 er gradienten til regresjonene avtagende med økende temperatur og trykk.

Trenden som er tydelig i figur 89, kan gjenkjennes i figur 90. Her er absoluttverdien av avvik fra optimal C-parameter plottet som funksjon av E_a , og antyder at avviket fra optimal C-parameter er knyttet til deponeringsraten som en funksjon av laserenergitetthet på target. Dette støttes av litteraturen, der energitetthet på target er vist ^{24, 25} å være en avgjørende parameter for støkiometrisk overføring fra target, og avvik fra støkiometrisk SRO medfører en økning i enhetscellevolum ¹⁴.

Det er gjort in situ målinger med RHEED på alle filmer. Disse viser mer eller mindre tydelig en toperiodisk oscillasjon i intensiteten i primærrefleksjonen. Det er for en film funnet samsvar mellom toperiodisiteten i RHEED målingene og satellitter i θ -2 θ XRD skann, som antyder at filmen er et supergitter. Dette har for øvrig vist seg ikke å være reproduserbart, og årsaken til fenomenet er derfor foreløpig usikker.

Det er vist at første oscillasjon i RHEED målingene er 1 - 2 ganger lengre enn den andre og at andre oscillasjon gir et grovt estimat på deponeringsraten.

6 Konklusjon

Resultater presentert i kapittel 5 viser at tilnærmet perfekt epitaksi er mulig i flere avgrensede områder i parameterrommet, men med ulik grad av reproduserbarhet. Reproduserbarhet er vist å være overordnet kontrollert av vekstparameterne trykk og temperatur. Kravet til usikkerhet i underordnede vekstparametere vil avhenge av hvor i parameterrommet, definert av trykk og temperatur, veksten foregår. Deponeringsraten i Å per puls er vist å være en sentral underordnet parameter.

Reproduserbar perfekt 2D epitaksi er ikke oppnådd. Tilnærmet perfekt 3D epitaksi er derimot vist reproduserbart over et trykkspekter fra 0,2 - 0,7 mbar, deponeringstemperatur fra 768 - 805 °C, laserfrekvens fra 1 - 5 Hz, fokuspunkt 1 - 3 og S-T avstand 60 mm. Nøyaktig laserenergitetthet på target er usikker, men deponeringsraten er fra 0,02-0,1 Å/puls. Filmer vokst i denne delen av parameterrommet har høy krystallinsk kvalitet og gitterparameter ut av planet nær teoretisk verdi ved perfekt epitaksi. Enkelte defekter er synlige i filmoverflatene. Over 0,4 mbar og under 5 Hz, er det vist at filmer kan vokse med gitterparameter ut av planet ned mot 3,935 Å. 3,95 Å er gitterparameteren ut av planet for en film vokst ved perfekt epitaksi, og antyder at filmer med lavere gitterparameter ut av planet er relaksert i planet. XRD resultater fra en film antyder for øvrig at filmene har vokst epitaksielt. Årsaken til den lave gitterparameteren ut av planet er foreløpig ikke forklart.

Det er forventet at en overgang til 2D perfekt epitaksi er mulig, innenfor sistnevnte spekter av vekstparametere, ved in situ målinger med RHEED og videre optimalisering av trykk, laserenergi og frekvens ved fokuspunkt 1. Fokuspunkt 1 er regnet som optimalt, da filmen vokst ved dette fokuspunktet har en overflate uten defekter, gitterparameter ut av planet på 3,95 Å, høy krystallinsk kvalitet og best ledningsevne av alle filmer.

