

Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen
an Isolator/Halbleiter-Systemen:
Die Wachstumsmorphologie von CaF_2 /Si(111)

Von dem Fachbereich Physik
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

Dipl. Phys. Holger Pietsch
geboren am 23.11.1967
in Luche, jetzt Wunstorf

1997

Referent: Prof. Dr. M. Henzler
Korreferent: Prof. Dr. U. Köhler
Tag der Promotion: 14.07.1997

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Zielsetzungen verwirklicht. Zum einen stellte sich die Aufgabe, ein UHV-Rasterkraftmikroskop zur Untersuchung der Morphologie elektrisch isolierender Materialien aufzubauen, zum anderen sollten mit diesem neuen Instrument explizit Messungen an dem Isolator/Halbleiter-System von Kalziumfluorid auf der Silizium (111)-Fläche durchgeführt werden

Der Aufbau des Rasterkraftmikroskopes fand unter zwei Gesichtspunkten statt. Einerseits sollte das Mikroskop in eine bestehende UHV-Apparatur eingegliedert werden: Dafür wurden grundlegende Modifikationen (Schwingungsdämpfung, Probenmanipulation und eine zusätzliche Kammer für das Mikroskop) notwendig. Außerdem sollte das Mikroskop UHV-tauglich sein. Deshalb wurde als Detektor die Lichtzeigermethode (Einkopplung des Laserstrahles über eine Glasfaser in das Vakuum) gewählt, und der Scanner dem Vorbild des Besocke-STM's nachempfunden.

Mit diesem Mikroskop wurde die Temperaturabhängigkeit des Wachstums von dünnen CaF_2 -Schichten auf fehlgeneigtem Si(111) (0.9° in $[11\bar{2}]$ -Richtung) untersucht. Die Depositionsrates des CaF_2 betrug $0.005\text{--}0.020 \text{ \AA}/\text{sec}$, die Dicke der Schichten $6\text{--}135 \text{ \AA}$. Die Proben wurden resistiv geheizt. Da die Stromrichtung senkrecht zu der Stufung des Kristalls gewählt wurde, entstanden als Substrat regelmäßige Stufenfolgen mit Terrassenbreiten von etwa 80 nm .

Es bilden sich — je nach Wachstumstemperatur — unterschiedliche Wachstumsarten aus. Bei einer Temperatur von 400°C erfolgt ein Lage-für-Lage-Wachstum, das durch die Nukleation und das Wachstum von Inseln mit der Höhe einer CaF_2 -Schicht bestimmt wurde. Das CaF_2 wächst mit Typ-B-Orientierung.

Bei Wachstumstemperaturen von 500°C bis 630°C wird die Morphologie durch die große Diffusionslänge des CaF_2 ($> 1 \mu\text{m}$) bestimmt: Das Wachstum erfolgt stark anisotrop in Form von mehrlagigen Inseln, die einzelne Terrassen auf einer Länge von mehr als einem Mikrometer bedecken. Aus diesen heraus wachsen dreieckige Inseln, deren Begrenzungsflächen aus den nichtpolaren (111)-Flächen des CaF_2 bestehen. Die verbleibende Fläche zeigt die Grenzschicht von einer Lage CaF_2 . Der Luft ausgesetzt, findet ein Aufreißen dieser Lage statt: es bilden sich Inseln mit einer Höhe von 15 \AA , einem Durchmesser von weniger als 10 nm und in einer Dichte von $10^4 \mu\text{m}^{-2}$.

Das eben beschriebene Aufreißen ist bei Temperaturen von 750°C nicht mehr gegeben, da jetzt die Grenzschicht aus einer CaF-Struktur besteht, die kovalent an das Silizium bindet. Die Strukturen der Oberfläche sind ansonsten mit denen bei niedrigeren Wachstumstemperaturen vergleichbar.

Beträgt die Wachstumstemperatur 840°C wird die Desorption von CaF_2 von der Oberfläche bestimmend. Das CaF_2 wird zudem an der Oberfläche dissoziiert. Das Kalzium verbleibt auf der Oberfläche und bewirkt eine adsorbatinduzierte Umordnung der Stufenfolge des Substrates (es entstehen 3-fache Terrassenlängen relativ zur nichtrekonstruierten Stufenfolge).

Tempermessungen einer bei 400°C gewachsenen Schicht auf Temperaturen von 600°C , 750°C und 840°C haben gezeigt, daß das Wachstum des CaF_2 maßgeblich durch die Wachstumskinetik bestimmt wird: Es treten keine Strukturen auf einer Mikrometerskala im thermischen Gleichgewicht auf.

Schlagnworte: Isolator/Halbleiter System, Wachstum, UHV-Rasterkraftmikroskop

Abstract

The goals of this work are on one hand to build an UHV-scanning-force-microscope to investigate the morphology of electrical insulating materials. On the other hand this new instrument was used to make measurements on the insulator-semiconductor system of calciumdifluoride on the silicon (111)-surface.

The scanning force microscope was constructed to fulfil two conditions: first, the microscope had to be integrated into an existing UHV-system. Hence the system has to be reworked from the bottom with respect to the vibrational damping, the manipulation of samples and an additional chamber for the microscope was set up. Second, the microscope had to work under UHV-condition. Therefore an optical detection of the cantilever bending has been used and the scanner has been built on the base of the Besocke-STM principle.

With this microscope the growth of ultrathin CaF_2 -layers on Si(111) (miscut 0.9° towards $[11\bar{2}]$) has been investigated in dependence of the growth temperature. The rate of deposition was 0.005 \AA to $0.020 \text{ \AA}/\text{sec}$ and the layer thickness varied from 6 \AA to 135 \AA . The samples were heated resistively by direct current in such way that a regular step train was formed. The width of the terraces was about 80 nm .

According to the growth temperature different growth modes could be observed. At the growth temperature of 400°C a layer-by-layer growth is observed due to nucleation and growth of CaF_2 islands with monoatomic step height. The CaF_2 has type B orientation with respect to the Si.

At growth temperatures between 500°C and 630°C the adlayers grow extremely anisotropically due to the formation of multilayered islands which cover terraces on a scale of $1 \mu\text{m}$. Additional triangular protrusions append to these terraces. The orientation of the surfaces of these protrusions consists of nonpolar (111)- CaF_2 surfaces. The remaining substrate is covered with an interfacial layer of CaF_2 . Exposed to ambient conditions this interfacial layer transforms into small islands with a height of about 15 \AA , a diameter of about 10 nm and a density of 10^4 islands per μm^2 .

This transformation from one closed layer to islands is not observed at growth temperatures of 750°C because the structure of the interfacial layer has changed from CaF_2 to a CaF structure with covalent bonding to the silicon. All surface structures (except the interfacial layer) remain the same but at different size.

At the growth temperature of 840°C desorption of CaF_2 becomes non-negligible and CaF_2 starts to dissociate at the surface. After desorption of fluorine the calcium remains on the surface and causes an adsorbate induced reordering of the regular stepped surface into another regular stepped surface but now with terrace widths three times larger than the original ones.

Annealing a system of 5 layers of CaF_2 grown at 400°C to 600°C , 750°C and 840°C yields the importance of the growth-kinetics in contrast to the thermal equilibrium. So no structures on a scale in the range of micrometers have been found, only small, not well ordered islands with diameters in the range of tens of nanometers.

keywords: insulator/semiconductor system, growth, UHV scanning force microscopy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Rasterkraftmikroskopie	3
2.1	Einleitung	3
2.2	Der Cantilever	5
2.2.1	Die Geometrie	5
2.2.2	Der Nachweis der Verbiegung	7
2.3	Die beteiligten Kräfte	8
2.3.1	Langreichweitige Kräfte	9
2.3.2	Kurzreichweitige Kräfte	10
2.3.3	Kraft-Distanz-Kurven	11
2.3.4	Laterale Kräfte	13
2.4	Das Instrument	14
2.4.1	Dämpfungsglieder	15
2.4.2	Eigenresonanzen	16
2.4.3	Thermische Stabilität	16
2.4.4	Der Scanner	17
2.4.5	Das Detektionssystem	19
3	Das UHV-Rasterkraftmikroskop	21
3.1	Der Aufbau	21
3.1.1	Der Scanner	23
3.1.2	Das Detektionssystem	24
3.1.3	Die Schwingungsdämpfung	25
3.1.4	Die Justage <i>in-situ</i> mittels Trägheitsantrieb	25
3.1.5	Die Probenhalterung	27
3.1.6	Der <i>in-situ</i> Cantileverwechsel	28
3.1.7	Die Ansteuerung	29
3.2	Der Cantilever	30
3.3	Die Eichung	32
3.3.1	Lateral	33
3.3.2	Vertikal	34
3.3.3	Die Nichtlinearitäten	35

4	Experiment	39
4.1	Die Vakuum-Apparatur	39
4.1.1	Die Haupt-Kammer	41
4.1.2	Die AFM-Kammer	42
4.2	Die Verdampfer	43
4.2.1	Der Kalzium-Verdampfer	43
4.2.2	Der Kalziumfluorid-Verdampfer	44
4.3	Die Temperaturmessung	45
4.4	Die Probenpräparation	46
4.4.1	Die Probengeometrie	47
4.4.2	Die Behandlung <i>ex-situ</i>	48
4.4.3	Die Behandlung <i>in-situ</i>	49
4.4.4	Die Durchführung der Messungen	51
5	Das System CaF₂ auf Si(111)	53
5.1	Die Si(111)-Ausgangsfläche	53
5.2	CaF ₂ /Si(111)	54
5.2.1	Die Grenzfläche	55
5.3	Wachstum bei niedrigen Temperaturen	57
5.3.1	Das Wachstum bei 400°C	57
5.3.2	Das Wachstum bei 500°C	67
5.3.3	Das Wachstum bei 630°C	76
5.4	Wachstum bei hohen Temperaturen	79
5.4.1	Das Wachstum bei 750°C	79
5.4.2	Das Wachstum bei 840°C	86
5.5	Die thermisches Behandlung der Oberfläche	88
6	Diskussion	93
	Literaturverzeichnis	101
	Abkürzungsverzeichnis	109
	Danksagung	111
	Lebenslauf	113

Kapitel 1

Einleitung

Der Mensch nimmt seine Umwelt größtenteils visuell wahr. Daher finden Informationen in bildhafter Form einen leichten Zugang zu bereits vorhandenem Wissen und geben oftmals einen Anstoß für neue Ideen — man denke nur an den ‚Apfel‘ und ‚Newton‘.

Die natürliche Größenskala der Wahrnehmung ist dabei zwar auf den Bereich von etwa 10^{-3} m bis etwa 10^3 m beschränkt, aber das sind immerhin 6 Größenordnungen, innerhalb derer Informationen aufgenommen werden können! Im Zuge der Erforschung der Natur gelang es dem Menschen diesen Wahrnehmungsbereich deutlich zu vergrößern: einerseits wurde der Bereich nach oben erweitert, indem durch die Entwicklung der Optik Ferngläser und Teleskope zum Einsatz kamen. Durch den Einsatz von Teleskopen, die den sichtbaren Wellenlängenbereich verlassen haben, ist es heute möglich, Objekte wie Galaxienhaufen und Materie-Nebel mit einer Ausdehnung von bis zu 10^{23} m zu studieren.

Andererseits fand auch die Erweiterung des Wahrnehmungsbereiches zu kleinen Längen hin statt. Der Weg führte über optische Mikroskope bis hin zu Mikroskopen, die z.T. auf der Ausnutzung quantenmechanischer Effekte beruhen und damit eine Auflösung von atomaren Strukturen (10^{-10} m) erreichen. Leider ist mit der Reduzierung der Größe der abzubildenden Objekte auch eine Reduzierung bezüglich der Materialien, die betrachtet werden können, einhergegangen, da diese unter Umständen elektrisch leitenden Charakter (STM, FIM) besitzen müssen.

Aus diesem Grund konnte durch die Erfindung des Rasterkraftmikroskopes vor 10 Jahren der Bereich der Materialien, die auf einer Skala von 10^{-10} m bis 10^{-4} m abgebildet werden können, stark erweitert werden. Es ist neben der zerstörungsfreien Untersuchung von Metallen und Halbleitern auch die Untersuchung von Isolatoren, von organischen Verbindungen und von biologischen Strukturen wie z.B. Viren und Bakterien möglich. Zusätzlich kann das Rasterkraftmikroskop in einer Vielzahl von Umgebungen arbeiten: in Gasen, in Flüssigkeiten und im Ultra-Hoch-Vakuum. Neben der Abbildung der Oberfläche lassen sich damit auch Aussagen über das elastische Verhalten des zu untersuchenden Objektes gewinnen. Somit stellt es sich als ein ideales Instrument für die Erforschung der Struktur von Oberflächen dar.

Das Isolator/Halbleiter-System $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Auf der einen Seite erhält das System eine technologische Bedeutung. So hat dadurch die Herstellung von Schichtstrukturen aus Metallen, Halbleitern und Isolatoren zu der Entwicklung von neuen elektronischen Bauelementen geführt: resonante Tunneldioden [SWS⁺94] und Transistoren [MWSA92], die auf Metall(CoSi_2)-Isolator(CaF_2)-Heterostrukturen basieren.

Auf der anderen Seite stellt CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ ein Modellsystem für das Wachstum eines Isolators mit ionischen Bindungsverhältnissen auf einem Halbleiter mit kovalenten Bindungen dar. Der Unterschied in der Art der Bindungen wirft sogleich die Frage nach der Struktur der Grenzschicht zwischen beiden Materialien, und nach dem Einfluß dieser Grenzschicht auf ein nachfolgendes Wachstum auf. Es hat sich in den Arbeiten der letzten 10 Jahre zu diesem Thema gezeigt, daß es noch immer kein einheitliches Modell für das Wachstum von CaF_2 auf der $\text{Si}(111)$ -Fläche gibt, obwohl es sich dabei um ein einfach erscheinendes System mit Materialien ähnlicher Gitterstrukturen und Gitterkonstanten handelt. Es wurde aber gezeigt, gezeigt, daß die Einflüsse von Wachstumskinetik, Thermodynamik und der Morphologie des Substrates in ein komplexes Wachstumsverhalten resultieren. Daher wurde das System bereits mit vielfältigen Methoden experimentell untersucht — STM, LEEM, AFM, TEM, MEIS, XSW, XPS, SPA-LEED, RHEED um an dieser Stelle nur einige zu nennen.

In der nachfolgenden Arbeit soll mittels Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen versucht werden, eine Beschreibung des temperaturabhängigen Wachstums von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ unter Berücksichtigung der Fehlneigung des Substrates zu liefern.