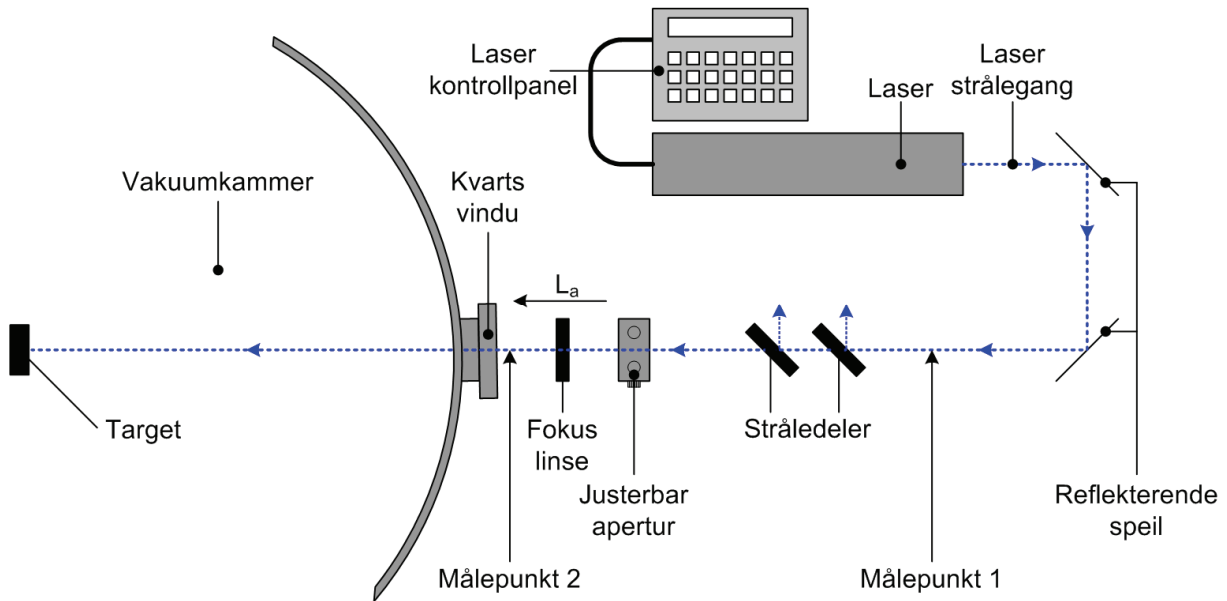
7 Referanser

- 1 R.C. Valentino, Theoretical investigations of Complex oxides: Understanding bulk ferroelectrics and oxide-metal interfaces, Doktoravhandling fra Universitetet I Pennsylvania USA (2005). Utgitt i januar 2006, ISBN: 978-0-542-43475-4
- 2 David P. Norton, Mat. Sci. Eng. R43, 139 (2004)
- 3 R. Waser, Nanoelectronics and Information Technology, Second Edition, Kap. 13,14,21-23 og 27, ISBN-13: 978-3-527-40542-8, ISBN-10: 3-527-40542-9, (2005)
- 4 Guus Rijnders, The Initial Growth of Complex Oxides, Study and Manipulation, Doktoravhandling fra Universitet i Twente (2001), ISBN: 90-365-1657-9
- 5 P.B. Allen, Phys. Rev. B 53, 4393 (1996)
- 6 T. Kiyama, K. Yoshimura og K. Kosuge, Phys. Rev. B 54, R756 (1996)
- 7 Xiaodong Fang og Takeshi Kobayashi, J. Appl. Phys. 90, 162 (2001)
- 8 F. Sánchez, M.V. Garcí'a-Cuenca, C. Ferrater og M. Varela, Appl. Phys. Lett. 83, 902 (2003)
- 9 C. B. Eom m. fl., Science 258, 1766 (1992)
- 10 F. Sánchez, G. Herranz og J. Fontcuberta, Phys. Rev. B 73, 073401 (2006)
- 11 J.P.Maria, H.L. MaKinstry og S. Troiler-McKinstry, Appl. Phys Lett. 76, 3382 (2000)
- 12 Stephen Elliot, The Physics and Chemistry of Solids, Kap. 2, ISBN 0-471-98194x; 0471-98195-8 (pbk.) (2000)
- 13 S. Yamanaka m. fl., J. Soli. Stat. Chem. 177, 3484 (2004)
- 14 B. Dabrowski m.fl., Physical Review B 71, 104411 (2005)
- 15 W. Siemons, G. Koster, m. fl., Dependence of electronic structure of SrRuO₃ and the degree of correlation on cation off-stoichiometry, forelagt Cond. Mat. 2 Feb 2007 (ikke publisert)
- 16 Q. Gan, R.A. Rao og C.B. Eom, Appl. Phys. Lett. 72, 978 (1998)
- 17 H.N. Lee m. fl., Appl. Phys. Lett. 84, 4107 (2004)
- 18 J.C. Jiang, W. Tian og X.Q. Pan, Appl. Phys. Lett. 72, 2963 (1998)
- 19 Q. Gan, R.A. Rao og C.B. Eom, Appl. Phys. Lett. 70, 1962 (1997)