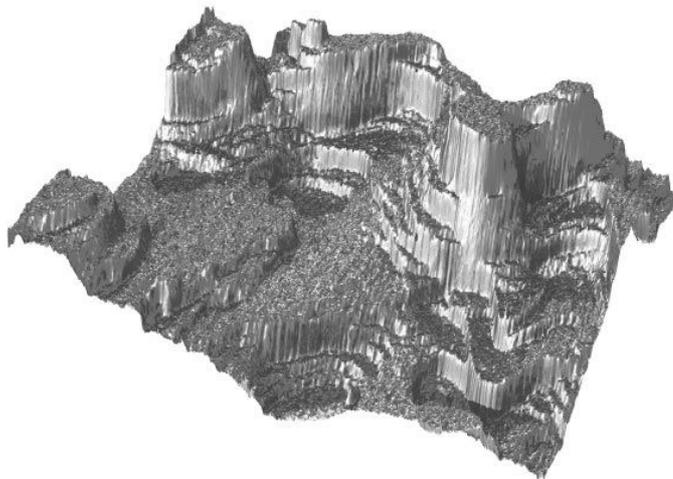


Abbildung 1.1: Diese Canyon-Landschaft besteht aus Kochsalz. Es ist eine dreidimensionale Darstellung einer NaCl -Spaltfläche, die drei Wochen der Luft ausgesetzt gewesen ist. Anschließend fand daran eine Messung mit einem Rasterkraftmikroskop statt. Die laterale Ausdehnung beträgt $5\ \mu\text{m}$, die vertikale $70\ \text{nm}$.

Kapitel 2

Einführung in die Rasterkraftmikroskopie

2.1 Einleitung

Innerhalb der letzten 15 Jahre fand eine rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Rastersondenmikroskopie (**Scanning Probe Microscopy, SPM**) statt. Ausgangspunkt war die Erfindung des Rastertunnelmikroskopes (**Scanning Tunneling Microscope, STM**) im Jahr 1982 durch G. BINNIG ET AL. [BRGW82]. Es beruht, wie alle Rastersondenmikroskope, auf dem Prinzip, daß eine Sonde über eine Oberfläche mittels Piezostellelementen geführt, und die Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche gemessen wird. Die Kantlänge der abgerasterten Bereiche bewegt sich dabei von einigen Ångström bis zu mehreren Mikrometern.

Beim STM ist die Sonde eine leitende, nach Möglichkeit monoatomare Spitze. Besteht zwischen ihr und der Probenoberfläche ein Unterschied im elektrischen Potential von wenigen meV bis zu einigen eV, können Elektronen mittels des quantenmechanischen Tunneleffektes von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte der Spitze (oder umgekehrt) wechseln. Als Resultat ist ein Strom im nA-Bereich zwischen Spitze und Probe zu beobachten, wenn der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche im Bereich weniger Ångström liegt. Man erhält somit ein Bild der lokalen elektronischen Zustandsdichte der Probe. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Stromes vom Abstand reagiert die Methode äußerst sensitiv auf Änderungen des Abstandes.

Dieses Verfahren hat so revolutionär zur Analyse und der Gewinnung von neuen Informationen über Metalle und Halbleiter beigetragen, daß bereits vier Jahre nach der Veröffentlichung der Nobelpreis für Physik an G. BINNIG vergeben wurde.

1986 stellte wiederum die Gruppe um G. BINNIG ein neues Rastersondenmikroskop vor [BQG86, BGS⁺87]. Ziel dieses Mikroskopes war die Messung von Kräften auf atomarer Skala, daher auch der Name: Rasterkraftmikroskop (**A**tomic **F**orce **M**icroscope, **AFM**).

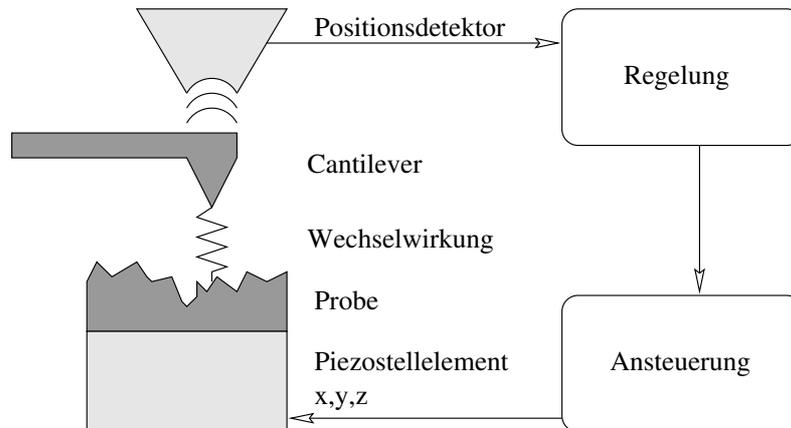


Abbildung 2.1: Eine schematische Darstellung des Prinzips der Rasterkraftmikroskopie. Der Cantilever steht in Wechselwirkung mit der Probe, erfährt eine Verbiegung, die der Positionsdetektor mißt und an eine Regelung übergibt. Über eine Ansteuerung wird die Probenpositionierung vorgenommen.

Verwirklicht wurde dies durch die Messung der Verbiegung eines kleinen Balkens, mit dem die Oberfläche abgetastet wurde. Das Prinzip erklärt auch Abb. 2.1. Die Dimensionen des Balkens wurden so gewählt, daß – faßt man den Balken als eine Feder auf – die entsprechende Federkonstante unter 1 N/m liegt und damit kleiner ist als eine Federkonstante auf atomarer Ebene (die typische Schwingungsfrequenz von Atomen liegt bei $\omega = 10^{13}\text{ rad/s}$, eine typische Masse bei 10^{-25} kg . Daraus ergibt sich eine Federkonstante von $C_{\text{atomar}} = m\omega^2 \approx 10\text{ N/m}$).

Die Detektion der Verbiegung wurde im Aufbau von BINNIG mit Hilfe eines STM's umgesetzt. Heute ist man dazu übergegangen, vor allem optische Detektionsmethoden zu verwenden, da bei ihnen die Wechselwirkung mit dem Balken deutlich geringer ist [MEC87, MWW87, Sar91].

Der Balken wird auch Cantilever oder Lever genannt. Er besitzt eine Spitze in μm -Größe mit einem Spitzenradius im zig nm-Bereich, mit der die Probe abgetastet wird. Wählt man eine magnetische Spitze, so reagiert das Mikroskop sensitiv auf lokale magnetische Eigenschaften der Proben, analog kann man elektrostatische Kräfte mit sehr hoher Ortsauflösung messen. Mißt man zusätzlich die Torsion des Balkens, stehen einem Informationen über lateral wirkende Kräfte zu Verfügung.

Rasterkraftmikroskope können in verschiedenen Modi betrieben werden. So gibt es den *contact-mode*, in dem zwischen Spitze und Probe eine repulsive Kraft wirkt, und den *non-contact-mode*, bei dem die Kraft attraktiv ist. Innerhalb eines Modus kann noch eine weitere Wahl getroffen werden: Während des Rasterns kann auf eine konstante Kraft geregelt, und die Position der Spitze als Meßsignal genommen werden. Dies liefert eine Fläche konstanter Kraft, die als Topographie der Probe interpretiert wird. Rastert man dagegen die Probe mit einer festen Position des Cantilevers, so erhält man die Größe der auf die Spitze wirkenden Kraft als Information.

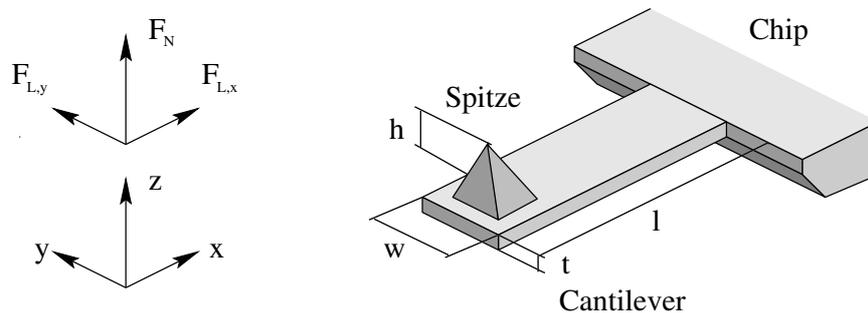


Abbildung 2.2: Eine schematische Darstellung des Cantilevers.

Durch die Rasterkraftmikroskopie und verwandte Methoden wie die Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM) erschließt sich der Oberflächenphysik der große Bereich der elektrisch isolierenden Materialien zunehmend, da bei Experimenten, in denen Isolatoroberflächen involviert sind, eine starke Beschränkung bezüglich der Meßmethoden gegeben war (Aufladungseffekte z.B. bei geladenen Teilchenstrahlen wie LEED, RHEED, LEEM, REM. Zu hohe Tunnelbarrieren beim STM).

2.2 Der Cantilever

2.2.1 Die Geometrie

Das Herzstück eines Rasterkraftmikroskopes ist der Sensor, sprich der Cantilever. Dies ist ein kleiner Balken mit einer zusätzlichen Spitze am Ende (siehe Abb. 2.2). An den Cantilever werden im wesentlichen drei Anforderungen gestellt:

Als erste ist die Federkonstante C zu nennen: Sie soll geringer sein als die entsprechende interatomare Federkonstante (d.h. $< 10 \text{ N/m}$), um eine Beschädigung der Probe zu vermeiden und um eine entsprechende Sensitivität bezgl. der zu messenden Kräfte zu erreichen. Für einen Balken gilt:

$$C = \frac{3EI}{l^3} = \frac{E wt^3}{4 l^3} \quad (2.1)$$

mit w , t und l als Abmessungen des Cantilevers wie sie in Abb. (2.2) dargestellt sind, dem Young'schen Elastizitätsmodul E und dem Flächenträgheitsmoment I des Cantilevers. Das letzte Gleichheitszeichen gilt, falls für den Cantilever ein rechteckiger Querschnitt mit $I = wt^3/12$ angenommen wird.

Die zweite Anforderung besteht an die Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers. Sie sollte möglichst hoch gewählt werden, um Anregungen sowohl von außen (Trittschall, Schall, etc.) als auch durch den eigentlichen Scanprozeß zu minimieren. Für die Resonanz-

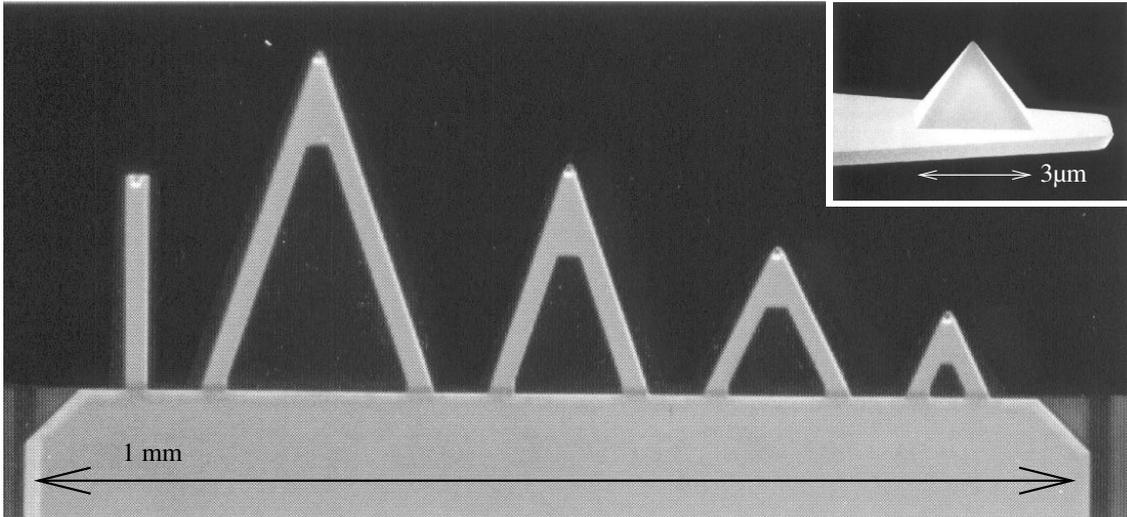


Abbildung 2.3: Abbildung von mehreren Cantilevern an der Kante eines Chips. Links ist ein stabförmiger, rechts sind vier dreieckige Cantilever zu erkennen. Im oberen Teil ist jeweils die Spitze als kleiner Punkt zu sehen. Im Inset ist eine Seitenansicht einer Spitze dargestellt [Par].

frequenz gilt nach Sarid [Sar91]:

$$f_0 \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{162}{13}} \sqrt{\frac{EI}{\rho}} \frac{1}{l^2} \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \frac{t}{l^2} \quad (2.2)$$

wobei ρ die Dichte des Cantilevermaterials und A die Querschnittsfläche ist. Die zweite Abschätzung ergibt sich wieder unter Annahme eines rechteckigen Cantileverquerschnittes.

Aus diesen beiden Anforderungen resultiert, daß die Abmessungen des Cantilevers in den Bereich von Mikrostrukturen rücken. Als Beispiel für die Maße eines Cantilevers seien hier eine Dicke von $2\mu\text{m}$, eine Breite von $50\mu\text{m}$ und eine Länge von $450\mu\text{m}$ angenommen. Damit ergeben sich die Federkonstante C zu 0.2 N/m und die Resonanzfrequenz f_0 zu 14 kHz . Eine typische Höhe der Spitze liegt zwischen $2\mu\text{m}$ und $10\mu\text{m}$. Diese Werte gelten für einen Cantilever, wie er für den *contact-mode* benutzt wird.

Betrachtet man einen Cantilever laut Abb. 2.2 auf der vorherigen Seite, so ist natürlich nicht nur die Verbiegung vertikal, sondern auch lateral denkbar. Durch Vertauschen von Höhe und Breite in den obigen Gleichungen lassen sich dafür entsprechende Größen berechnen. Ebenso läßt sich für die Torsion des Cantilevers um seine Längsachse eine Federkonstante angeben [Klu96]. Es zeigt sich, daß diese Federkonstanten etwa 3 Größenordnungen über der für die vertikale Verbiegung liegen.

Die dritte Anforderung betrifft die Spitze: Sie sollte einen Spitzenradius in der Größenordnung der aufzulösenden Struktur besitzen und einen geringen Öffnungswinkel, um tiefe oder hohe Strukturen der Oberfläche unverfälscht abzubilden [SHRG94]. Die Spitzenradien kommerziell gefertigter Spitzen liegen zwischen 40 und 5 nm , die Öffnungswinkel zwischen 70° und 35° . Angaben zum Herstellungsprozeß von Cantilevern sind in den

Arbeiten von WOLTER et al. [WBG91] und ALBRECHT et al. [AQ88, Alb89] zu finden. Die Cantilever werden generell so hergestellt, daß sie sich an der Seite eines Chips mit Abmessungen im Millimeterbereich befinden. Dadurch wird der Umgang mit den Cantilevern erst handhabbar. Eine Reihe von Cantilevern an der Kante eines solchen Chips zeigt Abb. 2.3 auf der vorherigen Seite.

Auf der Spitze des Cantilevers wirkt durch den Kontakt mit der Probe eine Kraft. Sie läßt sich in zwei Anteile zerlegen: einen normalen F_N (entsprechend Abb. 2.2 auf Seite 5 in z-Richtung) und einen lateralen F_L (in x-y Ebene). Die Kraft F_N verursacht eine Verbiegung des Levers in z-Richtung um Δz . Dabei gilt

$$F_N = C\Delta z \quad (2.3)$$

Die Komponenten der Kraft F_L bewirken Unterschiedliches: $F_{L,x}$ erzeugt eine zusätzliche Auslenkung um $\Delta z'$, $F_{L,y}$ eine Verbiegung des Cantilevers um Δy . Zudem führt eine y-Komponente von F_L zu einer Torsion des Cantilevers um den Winkel β .

Über die Form des Cantilevers läßt sich das Verhältnis der verschiedenen Federkonstanten beeinflussen. So reagiert ein stabförmiger Cantilever wesentlich empfindlicher auf eine Torsion als ein vergleichbarer dreieckiger. Cantilever dieser beiden Arten sind in Abb. 2.3 auf der vorherigen Seite zu sehen.

2.2.2 Der Nachweis der Verbiegung

Der Nachweis der Auslenkung des Cantilevers kann auf verschiedene Arten geschehen. Einen Überblick dazu findet man in dem Buch von Sarid [Sar91]. Hier soll kurz auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lichtzeigermethode eingegangen werden.

Dabei werden Auslenkungen des Cantilevers durch die Reflexion eines Laserstrahls auf einen positionsempfindlichen Detektor (eine 4-fach segmentierte Photodiode, nachfolgend PSD genannt) nachgewiesen. Der Fokus des Laserstrahls befindet sich auf dem freien Ende des Cantilevers. Die Diode ist – wie in Abb. 2.4 auf der nächsten Seite dargestellt – so ausgerichtet, daß eine vertikale Verbiegung und die Torsion getrennt gemessen werden können. Die laterale Verbiegung kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Wird der Cantilever vertikal um Δz ausgelenkt, so entspricht dies einer Winkeländerung um

$$\Delta\alpha = \frac{2}{3} \frac{\Delta z}{l} \quad (2.4)$$

und der reflektierte Strahl wird um Δn auf dem PSD verschoben. Das Normalkraftsignal S_N ergibt sich aus der Differenzbildung der Photoströme der einzelnen Segmente des PSD's. Es ist dann

$$S_n = \eta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Delta n}{\omega_n} P = \eta \frac{4 \cos \gamma}{\sqrt{\pi}} \frac{P}{\Theta} \Delta\alpha \quad (2.5)$$

Dabei ist η die Quanteneffizienz der Photodetektoren, ω_n der Strahldurchmesser auf der Diode, γ der Winkel, um den der PSD gegenüber dem reflektierten Strahl verkippt ist,

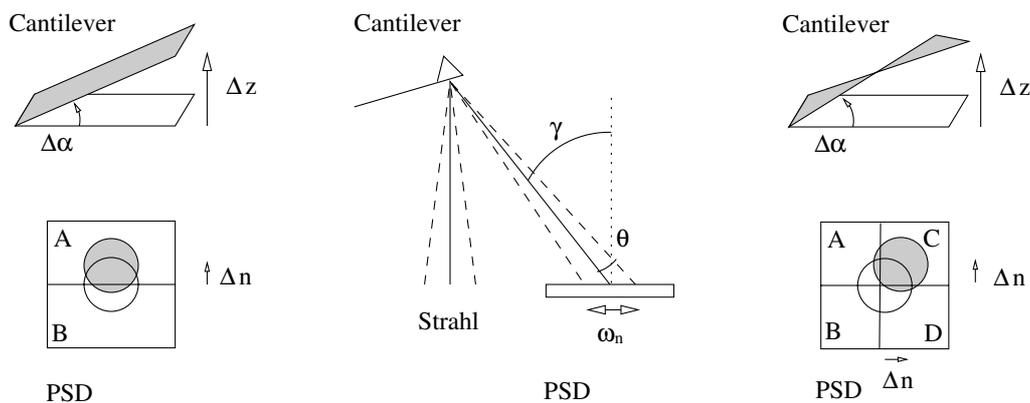


Abbildung 2.4: Der linke Teil der Abbildung zeigt die vertikale Verbiegung eines Cantilevers und die Verschiebung des reflektierten Strahls auf dem PSD. Der PSD besteht hier aus zwei Segmenten A und B. Das Positionssignal ergibt sich aus der Differenz der Photoströme $I_A - I_B$. Der rechte Teil zeigt zusätzlich die Torsion. Das Signal der vertikalen Auslenkung ist dann $(I_A - I_D) - (I_B - I_C)$, das der Torsion $(I_A - I_D) + (I_B - I_C)$. Im mittleren Teil ist der Strahlengang des Laserstrahls dargestellt.

und P ist die Leistung des Laserstrahls. Damit ist über die Gleichungen (2.3) bis (2.5) ein linearer Zusammenhang von Normalkraftsignal zu Normalkraft gegeben. Analog kann aus der Torsion des Cantilevers das Lateralkraftsignal bestimmt werden.

Wie aus Gleichung (2.5) weiterhin ersichtlich ist, kann die Empfindlichkeit $S_n/\Delta\alpha$ des Detektors einerseits durch eine Erhöhung der Laserleistung, andererseits durch eine Verringerung der Strahldivergenz vergrößert werden. Die Leistungserhöhung wird durch zwei Effekte begrenzt: durch das Sättigungsverhalten der Photodiode und durch die Auswirkungen des Laserstrahls auf den Cantilever (Erwärmung und damit eine Erhöhung des Rauschlevels). Für die Strahldivergenz entsteht das Limit durch die Bedingung, den Strahl auf den Cantilever zu fokussieren, um Beugungseffekte auszuschließen. Da eine Reduzierung der Strahldivergenz leider eine Vergrößerung des Fokus aus dem Cantilever zur Folge hat, ist bei gegebener Wellenlänge und Abmessungen des Cantilevers die minimale Strahldivergenz festgelegt.¹

2.3 Die beteiligten Kräfte

Die Wechselwirkung zwischen der Probe und der Spitze des Cantilevers läßt sich am deutlichsten über die beteiligten Kräfte beschreiben. Diese kann man in kurz- und langreichweitige Kräfte unterteilen. Im folgenden Abschnitt sollen beide Kräfte kurz dargestellt werden. Ausführlich behandeln dieses Thema z.B. die Arbeiten von S. CIRACI [Cir93, Cir95], U. LANDMANN und W. D. LUEDTKE [LL93] und MEYER und H. HEINZELMANN [MH92].

¹Die Abbildung des Laserstrahl wird durch die Gauß'sche Strahlenoptik beschrieben, so daß man bei gegebener Wellenlänge einen minimalen Strahldurchmesser $\omega_0 = \lambda/\pi\Theta$ im Fokus erhält.

2.3.1 Langreichweitige Kräfte

Eine Kraft, die immer zwischen Spitze und Probe wirkt, ist die Van der Waals-Kraft. Sie ist auf dem Bereich von einigen Ångström bis hin zu mehreren hundert Ångström von Bedeutung. Die Van der Waals-Kraft geht auf die elektrostatische Wechselwirkung von fluktuierenden Ladungsverteilungen zurück und folgt einem einfachen Potenzgesetz über dem Abstand r :

$$F(r) = C_n r^{-n} \quad (2.6)$$

Der Exponent n und der Vorfaktor C_n hängen von der Geometrie der beteiligten Körper ab [Sar91]: Betrachtet man zwei Atome, so wird $n = 7$. Bei einer Wechselwirkung zweier Kugeln dagegen wird $n = 2$. Gleiches gilt für eine Kugel im Abstand r zu einer Ebene.

Diese Exponenten wurden unter der Voraussetzung einer einfachen Additivität der Kraft und der Integration über das Volumen der Körper gewonnen. Die genauere Lifshitz Theorie, die die Wechselwirkungen mehrerer Dipole gleichzeitig einschließt, bestätigt die Exponenten, führt aber zu anderen Vorfaktoren [MH92].

Daß die Geometrie der Spitze eine wesentliche Rolle spielt, wird aus diesen Betrachtungen ersichtlich. So kann sich die Kraft um ein bis zwei Größenordnungen ändern, wenn statt einer konischen Spitze eine halbkugelförmige, die auf einen Schaft sitzt, als Ausgangspunkt der Berechnungen dient [Cir93].

Das Vorzeichen der Van der Waals-Kraft ist im allgemeinen positiv, kann aber auch negativ sein, wenn sich zwischen der Spitze und der Proben ein geeignetes Medium befindet [Isr85].

Eine weitere langreichweitige Kraft ist die magnetische. Sie wird für die **M**agnetic **F**orce **M**icroscopy (MFM) benutzt, um mit einer ferromagnetischen Spitze z.B. Domänenwände einer ferromagnetischen Probe zu vermessen [GMR92]. Die Entfernung der Spitze beträgt dann einige hundert Ångström von der Oberfläche, einem Abstand, in dem die Wirkung anderer Kräfte vernachlässigt werden kann.

Betrachtet man die elektrostatische Kraft, wie sie zwischen einer geladenen Spitze und einer Ladungsverteilung auf der Oberfläche zu finden ist, kann man auch diese mit einem Rasterkraftmikroskop messen und damit z.B. die Dissipation von lokalisierten Aufladungen untersuchen [Wie94].

Als letzte weitreichende Kraft sei hier die Kapillar-Kraft genannt. Sie wirkt attraktiv und tritt auf, falls die Spitze durch einen Flüssigkeitsfilm, der sich auf der Oberfläche befindet, benetzt wird. Es kann sich dann beim Zurückziehen der Spitze eine Kapillare ausbilden. Die Größe der durch die Oberflächenspannung verursachten Kraft ist proportional zum Radius der Spitze und kann bis zu 10^{-6} N betragen. Sie ist damit also deutlich höher als andere typische attraktive Kräfte (etwa 10^{-8} N). Bei Messungen an Luft besteht der Film aus Wasser, das auf der Oberfläche adsorbiert.

Da alle eben genannten Kräfte eine große Reichweite haben, trägt bei einem Vorhandensein einer dieser Kräfte schon ein großer Teil der Spitze zu Wechselwirkung mit der

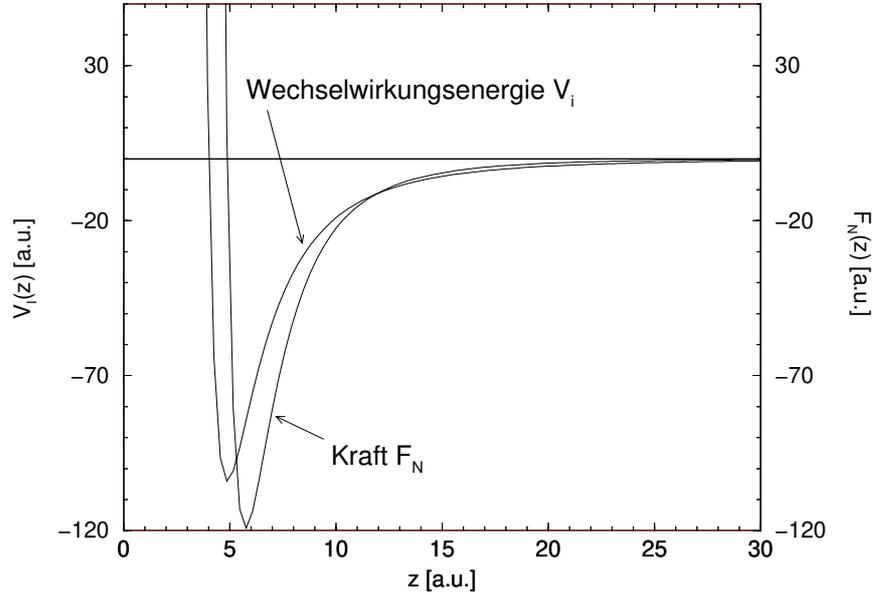


Abbildung 2.5: Qualitativer Verlauf der Wechselwirkungsenergie $V_I(Z) = E_I(x_0, y_0, z)$ und der daraus abgeleiteten Normalkraft F_N . Positive Werte von F_N bedeuten Abstoßung, negative Anziehung von Spitze und Probe.

Probenoberfläche bei. Anders ist dies mit den kurzreichweitigen Kräften.

2.3.2 Kurzreichweitige Kräfte

Nähert man die Spitze immer weiter an die Oberfläche der Probe an, so tritt der Einfluß der Quantenmechanik stärker zu Tage. Einerseits kommt es zur sogenannten Pauli-Abstoßung (Da Elektronen mit gleichen Quantenzahlen sich nicht am gleichen Ort befinden dürfen, muß die Energie eines der Elektronen angehoben werden, was einer repulsiven Kraft entspricht).

Andererseits kann auf diesen Abständen der Überlapp der Wellenfunktionen von Atomen der Spitze und Atomen der Oberfläche nicht mehr vernachlässigt werden und das System als Ganzes muß durch einen Hamiltonoperator beschrieben werden, der nicht mehr länger die einfache Addition der entsprechenden Operatoren von Spitze und Oberfläche sein kann.

Die Kraft, die zwischen Probe und Spitze wirkt, läßt sich durch eine Wechselwirkungsenergie E_I beschreiben:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla E_I(\vec{r}) = -\nabla(E_{I-I}(\vec{r}) + E_{I-E}(\vec{r})) \quad (2.7)$$

In die Wechselwirkungsenergie E_I gehen die elektrostatische Ionen-Ionen-

Abstoßung E_{I-I} und die Ionen-Elektronen-Anziehung E_{I-E} ein. Für geringe Abstände überwiegt die Abstoßung. Die Kraft ist nicht länger notwendigerweise nur normal zur Oberfläche, sondern es können auch laterale Komponenten auftreten [Cir93, Cir95].

Betrachtet man nur den normalen Anteil der Kraft, so ergibt sich eine qualitative Abhängigkeit wie sie in Abb. 2.5 auf der vorherigen Seite dargestellt ist ($V(z) = E_I(x_0, y_0, z)$, hier als ein Lennard Jones Potential angenommen).

Neben dieser elektrostatischen Wechselwirkung können aber auch weitere Kräfte auftreten. So können Physisorption oder Chemisorption eine Rolle spielen und es kann dadurch zur Bildung von Bindungen kommen, aus denen eine plastische Deformation der Spitze resultiert [LL93]. Daneben können sowohl die Oberfläche als auch die Spitze elastischen Deformationen ausgesetzt sein.

Nimmt man die langreichweitigen Kräfte hinzu, so kann es vorkommen, daß die äußersten Atome einer Spitze sehr starken repulsiven Kräften ausgesetzt werden, während aber die Gesamtkraft auf die Spitze immer noch stark attraktiv sein kann. Durch eine solche Konstellation kann es zu einer Beschädigung, sprich plastischen Verformung, der Spitze kommen!