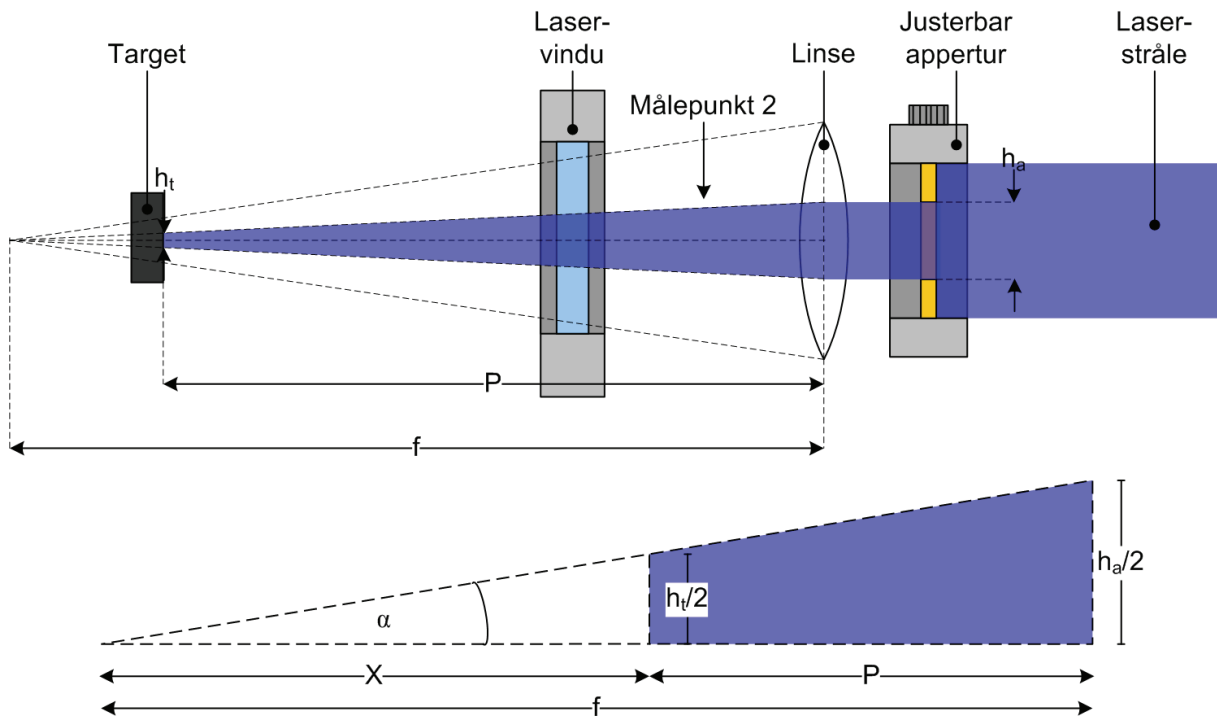
- 20 D.T.J Hurle, Handbook of Crystal Growth (1a Fundamentals), Kap. 8, ISBN 0-444-088908, (1993)
- 21 G. Koster, G.J. Rijnders, D.H.A. Blank og H. Rogalla, Appl. Phys. Lett. 74, 3729 (1999)
- 22 W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Phil. Trans. Soc. A243, 299 (1951)
- 23 R.Castro-Rodríguez m.fl., Appl. Phys. A81, 1503 (2005)
- 24 T. Ohnishi, H. Koinuma, M. Lippmaa, Appl. Surf. Sci. 252, 24466 (2006)
- 25 T. Ohnishi, M. Lippmaa m.fl., Appl. Phys. Lett. 87, 241919 (2005)
- 26 G.J.H.M. Rijnders, G. Koster, D.H.A. Blank og H. Rogalla, Appl. Phys. Lett. 70, 1888 (1997)
- 27 Digital Instruments (Veeco Metrology Group), Scanning Probe Microscopy Training Notebook, Version 3.0 (2000)
- 28 S T A I B INSTRUMENTE User's Manual, RHEED SYSTEMs 30 and 35 2 Power Supply Version, Version M3035RH2PS_5 (2004)
- 29 C. Thompson, Appl. Phys. Lett. 71, 3516 (1997)
- 30 F.Y. Sorrell og R.S. Gyurcsik, IEEE Trans. Semicond. Manuf. 6, 273 (1993)
- 31 Tabell over emissiviteten til alminnelige materialer <http://www.omega.com/literature/transactions/volume1/emissivitya.html>
- 32 Produktinformasjon på søvlimet, SPI Silver Paste, http://www.2spi.com/catalog/spec_prep/cond_paints2c.shtml
- 33 Lambda Physik Subsidiary of Coherent, User Manual 2PXPro™ Series, 09/2004, LP Part Number: 265870, Document code: A0409LPX
- 34 Y.Z. Yoo m.fl., J. Appl. Phys. 97, 103525 (2005)
- 35 B. Dam m.fl., Appl. Surf. Sci. 96-98, 679 (1996)
- 36 Jon Olav Grepstad, Epitaksiell vekst av SrRuO₃ ved Pulset Laser Deposisjon, Prosjektoppgave ved NTNU (2006)
- 37 G. Rijnders and D.H.A. Blank, Appl. Phys. Lett. 84, 505 (2004)
- 38 D. Neerick m. fl., Phys. Scr. 39, 346 (1989)