Wie daraus ersichtlich ist, sind die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche aufgrund ihrer Komplexität äußerst schwierig zu modellieren. Zudem geht in alle analytischen Beschreibungen immer die konkrete Form der Spitze mit ein. Leider ist es praktisch unmöglich, diese Form aus dem Experiment mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

2.3.3 Kraft-Distanz-Kurven

In der Diskussion wurde bisher dem Einfluß des Cantilevers keine Beachtung geschenkt. Bezieht man ihn jedoch mit ein, so läßt sich das System durch zwei Abstände beschreiben: die Auslenkung d des Cantilevers und der Abstand z von Spitze zu Probe. Die Größe $\Delta = d + z$ ist dann der durch den Piezo eingestellte Abstand von Probe zu Cantilever. Es wird sich bei gegebenem Δ ein Gleichgewicht unter der Wirkung eines effektiven Potentials

$$V_{eff}(z, d) = V(z) + V_c(d) = V(z) + \frac{C}{2}d^2 = V(z) + \frac{C}{2}(\Delta - z)^2 = V_{eff}(z, \Delta) \quad (2.8)$$

einstellen. Die oben diskutierte Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe wird durch $V(z)$ berücksichtigt, mit $V_c(d)$ geht die in dem Cantilever gespeicherte, elastische Energie ein.

Im Gleichgewicht gilt bei gegebenem Δ_0

$$F_{eff}(z, \Delta_0) = -\partial_z V_{eff}(z, \Delta_0) = 0 \quad \text{und} \quad k_{eff}(z, \Delta_0) = \partial_z^2 V_{eff}(z, \Delta) \geq 0 \quad (2.9)$$

In der Abb. 2.6 auf der nächsten Seite sind die durch die obigen Gleichungen bestimmten Minima von $V_{eff}(z, \Delta)$ als Linien auf dem Gitter eingetragen. Ist die Entfernung Δ zwischen Probe und Cantilever festgelegt, kann der Abstand z zwischen Probe und Spitze nur

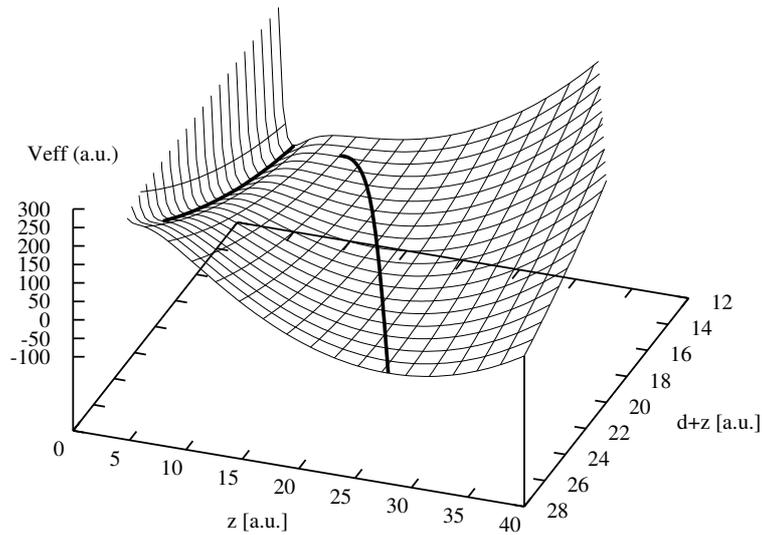


Abbildung 2.6: Darstellung des effektiven Potentials V_{eff} in Abhängigkeit vom Abstand Probe-Spitze (z) und vom Abstand Probe-Cantilever ($z+d = \Delta$). Die beiden etwas stärkeren Linien im Gitter markieren die Positionen der lokalen Minima von V_{eff} .

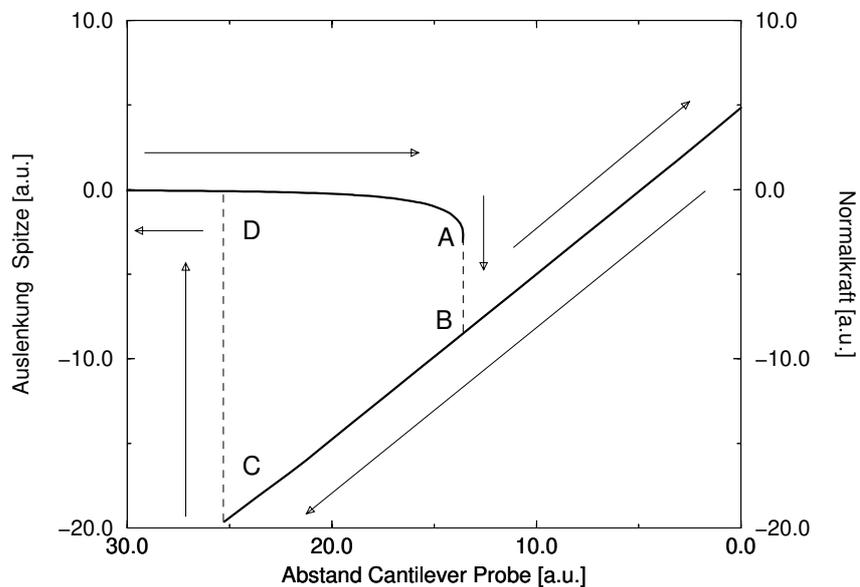


Abbildung 2.7: Darstellung der Auslenkung des Cantilevers in Abhängigkeit des Abstandes Cantilever-Probe. Die Pfeile geben die Richtung der Abstandsänderung an. Während der Annäherung ist im Punkt A ein instabiles Gleichgewicht vorhanden, der Cantilever springt in ein neues Minimum (Punkt B, siehe auch Text und Abb. (2.6)). Analog ist beim Entfernen ein abrupter Wechsel von Punkt C zu D gegeben.

noch diskrete Werte annehmen. Ein Endpunkt einer Linie auf dem Gitter bedeutet, daß $c_{eff} = 0$ wird. Dies heißt, daß das System instabil wird und in einen Zustand übergeht, der durch ein weiteres Minimum bestimmt wird. Wie daraus zu sehen ist, hängt der aktuelle Gleichgewichtszustand nach einer Veränderung von Δ immer von der Vorgeschichte, sprich dem Startpunkt Δ_0 , ab.

In Abb. 2.7 auf der vorherigen Seite ist die aus dem in Abb. 2.6 auf der vorherigen Seite gezeigten Potential V_{eff} bestimmte Auslenkung der Spitze d über dem Abstand Δ von Probe zu Cantilever dargestellt. Findet eine Annäherung des Cantilevers aus großer Entfernung statt, so ist zunächst nur eine kleine Auslenkung der Spitze in Richtung Probe zu beobachten. Dies sind attraktive Kräfte aufgrund von Elektronen-Ionen-Wechselwirkungen. In Abb. 2.6 auf der vorherigen Seite entspricht das einer Bewegung auf der rechten Linie der Minimaverläufe. Bei weiterer Annäherung wird der Punkt erreicht, an dem das Minimum entartet. Dort wird das System instabil: es relaxiert in ein neues Minimum (linke Linie). In Abb. 2.7 auf der vorherigen Seite ist diese Relaxation der Sprung von Punkt A zu B, die Spitze hat Kontakt zur Oberfläche. Verringert man den Abstand weiter, so wird die Spitze durch die Oberfläche zurückgedrückt. Kehrt man die Bewegung um, bleibt die Spitze weit über den Punkt B hinaus in Kontakt mit der Oberfläche. In Abb. 2.6 auf der vorherigen Seite durchläuft man nun die linke Minimum-Linie. Auch hier entartet das Minimum und das System wechselt in das Minimum der rechten Linie. Die Spitze springt von Punkt C zu Punkt D in Abb. 2.7 auf der vorherigen Seite.

Der Verlauf der Kurve in Abb. 2.7 auf der vorherigen Seite wird auch Kraft-Distanz-Kurve genannt, da über die Auslenkung der Spitze, bzw. die Verbiegung des Cantilever mit dessen Federkonstante, die auf die Spitze wirkende Kraft bestimmt werden kann. In der Praxis können aus dieser Kraft zwei wertvolle Informationen gewonnen werden: Zum einen können sich der Hin- und Rückweg im Kontaktbereich unterscheiden. Dies kann einerseits durch Nichtlinearitäten der Piezos zustande kommen, andererseits aber auch durch eine elastische Verformung der Probenoberfläche (oder aber der Spitze!). Zum anderen können aus der Form der Kurve um den Punkt A Rückschlüsse auf die Güte der Spitze gezogen werden. Die Abstandsänderung zwischen den Punkten A und D erlaubt zudem eine Abschätzung der maximalen attraktiven Kraft.

2.3.4 Laterale Kräfte

Hier soll kurz auf den Einfluß des lateralen Anteils der kurzreichweitigen Kraft aus Abschnitt (2.3.2) eingegangen werden. Aufgrund der Komplexität dieses Themas sei für eine tiefgehende Betrachtung auf Literatur verwiesen [Tab92, MG92, CMM95, AEG⁺95, Cir93].

Um laterale Kräfte zu messen, bedient man sich wie oben schon beschrieben der Torsion des Cantilevers. Eine Entkopplung von Verbiegung und Torsion des Cantilevers erreicht man durch eine geeignete Wahl der Scanrichtung: senkrecht zur Längsachse des Cantilevers.

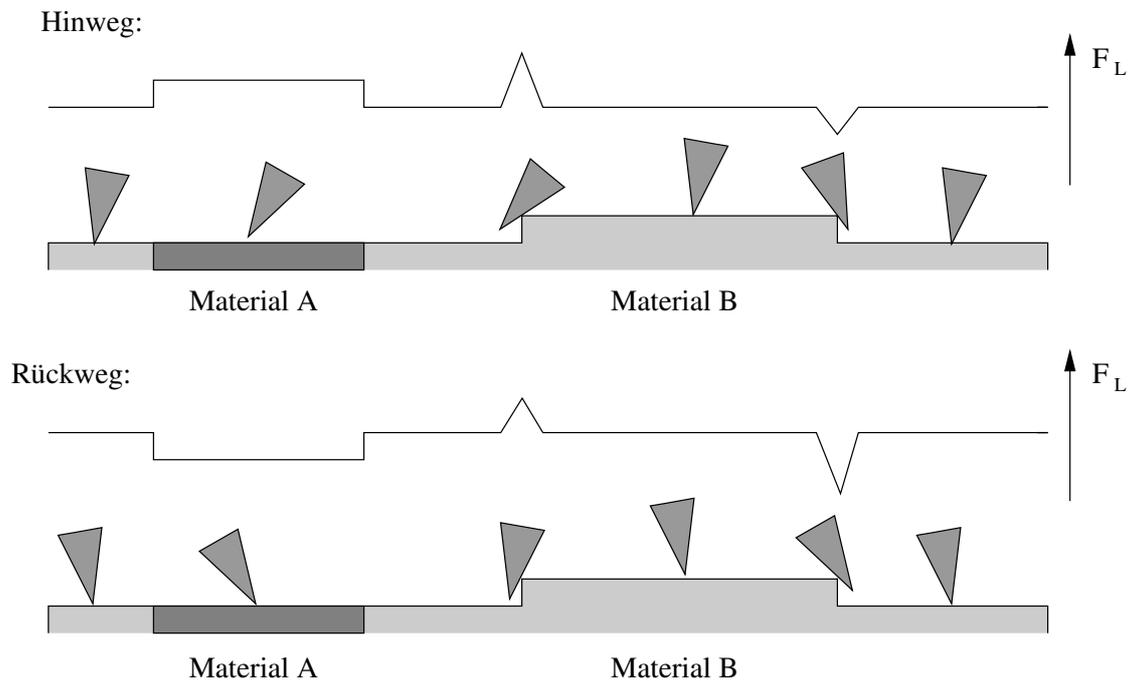


Abbildung 2.8: Die Lateralkraft in Abhängigkeit von Ort, Scanrichtung, Material und Struktur. Die Spitze ist durch einen Keil dargestellt, die Neigung entspricht der Torsion des Cantilevers.

Es hat sich gezeigt, daß eine periodische Variation des Lateralkraftsignals mit der atomaren Struktur der Oberfläche beobachtet werden kann [MMEC87]. Betrachtet man die Lateralkraft über einen geschlossenen Weg, so sieht man, daß Energie dissipiert wird (die Wandlung von im Cantilever gespeicherter Energie in Phononen [Cir93]). Es tritt also Reibung auf atomarer Ebene auf. Die Größe der dissipierten Energie — und somit der Reibungskraft — hängt von der Form der lateralen Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ab. Damit reagiert die Lateralkraft sensitiv auf eine Veränderung des Materials (Wechsel von Material A zu Material B) oder auf die Struktur der Oberfläche (Stufen). In Abb. 2.8 ist die Abhängigkeit der Lateralkraft von Scanrichtung, Struktur und Material schematisch dargestellt.

2.4 Das Instrument

Mit dem Rasterkraftmikroskop sollen Auslenkungen des Cantilevers von weniger als einem Ångström detektiert werden, außerdem soll die Probenoberfläche ebenfalls mit einer Ortsauflösung von weniger als einem Ångström abgebildet werden. Der erste Punkt stellt eine hohe Anforderung an die Stabilität der relativen Position von Probe zu Spitze dar, zumal der Abstand durch Bauelemente mit Längen im Zentimeterbereich erreicht wird (siehe Abb. 2.9 auf der nächsten Seite).

Ein wesentlicher Beitrag zur Destabilisierung dieses Abstandes kommt durch die Ein-

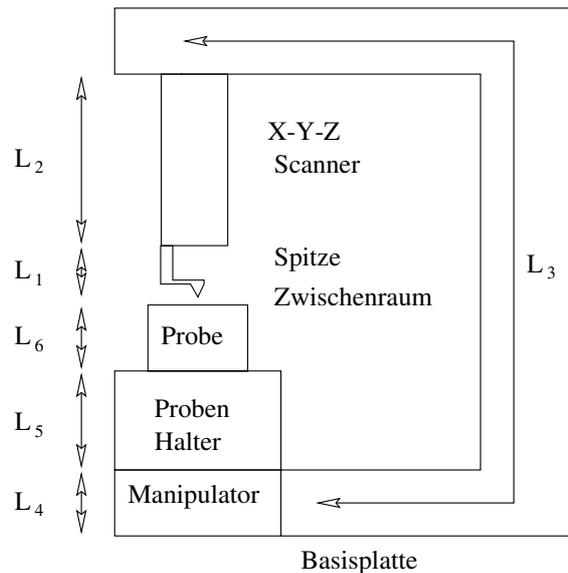


Abbildung 2.9: Schematisches Diagramm der Komponenten eines Mikroskopes. $\sum L_n$ liegt in der Größenordnung von Zentimetern, der Abstand zwischen Probe und Spitze im Bereich von Ångström. Das Schaubild wurde [Bes87] entnommen.

kopplung von Schwingungen aus der Umgebung zustande. Also gilt es, diese Einkopplung zu minimieren. Das geschieht einerseits durch Dämpfung von Schwingungen wie Schall, Trittschall bzw. Gebäudeschwingungen, andererseits durch eine Erhöhung der Resonanzfrequenzen des Mikroskopes. Daraus folgt eine mechanische Entkopplung des Mikroskopes von seiner Umgebung.

Der zweite Punkt erfordert ein Stellelement, das über einen Mikrometerbereich eine Positionierung mit der Genauigkeit von unter einem Ångström gestattet. Dies wird unter Nutzung piezoelektrischer Materialien durch den sogenannten Scanner verwirklicht.

2.4.1 Dämpfungsglieder

Zur Dämpfung werden verschiedene Mittel bzw. Verfahren eingesetzt:

Elastomere

Zu diesen gehört das oftmals eingesetzte Viton. Es zeigt ein für diese Materialien typisches Verhalten. So liegt die Resonanzfrequenz zwar relativ hoch zwischen 10 und 100 Hz, aber die Dämpfungseigenschaften oberhalb dieser Frequenz sind hervorragend (Transferfunktion $\propto 1/f^n$, $n \approx 5$ oberhalb der Resonanzfrequenz [SV92]). Aus Abfolgen von Metallplatten und Elastomeren werden Stapel gebildet, auf die dann das eigentliche Mikroskop gesetzt wird.

Federn

Die Resonanzfrequenz liegt um etwa eine Größenordnung niedriger als bei den

Elastomeren, aber die Dämpfungseigenschaften sind bedeutend schlechter. Um die Dämpfung zu erhöhen werden oftmals Wirbelstrombremsen eingesetzt.

pneumatische Dämpfer

Sie besitzen eine Resonanzfrequenz von etwa einem Hertz.

Um eine wirkungsvolle Dämpfung zu erreichen, wird meistens eine Kombination dieser Verfahren gebildet [SV92]. Diese Kombination hat eine Resonanzfrequenz zwischen 1 und 10 Hz zur Folge. Weiterhin sollte das Mikroskop an einer Stelle aufgestellt werden, die eine möglichst geringe Einkopplung von Schwingungen sicherstellt.

Da innerhalb eines Hauses die Schwingungsamplitude der Gebäudeschwingungen mit der Höhe stark anwächst, ist der Keller die beste Wahl für den Betrieb eines Mikroskopes. Zudem sollte in der Umgebung ein geringer Lärmpegel herrschen, um auch Einkopplungen durch Schall weitestgehend auszuschließen.

2.4.2 Eigenresonanzen

Durch das eben beschriebene Vorgehen wird also die Einkopplung hoher Frequenzen in das Mikroskop deutlich reduziert. Um eine weitere Reduktion der Ankopplung zu erhalten, sollte die niedrigste Eigenfrequenz des Mikroskopes möglichst hoch gewählt werden, da unterhalb dieser Frequenz die Anregung von Schwingungen innerhalb des Mikroskopes behindert wird.

Aus der Diskussion über die Cantilever in Abschnitt (2.2) ist ersichtlich geworden, daß dies durch ein Verkleinern des Mikroskopes mit einer Vermeidung von langen, stabförmigen Elementen möglich ist. Dies führt zu einer kompakten Bauweise. Die für den Bau verwendeten Materialien sollten ein hohes Verhältnis vom Young'schen Elastizitätsmodul zu ihrer Dichte ausweisen (siehe Gleichung (2.2)). Damit eignen sich für einen Aufbau hervorragend Aluminium und Edelstahl². Edelstahl ist mit seiner dreifach höheren Dichte allerdings als träge Masse in einem Dämpfungssystem besser geeignet.

Unter Beachtung der oben genannten Punkte läßt sich die entsprechende Resonanzfrequenz des Mikroskopes auf mehrere kHz anheben. Betrachtet man die Transferfunktion eines solchen — aus Dämpfungsgliedern und dem Mikroskop bestehenden Systems — so kann damit eine Reduktion der Amplituden äußerer Vibrationen um bis zu 8 Größenordnungen im Mikroskop erreicht werden [Poh86].

2.4.3 Thermische Stabilität

Eine weitere Anforderung an die mechanische Konstruktion stellt sich durch die thermische Ausdehnung der verwendeten Materialien. Die thermischen Ausdehnungskoeffizien-

²Bei beiden Materialien liegt E/ρ mit etwa $2.6 \cdot 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ mehr als doppelt so hoch wie z.B. bei Messing oder Kupfer [And81].

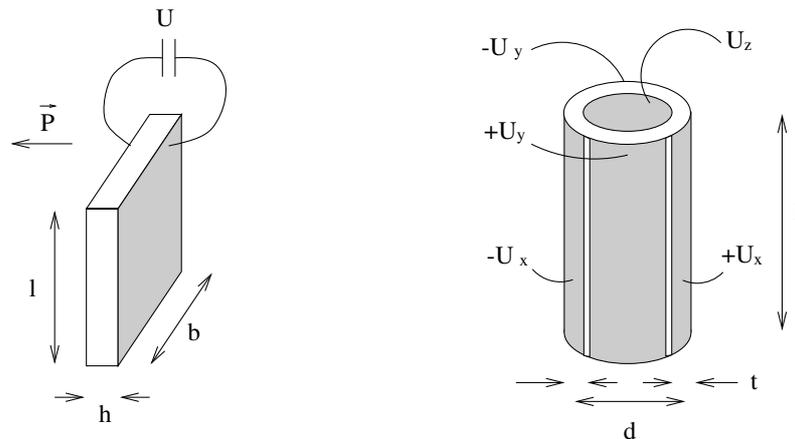


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer piezokeramischen Platte mit zwei gegenüberliegenden Elektroden (dunkel eingezeichnet) und eines Rohres aus piezokeramischen Material mit einer inneren Elektrode und vier äußeren. Die Polarisierung ist radial. Die Wandstärke des Rohres beträgt t , der äußere Durchmesser $d + 2t$ und die Länge l .

ten der beteiligten Materialien sollten nach Möglichkeit ähnlich sein, um eine thermische Drift des Abstandes zwischen Probe und Cantilever zu vermeiden. Generell gilt auch hier, daß der Aufbau so einfach und symmetrisch sein sollte, wie es nur möglich ist.

2.4.4 Der Scanner

Mittlerweile werden in fast allen Rasterkraftmikroskopen piezoelektrische Materialien wie z.B. Bleizirkonattitanat genutzt, um die Positionierung von Probe und Cantilever relativ zueinander vorzunehmen³. Durch ein elektrisches Feld wird in diesen piezoelektrischen Materialien eine Veränderung der Gitterkonstanten der Kristallstruktur bewirkt, mit der eine Ausdehnung und Kontraktion bestimmter Richtungen einhergeht. Das ist der inverse piezoelektrische Effekt. Er wird im Detail z.B. von ASHCROFT und MERMIN [AM76] beschrieben.

Betrachtet man eine Platte aus piezokeramischem Material mit den Abmessungen von l in x , von b in y und von h in z , wie sie in Abb. 2.10 dargestellt ist, so verändern sich die Längen der Platte, falls eine Polarisierung in x -Richtung herrscht, um

$$\Delta l = d_{31} \frac{l}{h} U, \quad \Delta b = d_{31} \frac{b}{h} U, \quad \Delta h = d_{33} U \quad (2.10)$$

bei Anlegen einer Spannung U über der Höhe h . Die Faktoren d_{31} und d_{33} sind piezoelektrische Kopplungskonstanten zwischen elektrischem Feld und mechanischer Verformung. Sie besitzen typische Werte von ungefähr 10^{-10} m/V.

³Eigentlich handelt es sich um ferroelektrische Materialien: Da aber ein ferroelektrisches Material auch piezoelektrisch ist, hat sich der Name Piezoscanner für eine solche Positioniereinheiten durchgesetzt.

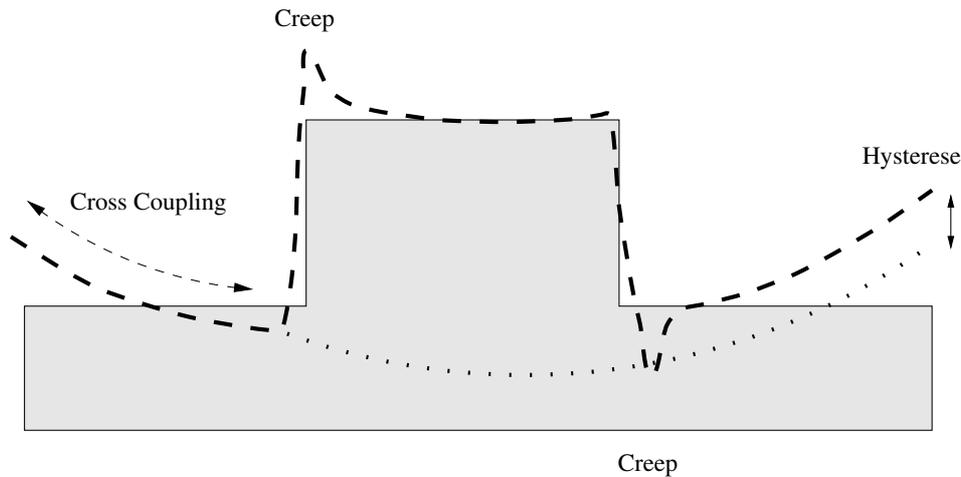


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer abzubildenden Oberfläche und der unter Regelung auf konstante Kraft gemessenen Höheninformation (gestrichelte Linie), die durch Cross Coupling, Hysterese und Creep verfälscht wurde.

Somit kann bei geeigneter Wahl von Form und Größe der piezoelektrischen Keramik durch einfaches Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden eine wohldefinierte Längenänderung von Ångström bis hin zu Mikrometern erreicht werden.

Für ein Abrastern der Probe wird die Kontrolle über Längenänderungen in alle drei Raumrichtungen verlangt. Dazu verwendet man Rohre aus piezoelektrischem Material, die radial polarisiert werden. Sie besitzen als Standardausführung fünf Elektroden: eine innere und vier äußere, die jeweils einen Quadranten der äußeren Oberfläche einnehmen (siehe ebenfalls Abb. 2.10 auf der vorherigen Seite). Die Ausdehnung entlang des Rohres kann durch eine Spannung U_z auf der inneren Elektrode gesteuert werden, durch Anlegen von bipolaren Spannungen $\pm U_x$ und $\pm U_y$ an jeweils gegenüberliegende Segmente ist eine laterale Bewegung zu erzielen.

Als Scanner eingesetzt, wird ein Ende des Rohres auf einer Basisplatte befestigt. Das andere Ende nimmt dann entweder den Cantilever, oder aber die Probe auf. Leider ergeben sich eine Reihe von Effekten bzgl. der definierten Positionierung des freien Endes. Die Gründe dafür liegen einerseits in der Geometrie des Scanners, andererseits in physikalischen Eigenschaften des inversen piezoelektrischen Effektes.

Als erster Effekt ist das sogenannte *Cross Coupling* zu erwähnen. Dies bedeutet, daß eine Positionsänderung des freien Endes des Scanner lateral auch zu eine Veränderung der vertikalen Position führt, da sich das Ende bei konstanter Spannung U_z für kleine Auslenkungen näherungsweise auf einer Kugeloberfläche bewegt.

Leider zeigen piezokeramische Materialien in der Praxis deutliche Abweichungen von dem durch die Gleichung (2.10) beschriebenen Verhalten. Diese sind auf die Änderung der Polarisation durch Umordnung von Polarisationsdomänen des ferroelektrischen Kristalls zurückzuführen. Die Effekte, die beobachtet werden, sind

Hysterese

Ein Teil der elektrischen Energie wird dazu verwandt, Veränderungen an der Ausrichtung der Polarisationsdomänen vorzunehmen. Durchläuft man mit der Spannung die Punkte A, B, C und wiederum B, so unterscheidet sich die Ausdehnung $\Delta x(U)$ auf dem Weg B-C von der auf dem Weg C-B. Das Verhältnis der maximalen Abweichung der Ausdehnung des Kristalls auf beiden Wegen zur Gesamtveränderung der Ausdehnung zwischen den Punkten B und C charakterisiert die Hysterese. Sie liegt zwischen 2% und 20% — je nach Wahl des Materials.

Nichtlinearität

Die Ausdehnung der Keramik folgt nur bei kleinen Spannungen den Gleichungen (2.10). In einem mittleren Spannungsbereich wird die Auslenkung Δx durch $\Delta x \approx d_{31}(U - aU^2)$ beschrieben. Erhöht man die Spannung noch weiter, so ist die Richtung des Feldes zu beachten: In Richtung der Polarisation ist ein Sättigungsverhalten der Ausdehnung zu beobachten, in die entgegengesetzte Richtung kommt es zu einer Umpolarisation der Piezokeramik [sie, Bur96].

Creep

Damit wird das zeitliche Verhalten der Piezokeramik bei einer Änderung der angelegten Spannung beschrieben. Ein abrupter Wechsel der Spannung führt einerseits zu einer Längenänderung Δx der Keramik in weniger als einer Millisekunde, andererseits tritt eine zusätzliche Längenänderung Δx_c auf einer viel längeren Zeitskala auf. Creep findet immer in Richtung der Ausdehnung Δx statt. Die Größe $\Delta x_c/\Delta x$ liegt je nach Material zwischen 1% und 20%, die Zeitkonstanten des zweiten Prozesses liegen bei 10 bis 100 Sekunden [Bur96, HB96].

Versucht man eine Struktur wie eine Stufe in Abb. 2.11 auf der vorherigen Seite mit dem Mikroskop unter Regelung auf konstante Kraft abzubilden, so erhält man den ebenfalls in Abb. 2.11 auf der vorherigen Seite dargestellten Verlauf. In diesem Verlauf sind die Effekte von Cross Coupling, Hysterese und Creep für die vertikale Auslenkung des Scanners dargestellt. Die Auswirkung auf die laterale Bewegung bewirkt eine Verzerrung der gemessenen Oberfläche. Durch Creep und Hysterese ist außerdem eine Richtungsabhängigkeit dieser Verzerrungen zu beobachten.

2.4.5 Das Detektionssystem

Als letzten großen Bereich ist die Stabilität des Detektionssystems der Verbiegung zu nennen. Bei der optischen Messung der Auslenkung des Cantilevers geht — wie bereits in Abschnitt (2.2.2) gezeigt — als stabilitätsbestimmende Größe die Intensität des Laserstrahls ein. Die Einflüsse, die zu einer Variation der Leistung führen können, hängen damit stark von der konkreten Realisation ab. Wie das in dieser Arbeit umgesetzt wird, ist in Abschnitt (3.1.2) vorgestellt.

Kapitel 3

Das UHV-Rasterkraftmikroskop

Ein Ziel dieser Arbeit war der Aufbau eines UHV-Rasterkraftmikroskopes. Im Jahre 1994, zum Beginn dieser Arbeit, bestand noch ein relativ kleiner Markt für kommerzielle Rasterkraftmikroskope, insbesondere für UHV-taugliche. Um einerseits eine einfache Angliederung an die bestehende Apparatur zu gewährleisten, andererseits aber auch Freiraum für zukünftige Modifikationen zu haben, fiel die Wahl auf den Eigenbau eines Mikroskopes.