8 Vedlegg A - Effekttetthet på target

Hele lasersystemet er skissert i figA 1. Effekten kan måles ved inngangen av kammeret i målepunkt 2. På grunn av dette er det i videre beregninger ikke nødvendig å ta hensyn til laserens avgitte effekt målt ved målepunkt 1 eller antall Stråledeler. Systemdeler og parametere brukt i videre beregninger er skissert i figA 2.



FigA 1: Skisse av lasersystem



FigA 2: Skisse av lasersystemet i horisontalplanet som inkluderer justerbar apertur, linse, laservindu og target. Skissen er ikke tegnet proporsjonalt.

La h_a være høyden av den justerbare aperturen og h_t den horisontale bredden av laserstrålen på target. Fokuspunktet til strålen ligger en avstand f fra linsen, og target er plassert i en avstand P fra linsen. Videre antas det at strålen er perfekt kollimert, slik at alle stråler som brytes i linsen samles i fokuspunktet. Dette gir følgende likningssett.

$$(A.1) \quad X = f - P$$

$$(A.2) \quad \tan \alpha = \frac{h_a}{2f}$$

$$(A.3) \quad \tan \alpha = \frac{h_t}{2X}$$

Vi ønsker å uttrykke h_t som en funksjon av h_a og parameterne f og P .

$$(A.4) \quad \tan \alpha = \frac{h_t}{2X} = \frac{h_t}{2(f-P)} = \frac{h_a}{2f},$$

som gir;

$$(A.5) \quad h_t = h_a \left(1 - \frac{P}{f}\right)$$

Den justerbare aperturen er kvadratisk. La strålebredden i vertikalplanet være v_a og v_t ved henholdsvis apertur og target. Da linsen er symmetrisk om stråleaksen, kan strålebredden v i vertikalplanet finnes på samme måte som h . v_t uttrykkes dermed som følger.