3.1 Der Aufbau

Der Aufbau des Mikroskop ist in Abb. 3.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Er gliedert sich in mehrere Bereiche:

Zunächst ist im unteren Teil ein Plattenstapel zur Schwingungsisolierung zu sehen. Die oberste Platte ist zugleich die Basisplatte des Mikroskopes. Auf ihr befinden sich zum einen der positionsempfindliche Detektor und zum anderen die Optik, mit der der über eine Glasfaser (Fiber) in die Apparatur eingekoppelte Laserstrahl auf den Cantilever fokussiert werden kann.

Auf dieser optischen Einheit ist auch der eigentliche Scanner mit den Piezoröhrchen als den Stellelementen zu sehen. Dieser Scanner wurde dem Besocketype des STM's nachempfunden [Bes87]. Der hier beschriebene Aufbau wurde mit der Methode der Verbiegunsmessung nach G. MEYER und N. AMER [MA88] kombiniert.

Mittels der Lineardurchführung, die im rechten Teil des Bildes in Abb. 3.1 auf der nächsten Seite zu sehen ist, kann der Stellring, in dem sich die Probe befindet und über den die Annäherung geschieht, auf den Scanner abgesetzt werden.

Nach dieser groben Übersicht über die Baugruppen des Rasterkraftmikroskopes wird im folgenden näher auf die einzelnen Gruppen eingegangen.

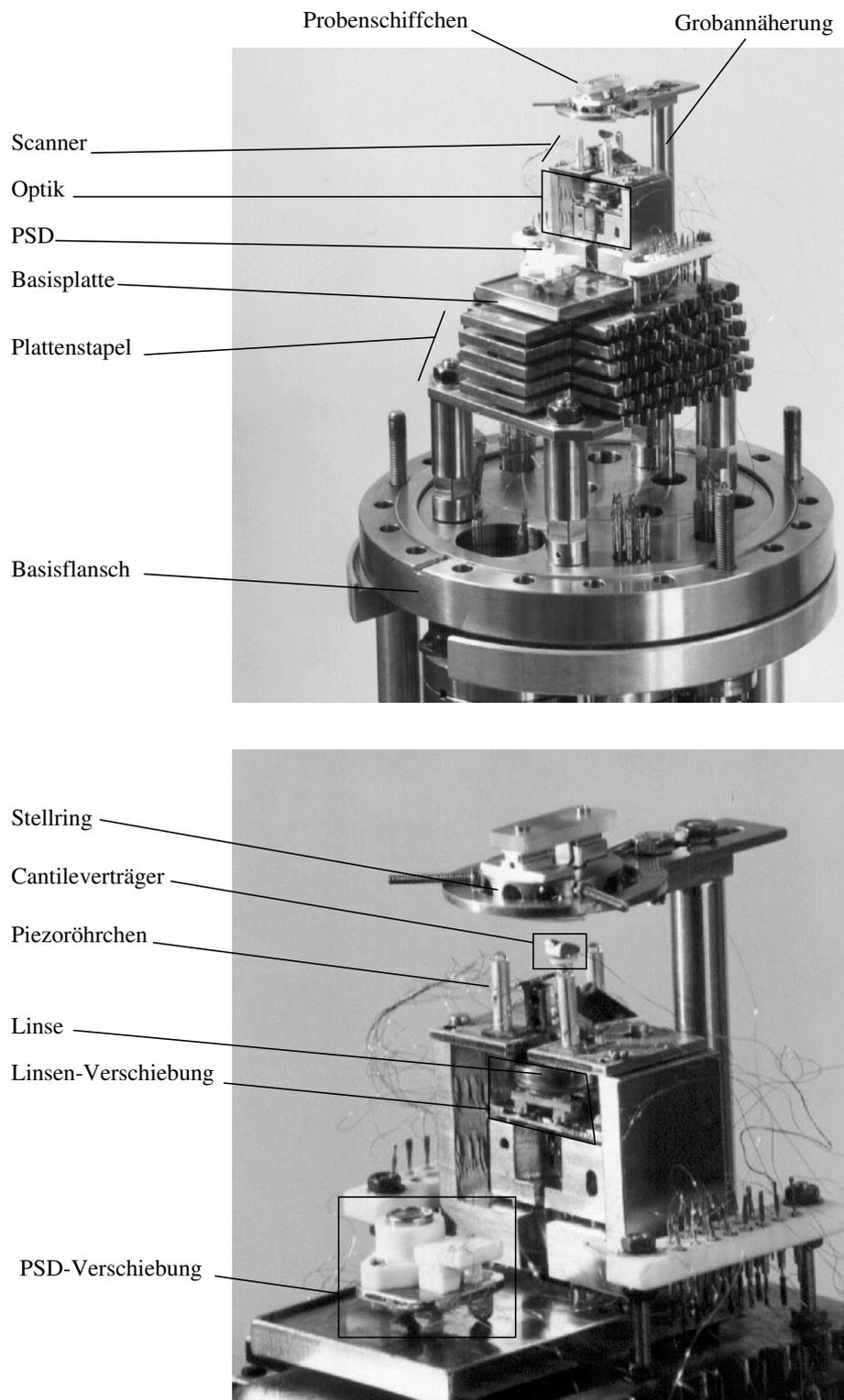


Abbildung 3.1: Der Aufbau des Rasterkraftmikroskopes.

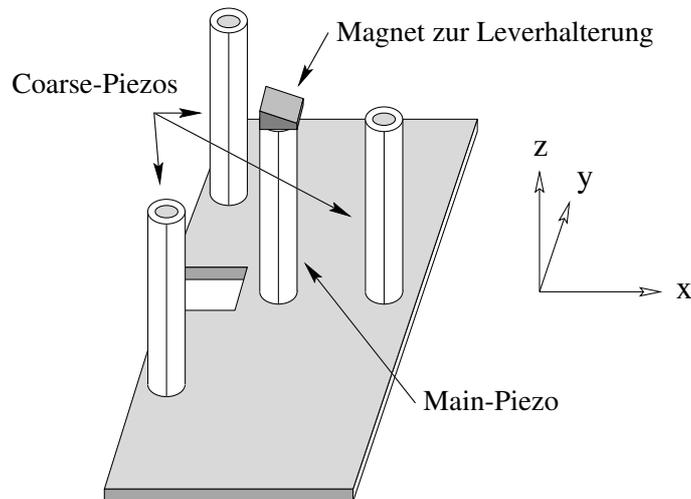


Abbildung 3.2: Der schematische Aufbau der Scannereinheit.

3.1.1 Der Scanner

Die eigentliche Scannereinheit besteht aus vier Piezoröhrchen, wie sie in Abschnitt (2.4.4) vorgestellt wurden. Die Röhrchen haben eine Länge von einem halben Zoll, einen Durchmesser von 0.125" und eine Wandstärke von 0.02". Eine schematische Darstellung der Einheit zeigt Abb. 3.2.

Um einen mittleren Piezo, der den Cantilever in einer Halterung aufnimmt, sind die anderen drei Piezos gleichmäßig kreisförmig verteilt. Alle Piezos sind fest auf kleine Saphirplättchen zur elektrischen Isolation geklebt. Diese selbst sind auf einer Metallplatte befestigt. An die freien Enden der drei äußeren Piezos ist jeweils eine Saphirkugel aufgebracht, auf denen der Stellring aufliegt.

Da dieser Ring in drei Segmente geteilt ist, die jeweils die Gestalt einer Rampe besitzen (je nach Ring beträgt der Hub von 0.5 mm bis 1 mm), kann durch eine Drehung des Stellringes eine Höhenveränderung des in dem Ring liegenden Probenschiffchens bewirkt werden und die Probenoberfläche an den Cantilever angenähert, oder von ihm entfernt werden.

Die Verdrahtung der einzelnen Segmente der drei äußeren Piezos ist einerseits der Zielsetzung einer Minimierung der Anschlüsse vorgenommen worden, andererseits sollte noch eine xy-Bewegung (Scannen) und eine tangentielle Bewegung (Annäherung) der Piezos möglich sein.

Zum Scannen der Probe werden die äußeren Piezoröhrchen benutzt, da bei Verwendung des inneren Röhrchen der Cantilever aus dem Fokus des Laserstrahls verlagert würde und somit der den PSD erreichende Strahl keine konstante Leistung besäße. Die Regelung des Abstandes zwischen Probe und Cantilever kann entweder über den zentralen oder die äußeren Piezos vorgenommen werden. In Messungen wurde hier der zentrale Piezo zur Regelung benutzt.

Der Chip mit den Cantilevern wird so in eine Halterung gesetzt, daß er einen Winkel von 16° zur Horizontalen bildet. Damit wird gewährleistet, daß die Spitze des Cantilevers der Probenoberfläche am nächsten ist und daß der Strahl nicht in sich reflektiert wird, sondern auf den PSD. Der Halter aus Eisen wird mittels eines Magneten auf den inneren Piezo gesetzt.

3.1.2 Das Detektionssystem

Der Detektor basiert auf dem Prinzip eines Lichtzeigers. Er besteht aus drei Teilen: dem oben bereits diskutierten Reflektor in Form des Cantilevers, der Optik, die den Strahl auf den Reflektor fokussiert, und dem positionsempfindlichen Detektor, der 4-fach segmentierten Photodiode.

Als erstes stellt sich die Aufgabe, einen Laserstrahl an das Mikroskop in der Vakuumapparatur so einzukoppeln, daß eine ähnliche räumliche Stabilität erreicht wird, wie eingangs für den Abstand zwischen Probe und Spitze beschrieben. Dies wurde hier durch eine Monomodefaser verwirklicht. Diese Glasfaser wurde durch eine Kapillare in einen Flansch geführt und dort eingelötet. Eine lötfähige Glasfaser wurde dadurch hergestellt, daß zuerst das Cladding der Faser entfernt, und dann die Faser mit einer Metallschicht bedampft wurde.

Außerhalb der Vakuumapparatur wird anschließend ein Laserstrahl in die Glasfaser eingekoppelt. Diese Faser wurde innerhalb des UHV bis in die Fokussierungsoptik direkt unterhalb der Scannerbasisplatte geführt. Dort tritt der Strahl mit einem Öffnungswinkel von 4.7° aus der Faser aus und wird über eine Linse (Brennweite 6 mm, Abstand von 7.9 mm Faser zu Linse) auf den Cantilever fokussiert. Dieser befindet sich im Abstand von 24 mm zur Linse. Diese Geometrie wird durch die maximale Größe des Strahldurchmessers im Fokus bzw. — wie in Abschnitt (2.2.2) bereits gezeigt — durch die minimal erreichbare Strahldivergenz bestimmt.

Da, wie man aus dem Abbildungsgesetz für Linsen leicht sieht, die vertikale Fokus-Position bei der hier gegebenen Geometrie sehr empfindlich auf den Abstand von Faser zu Linse ist, wurde dafür gesorgt, daß sowohl die Abstände Faser-Linse, wie auch Linse-Cantilever stabil einzustellen, aber auch leicht zu justieren sind. Dazu bilden drei Madenschrauben in einer unteren Einheit jeweils einen *Optischen Mount* für eine darüberliegende Einheit, mit der der Abstand Faser-Linse eingestellt werden kann. Ein entsprechendes Konstrukt dient der Einstellung des Abstandes Linse-Cantilever.

Eine laterale Ausrichtung der Fokus-Position kann durch eine Verschiebung der Linse senkrecht zum Strahl erreicht werden. Dazu wurde die Linse auf eine Glasscheibe gesetzt, die wiederum auf Scherpiezos gelagert wurde. Durch die Anordnung der Piezos ist eine unabhängige Bewegung in x- als auch in y-Richtung möglich.

Der so auf den Cantilever fokussierte Strahl wird unter einem Winkel von 32° reflektiert und trifft in ca. 40 mm Entfernung vom Cantilever auf den positionsempfindlichen De-

tektor (PSD). Da eine Veränderung des Fokus auch eine Veränderung der Position des reflektierten Strahles bewirkt, muß der PSD dem Strahl nachgeführt werden. Auch hier wurde ein Trägheitsantrieb mittels Scherpiezos aufgebaut. Der PSD kann einerseits lateral auf der Basisplatte verschoben werden, andererseits ist eine Drehung auf der Basisplatte möglich, um im Nachhinein eine Entkopplung der Normal- und Lateralkraftsignale vornehmen zu können. Dabei erfolgt die Ausrichtung des PSD so, daß bei der Anregung einer Biegeschwingung des Cantilevers das Lateralkraftsignal minimiert wird. Es läßt sich so ein Verhältnis von Normal- zu Lateralkraftsignal von 100:1 und besser erreichen.

3.1.3 Die Schwingungsdämpfung

Die Schwingungsdämpfung geschieht hier auf zwei Stufen: Zum einen wird durch pneumatische Schwingungsisolationsfüße mit einer Resonanzfrequenz von 1.2 Hz die Einkopplung von Trittschall und Gebäudeschwingungen erschwert. Leider sind diese Vibrationen recht hoch, da sich die Apparatur im ersten Stockwerk befindet. Allerdings liegen die dominierenden Frequenzen bei etwa 50 Hz¹ und entsprechenden Oberschwingungen und werden damit recht gut ($1/f^2$ Abfall der Transferfunktion oberhalb der Resonanzfrequenz) gedämpft.

Die zweite Stufe der Entkopplung erfolgt durch den Plattenstapel, der die Basis des Mikroskopes bildet. Dieser Stapel besteht aus sechs Platten, deren Masse mit zunehmender Höhe abnimmt. Die Platten sind durch jeweils drei 10 mm lange Vitonschlauchstückchen mit einem Durchmesser von 5 mm getrennt. Die Dimensionierung des Stapels basiert auf Erfahrungswerten der Mitarbeiter des Institutes.

Wie die Praxis zeigte, wird durch dieses System eine hinreichende Dämpfung von äußeren Vibrationen erreicht. Als störend machte sich aber die Einkopplung von Vibrationen mittels der Wasserkühlungen der Verdampfer und der Vorpumpe der differentiellen Drehdurchführung bemerkbar. Daher wurden bei Messungen mit dem Mikroskop die Wasserkühlungen und Vorpumpen außer Betrieb genommen.

3.1.4 Die Justage *in-situ* mittels Trägheitsantrieb

Wie aus dem vorangestellten Abschnitt ersichtlich wird, ist zum Betrieb des Mikroskopes immer eine Justage der einzelnen Komponenten *in-situ* durchzuführen. Durch die UHV-Bedingungen und die Genauigkeit der erforderlichen Positionierung wurden hier Trägheitsantriebe auf der Basis von Scherpiezos benutzt. Scherpiezos sind piezoelektrische Keramiken, in denen das angelegte elektrische Feld parallel zu der Polarisation des Piezos verläuft (vergleiche Abb. 2.10 auf Seite 17). Durch Anlegen einer Spannung U verschert sich der Kristall um $\Delta x = d_{15}U$ in Richtung der Polarisation. Da aber die maximale Auslenkung im Mikrometerbereich liegt, muß für eine makroskopische Translation

¹Diese Schwingungen sind rein mechanischer Art und werden durch Drehschieberpumpen erzeugt.

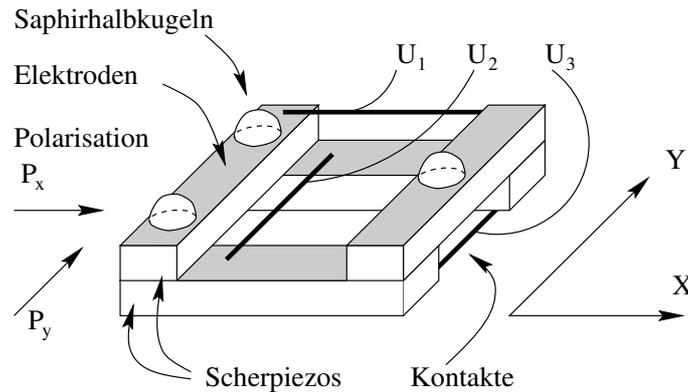


Abbildung 3.3: Darstellung der x-y-Verschiebung aus Scherpiezos.

ein Trick angewendet werden, nämlich die Ausnutzung der Trägheit der zu verschiebenen Masse. Dies erreicht man, indem der Piezo langsam ausgelenkt wird und dabei die locker aufliegende Masse mitbewegt. Wird der Piezo abrupt in seine Ausgangsposition versetzt, und ist die Haftreibung zur Probe gering genug, so kann die aufliegende Masse der schnellen Bewegung nur bedingt folgen und wird damit effektiv verschoben. Durch Wiederholung dieses Prinzipes kann die Masse in Schritten von maximal etwa einem Mikrometer (Bedingung durch maximale Spannung und Größe der piezoelektrischen Konstante d_{15}) über Millimeter bewegt werden.

Die Bewegung des Scherpiezos wird durch eine sägezahnartige Spannung realisiert. Hier wurde der ansteigende Teil nicht linear gewählt, sondern parabelförmig, um so eine gleichmäßige Beschleunigung der auf dem Piezo befindlichen Masse zu erreichen. Dies führte zu einer deutlichen Verbesserung des Transportes. Die maximale Masse, die bewegt werden kann, hängt im wesentlichen von der Größe des Scherpiezos ab, da die Kraft, die er ausüben kann, proportional zu der Fläche seiner Elektroden ist.

Den expliziten Aufbau einer x-y-Verschiebung, wie sie für die Linse verwendet wurde, zeigt Abb. 3.3. Durch die Saphirhalbkugeln wird für eine Dreipunktlagerung der zu bewegenden Masse gesorgt. Die Unterseite der Masse sollte möglichst eben sein. Um eine weitere Verringerung der Haftreibung zu erreichen, wurden die Unterseiten zusätzlich graphitiert.

Für eine zusätzliche Rotation muß eine dritte Ebene zwischen den Saphirhalbkugeln und den bereits vorhandenen Scherpiezos eingefügt werden, in der die Piezos (Kontakt U_0 , Ausrichtung axial zum Drehpunkt (d.h. Scherung tangential) angeordnet sind. Diese Ebene wird in Abb. 3.3 jedoch nicht dargestellt.

Um die einzelnen Bewegungen zu erreichen, erfolgt die Spannungssteuerung der Piezo laut nebenstehender Tabelle:

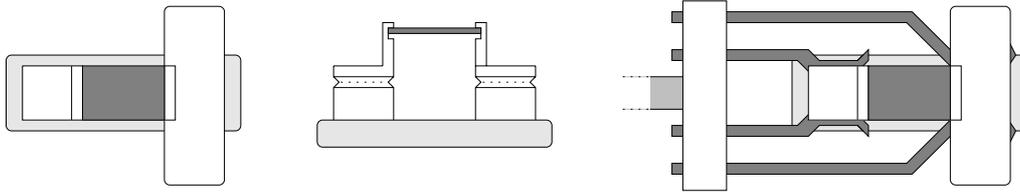


Abbildung 3.4: Der Aufbau der Probenschiffchen als Aufsicht (links) und Seitenansicht (mitte). Rechts ist die Transferzange mit Schiffchen dargestellt.

Bewegung	U_0	U_1	U_2	U_3
Rotation	U	$-U$	$-U$	$-U$
Lateral x	U	U	$-U$	$-U$
Lateral y	U	U	U	$-U$

Die Spannung U stellt die oben erwähnte, sägezahnförmige Spannung dar.

Um nun das optische System *in-situ* zu justieren, wurde folgendermaßen vorgegangen: Zuerst wurde mittels der Linsenverschiebung der Fokus auf das freie Ende des Cantilevers ausgerichtet. Die Kontrolle der Position erfolgte mit einem optischem Mikroskop und über die Form des Strahlprofils des reflektierten Strahls. War dies zufriedenstellend, wurde der PSD so mittels des Trägheitsantriebes positioniert, daß der reflektierte Strahl auf ihn auftraf. Die anschließende Feinjustage durch Bewegung des PSDs wurde solange vorgenommen, bis das Normal- und Lateralkraftsignal den Wert Null annimmt. Zusätzlich erfolgte eine Entkoppelung der beiden Signale: Dazu wurde der Cantilever in eine Biegeschwingung versetzt und der PSD gedreht, bis das Lateralkraftsignal minimal war.

3.1.5 Die Probenhalterung

Die Proben werden in sogenannte Probenschiffchen (Abb. 3.4) eingesetzt, um die Handhabung innerhalb der UHV-Apparatur zu ermöglichen. Die Schiffchen bestehen aus einer Grundplatte aus Saphir und zwei damit verschraubten Molybdänblöcken. Die Molybdänblöcke erfüllen zwei Aufgaben: einerseits nehmen sie die Probe zwischen sich auf, die dazu noch mittels zweier Molybdänfedern gegen die Oberkanten der Nuten gedrückt wird. Andererseits halten die Blöcke die Probe im Stelling des Mikroskopes. Dazu dienen die zurückgesetzten, horizontalen Flächen des Schiffchens, wie sie im mittleren Schema der Abb. 3.4 zu sehen sind. Durch dieses Prinzip ist die Position der Probenoberfläche relativ zum Stelling genauer als 0.2 mm vertikal ausgerichtet.

Der Transfer dieser Schiffchen wird mittels Transferzangen vollzogen. Dazu greifen federnd nachgebende Drähte aus Tantal in die seitlich angebrachten Nuten der Schiffchen und halten sie so stabil.

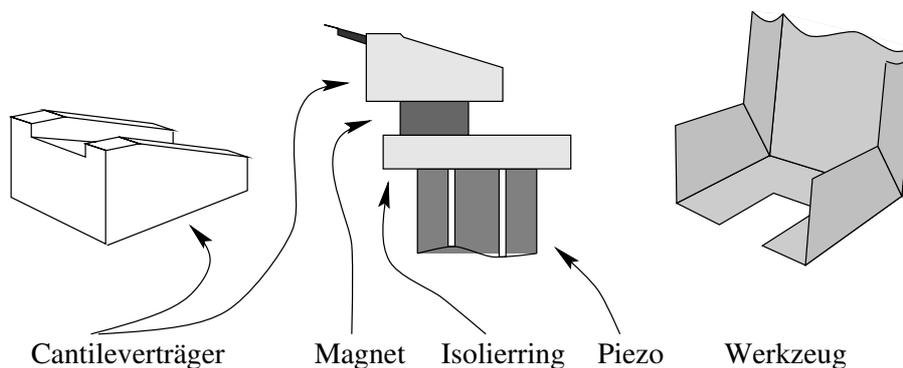


Abbildung 3.5: Der linke Teil zeigt den Cantileverträger, das mittlere Bild die Magnethalterung auf dem inneren Piezo, das rechte das Werkzeug zum Wechseln der Cantileverträger.

3.1.6 Der *in-situ* Cantileverwechsel

Um einen besseren Umgang und die Möglichkeit eines Cantileverwechsels *in-situ* zu haben, werden die Cantilever in sogenannte Cantileverträger gesetzt. Dabei handelt es sich um $4 \times 6 \times 3$ mm große Eisenblöcke, in die eine Schräge von 16° gegenüber der Horizontalen gefräst wurde. Ein solcher Träger ist im linken Teil der Abb. 3.5 zu sehen. Auf der geneigten Fläche wird der Cantilever so mit einem Graphitkleber befestigt, daß die Spitze sich etwa einen Millimeter über der oberen Kante der Trägers befindet.

Der so präparierte Träger wird dann auf einen Magneten gesetzt, entweder auf das innere Piezoröhrchen des Scanners (siehe Abb. 3.5, mitte), oder auf einen der sechs Magnete, die sich auf der Cantilevergarage befinden. Ein Transfer kann mittels des in Abb. 3.5 rechts dargestellten Werkzeuges vorgenommen werden. Dieses speziell angefertigte Werkzeug besteht aus einer gebogenen Tantalfolie von 0.5 mm Stärke. Diese Folie befindet sich an einem Metallblock, der von der Transferzange (dargestellt in Abb. 3.4 auf der vorherigen Seite) gegriffen werden kann. Um einen alten Cantilever auf dem inneren Piezoröhrchen zu ersetzen, wird folgendermaßen verfahren: Mit diesem Werkzeug nimmt man den Träger auf, indem mit dem Werkzeug — um den Magneten herum — unter den Cantileverträger gegriffen, und beides zusammen angehoben wird. Der alte Cantilever befindet sich damit im Werkzeug und kann auf der Cantilevergarage abgesetzt werden. Von der Garage wird anschließend ein unbenutzter Cantilever entsprechend neu plaziert.

So ein Cantileverwechsel wird mittels des Transferstabes (Hub 1000 mm) sehr vorsichtig ausgeführt. Mit etwas Übung dauert der Austausch dann etwa 15 Minuten. Hinzu kommen etwa 20–40 Minuten, um eine Justage der Optik vorzunehmen.

Dieses System des Cantileverwechsels wurde erst zum Schluß der Arbeit in die Apparatur eingliedert, da anfänglich starke Bedenken hinsichtlich des Einsatzes des Transferstabes (Ungenauigkeit der Positionierung und eine eventuelle Beschädigung des Scanner) vorhanden waren. Wie sich allerdings herausstellte, waren die Bedenken unbegründet.

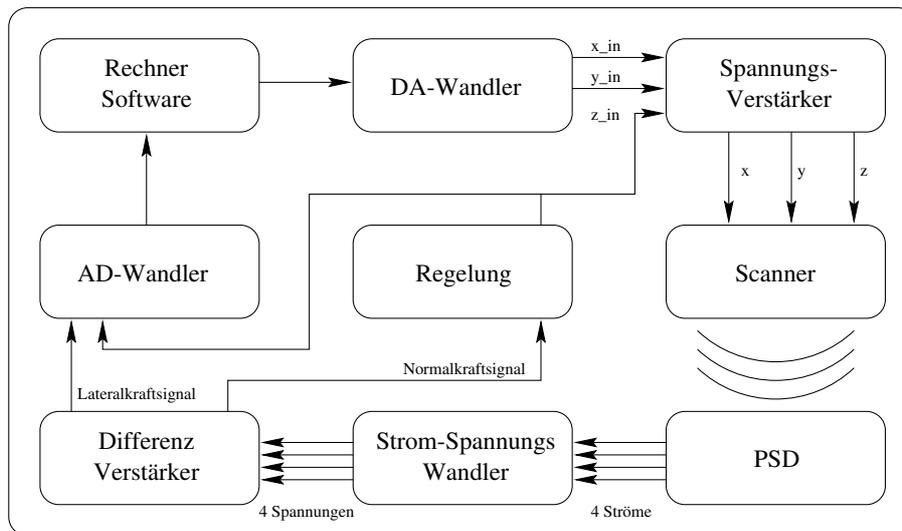


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Meßwerterfassung.

3.1.7 Die Ansteuerung

In diesem Abschnitt soll kurz auf die elektronischen Komponenten des Mikrokopes eingegangen werden. Die Meßwerterfassung zeigt Abb. 3.6. Meßwertaufnahme und Ansteuerung erfolgten mit einem handelsüblichen Rechner (PC, 486dx2, 50MHz). Die Ein- und Ausgabe der Spannungen wurde durch eine IO-Karte (PCI Instruments) mit vier 16bit-AD-Kanälen und zwei 16bit-DA-Kanälen durchgeführt. Die Ausgabespannungen (-10 V bis +10 V) für die laterale Auslenkung der Piezos wurden mittels eines Spannungsverstärkers (Siems & Becker) als bipolare Spannungen mit einer wählbaren Verstärkung von 1, 2, 5, 10 und 15 an den Scanner weitergegeben. Der PSD (API: SD 085-23-21-021) generiert Ströme für die vier Segmente der Diode, die in Spannungen gewandelt werden. Durch einen Differenzverstärker (Eigenbau) werden das Lateral- und Normalkraftsignal erzeugt. Im *constant force mode* dient das Normalkraftsignal als Ist-Signal einer analogen Regelung (Eigenbau). Diese Regelung liefert als Signal die Spannung für die vertikale Position des Cantilevers. Die Spannung wird, ebenso wie das Lateralkraftsignal, über die IO-Karte in den Rechner eingelesen. Die Ansteuerung der Rasterspannungen und die Darstellung der eingelesenen Signale erfolgt mit einem im Institut entwickelten Programm, das auch zur weiteren Bildverarbeitung herangezogen wird.

Während des Scannens wird die Probe zeilenweise abgerastert. Dabei wird sowohl das Regel-, als auch das Lateralkraftsignal auf dem Hin- und Rückweg aufgezeichnet. Bei den Bildern des Hinweges erfolgt die schnelle Rasterbewegung von links nach rechts, bei denen des Rückweges von rechts nach links. Die langsame Rasterbewegung findet von oben nach unten statt.

Hersteller / Typ	Digital Instr. NPS-5	Wolter Nanoprobe
Material	Si ₃ N ₄	Si
Beschichtung	Gold	-
Form	V-Form	Balken
Anzahl der Lever pro Chip	4	1
typ. Federkonstante	0,01 - 0,6 N/m	0,15 N/m
Resonanzfrequenz	5 - 50 kHz	12 kHz
Spitzenradius	5 - 40 nm	5 - 20 nm
Höhe der Spitze	3 μm	10 - 15 μm
1/2 Öffnungswinkel	35°	18° Seite, 25° vorne, 10° hinten
Länge	120 bzw. 200 μm	438 μm
Breite	15 bzw. 40 μm	68 μm
Dicke	0,4 - 0,6 μm	1,7 μm

Tabelle 3.1: Spezifikationen der verwendeten Cantilever

3.2 Der Cantilever

Durch die Güte der Cantilever — bzw. der Spitze — wird die Abbildungseigenschaft des Mikroskopes maßgeblich bestimmt. Die *gemessene* Topographie der Probe besteht immer aus einer Faltung der Spitzengeometrie mit den Strukturen der Oberfläche. Also wird man in der Praxis darauf bedacht sein, eine möglichst "delta-förmige" (geringer Spitzenradius bei kleinem Öffnungswinkel) Spitze zu benutzen.