$$(A.6) \quad v_t = v_a \left(1 - \frac{P}{f}\right)$$

Arealet av laserstrålen på target er da gitt av:

$$(A.7) \quad A_t = h_t v_t = h_a v_a \left(1 - \frac{P}{f}\right) \left(1 - \frac{P}{f}\right) = A_a \left(1 - \frac{P}{f}\right)^2$$

Bølgelengden til laseren blir ikke absorbert i kvartsglass, og effekten på innsiden av kammeret vil i tilfellet hvor vinduet ikke er forurenset være lik effekt målt i målepunkt 2 (se figA 2). La denne effekten være W_2 og la frekvensen til laseren være gitt av F . Energitettheten ved target er da gitt av:

$$(A.8) \quad E_t = \frac{W_2}{F \cdot A_t} = \frac{W_2}{F \cdot h_a \cdot v_a \left(1 - \frac{P}{f}\right)^2} = \frac{f^2 \cdot W_2}{F \cdot h_a \cdot v_a (f - P)^2}$$

Da material fra target spres rundt i hele kammeret under deponering, vil laservinduet gradvis bli forurenset. Dette gjør at en del av effekten absorberes i laservinduet, og målt effekt i målepunkt 2 blir større enn effekten på innsiden av kammeret. La effekten på utsiden og innsiden av kammeret være gitt av henholdsvis W_{2u} og W_{2i} . Effektreduksjonen er da gitt av forholdet mellom de to,

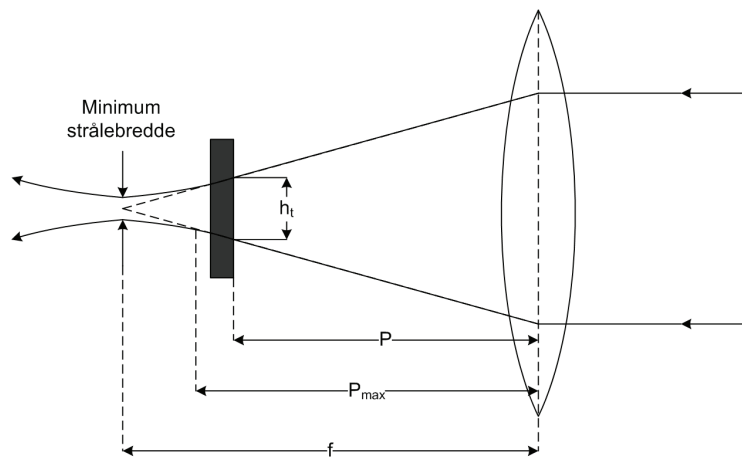
$$(A.9) \quad K_{lv} = \frac{W_{2i}}{W_{2u}}$$

og gir den endelige energitettheten som:

$$(A.10) \quad E_t = \frac{K_{lv} \cdot f^2 \cdot W_2}{F \cdot h_a \cdot v_a (f - P)^2}$$

K_{lv} er en ikke målbar variabel, da effekten på innsiden av kammeret ikke er kjent. Den øker med antall deponeringer etter rensing av laservinduet. Økningen mellom hver deponering vil variere avhengig av targetmaterial, deponeringsrate og deponeringstid.

Strålen har i realiteten en Gaussisk fordeling over aperturen. Den tidligere antagelsen om at strålen er perfekt kollimert er derfor en tilnærming. Figuren under viser hvordan antagelsen er gyldig for $P < P_{max}$.



FigA 3: Skisse av brytningen av laserstrålen påtegnet reell og teoretisk brytning for en perfekt kollimert stråle. Det er tydelig at teoretisk brytning avviker fra den reelle når $P > P_{max}$.