Eine Überprüfung der Spitzenform kann im Experiment im allgemeinen leider nicht vorgenommen werden. Eine Aussage über die Spitzenform auf einer Skala von zig Nanometern bis knapp einem Mikrometer kann z.B. gewonnen werden, indem hohe, sehr steile Stufen abgebildet werden [SHRG94]. Allerdings ist es immer ein Problem, die eigentliche Spitze abzubilden, da die Informationen über die abgetastete Struktur der Oberfläche zu ungenau ist, um damit eine Entfaltung des Meßsignales vorzunehmen.

Die Cantilever werden mittels Form, Federkonstante, Resonanzfrequenz, Geometrie etc. charakterisiert. Die Spezifikationen der hier verwendeten Cantilever sind in der Tabelle (3.1) aufgeführt.

Da die Spitzen während des Scannens mit Kräften mit bis zu 10 nN gegen die Probe gedrückt werden, stellt sich die Frage, welchen Einfluß diese Wechselwirkung auf die Spitze hat. Bereits erwähnt wurde, daß durch den langreichweitigen Anteil der Wechselwirkung eine attraktive Gesamtkraft resultieren kann, während auf die äußersten Atome der Spitze bereits repulsive Kräfte wirken. Daher muß man sich immer bewußt sein, daß die Kraft, die man als Sollwert für die Regelung benutzt, die Summe aller Kräfte von Spitze zu Probe ist.

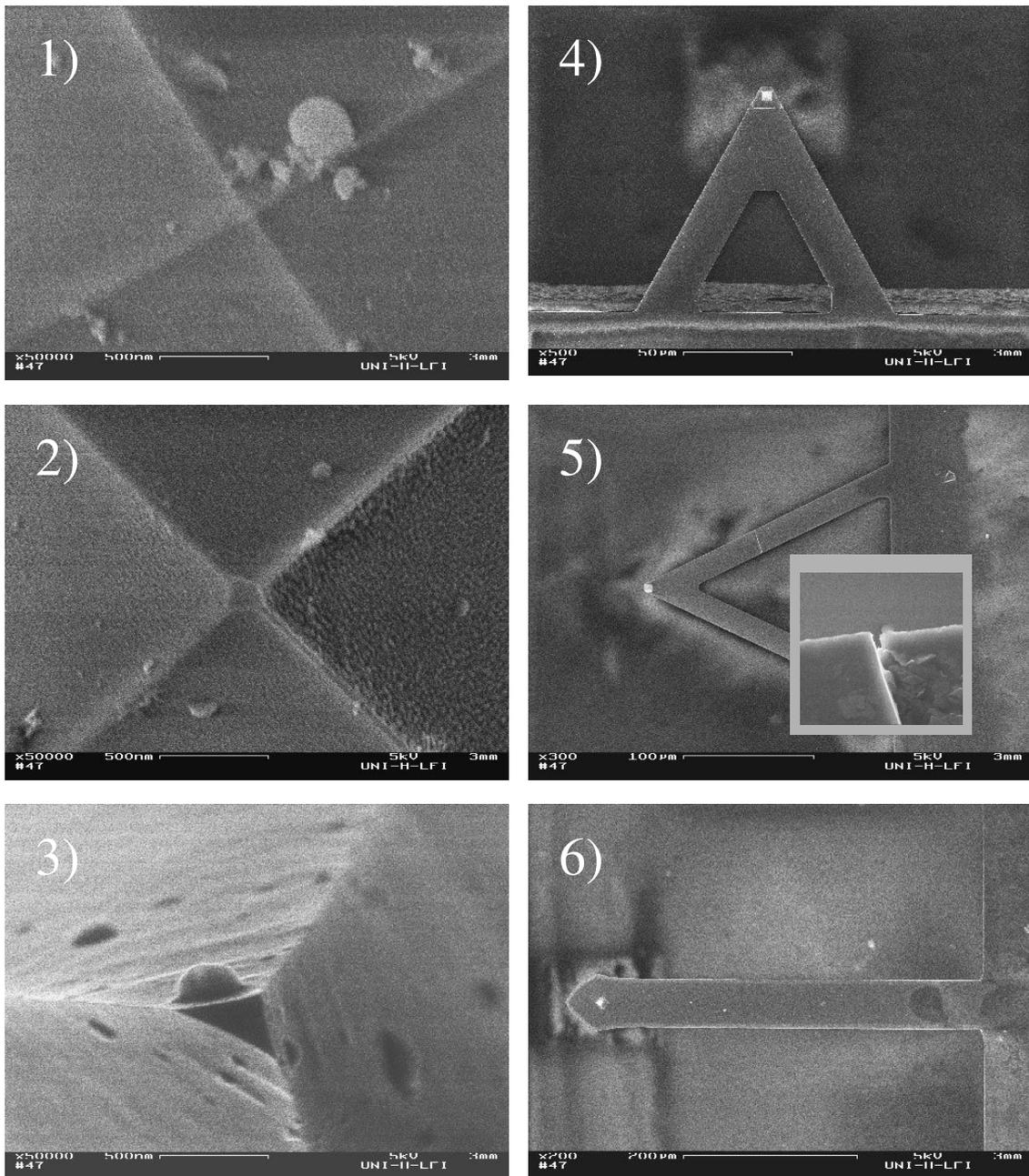


Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen von Cantilevern und Spitzen. Bild 1 und 2 zeigen eine Si_3N_4 -Spitze vor und nach Benutzung, Bild 3 eine Si-Spitze nach Benutzung. Es sind deutlich abgeplattete Spitzen zu erkennen. Auf den Bilder 4-6 sieht man die entsprechenden Cantilever. Der Cantilever auf Bild 5 weist einen Haar-Riß quer über einen Steg auf.

Werden die Kräfte — die auf einzelne Atome der Spitze oder der Probe wirken — zu groß, kann es zu Beschädigungen kommen. Diese Bedingung spielte hier aber nicht so eine große Rolle, wie aus dem Vergleich von Messungen an Luft und im Vakuum hervorgeht. Im UHV war die Abnutzung und Beschädigung der Spitzen während des Rasterns

deutlich höher als an Luft. So konnte im UHV mitunter ein einziger Scan dazu führen, daß die Spitze permanent geschädigt wurde. An Luft dagegen ließen sich ohne Probleme mit einer Spitze eine Reihe von Bildern (z.T. weit über 100), auch auf verschiedenen Materialien, aufnehmen. Die Ursache dafür findet man in der Wechselwirkung einzelner Atome von Probe und Spitze untereinander begründet. Im Vakuum ist bei den präparierten Proben oft ein hoher Anteil ungesättigter Bindungen vorhanden, über die mit Atomen der Spitze Bindungen eingegangen werden können. Sind diese neuen Bindungen stärker als die innerhalb der Spitze, findet ein Materialtransport zwischen Probe und Spitze statt. An Luft dagegen werden durch einen stetig vorhandenen Wasserfilm die Oberflächen passiviert, und die Existenz ungesättigter Bindungen (die in Wechselwirkung treten könnten) reduziert.

Abb. 3.7 auf der vorherigen Seite zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von verschiedenen Spitzen. Bild 1 stellt die unbenutzte Si_3N_4 -Spitze eines V-förmigen Cantilevers dar. Bild 4 zeigt den Cantilever als Ganzes. Der Spitzenradius kann daraus auf unter 50 nm abgeschätzt werden, was in Übereinstimmung mit den Spezifikationen steht. Die Seitenflächen der Spitze bestehen aus (111)-Flächen. Eine äquivalente Spitze ist in Bild 2 abgebildet. Sie zeigt eine deutlich abgeplattete Spitze, die durch Scannen im UHV an Silizium entstanden ist. Die ebene Fläche ist nahezu trapezförmig und kann z.B. durch ein Rastern über Pinning-Centren, wie sie in Abb. 4.8 auf Seite 51 gezeigt werden, abgebildet werden. In Bild 3 sieht man schließlich eine abgenutzte Si-Spitze mit (111)-Seitenflächen, die eine dreieckige ebene Fläche mit Abmessungen ebenfalls im 100 nm Bereich ausweist. Der dazugehörige Cantilever ist in Bild 6 zu sehen.

In Bild 5 ist ein Si_3N_4 -Cantilever abgebildet, der einen Haar-Riß durch einen der beiden Stege zeigt. Solch ein Riß wirkt sich natürlich negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Cantilevers aus: Er bricht die Symmetrie und koppelt Torsion und normale Verbiegung. Damit können dann keine relevanten Messungen durchgeführt werden. In dem Satz von 16 Cantilevern, die mit REM untersucht worden sind, war dieser der einzige, der einen Haar-Riß aufwies. Bei einem anderen war ein Steg weggebrochen. Dies läßt sich allerdings auch mit einem Lichtmikroskop feststellen und solche Cantilever wurden nicht für Messungen verwendet. Inwieweit die Fehlerhaftigkeit durch Risse und Brüche der Stege relevant ist, läßt sich aus der kleinen Anzahl der untersuchten Cantilever nicht abschätzen.

3.3 Die Eichung

Da die Piezokeramiken nicht den einfachen linearen Beziehungen zwischen Spannung und Auslenkung folgen, ist eine Eichung des lateralen und vertikalen Auslenkungsverhaltens unabdingbar. Die Eichungen, und die Effekte, die dabei auftreten, werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

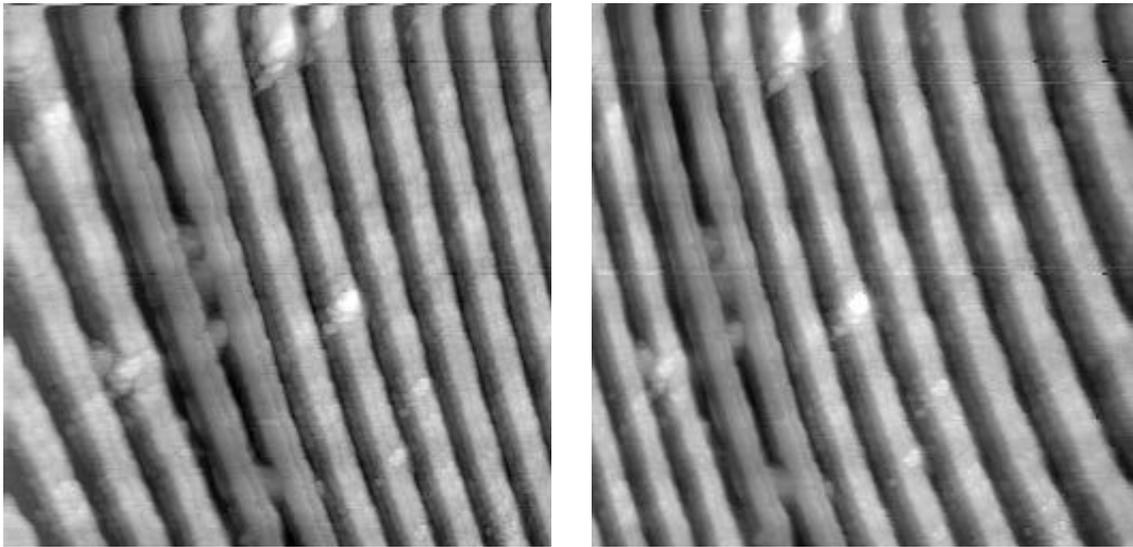


Abbildung 3.8: Topographiebild eines optischen Gitters mit 1800 Strichen pro mm. Im linken Bild ist die Höheninformation des Hinweges (Auslenkung des Piezos von links nach rechts), im rechten Bild die des Rückweges dargestellt. Deutlich ist die Abweichung von der periodischen Struktur des Gitters sowohl entlang der schnellen (horizontal), als auch entlang der langsamen (vertikal) Scanrichtung zu erkennen.

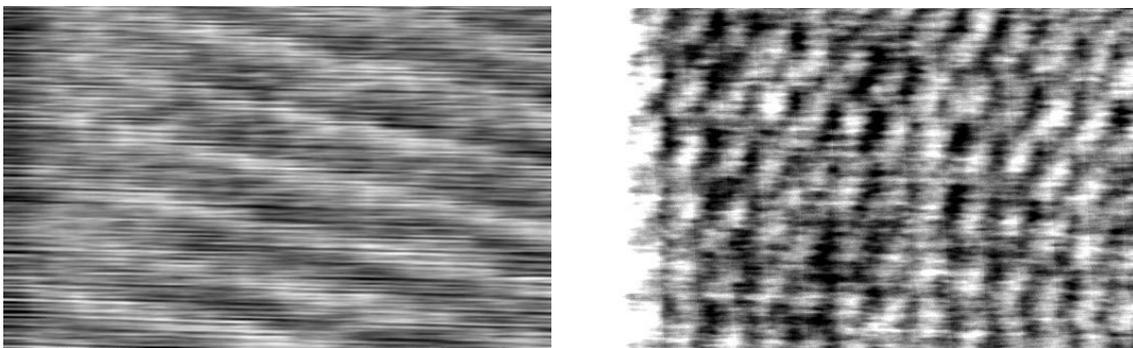


Abbildung 3.9: Aufnahmen einer Glimmeroberfläche. Links sieht man die Topographieinformation, rechts das Lateralkraftsignal (jeweils für den Hinweg).

3.3.1 Lateral

Die Eichung wurde für zwei verschiedene Bereiche vorgenommen: für Bereiche auf Mikrometerskala und auf einer Skala im Nanometerbereich. Diese doppelte Eichung ist aufgrund der starken Nichtlinearitäten der Piezoauslenkungen erforderlich gewesen.

Auf der Mikrometerskala erfolgte die Eichung mittels eines optischen Gitters mit 1800 Strichen pro mm, was einer Periodizität von 555 nm entspricht. Topographiescans davon sind in Abb. 3.8 als Grauwertbilder dargestellt. Vergleicht man Hin- und Rückweg, so stellt sich heraus, daß beide Wege nicht übereinstimmen. Es zeigt sich eine Hysterese in der Auslenkung über der Ansteuerspannung (Diskussion erfolgt weiter unten). Ebenso

verhält sich die Auslenkung in die langsame Scanrichtung nicht linear, wie durch ein simples Drehen des optischen Gitters um 90° festgestellt wurde.

Setzt man aber trotzdem die Gleichung (2.10) an, so ergeben sich Wandlungsfaktoren w_i zwischen angelegter Spannung und Auslenkung von

$$w_x = w_y = 254 \text{ \AA/V} \pm 10\% \quad (3.1)$$

für die schnelle x - und die langsame y -Scanrichtung.

Betrachtet man nun die Abbildungseigenschaften auf der Nanometerskala, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Hier wurde dazu Glimmer untersucht. Glimmer (Muskovit) ist ein Schichtsilikat mit einem Ebenenabstand von 1 nm. Er hat die chemische Summenformel $KAl_2[(OH, F)_2 \setminus AlSi_3O_{10}]$. Die Oberfläche von Glimmer besitzt hexagonale Struktur und besteht im wesentlichen aus SiO_4 -Tetraedern. Sechs Stück bilden jeweils einen Ring. Die Gitterkonstante der Oberflächenstruktur beträgt 5.2 \AA , bei einem Reihenabstand von 6.0 \AA . Mit diesem Wissen wurde aus dem Topographie- und Lateralkraftsignal in Abb. 3.9 auf der vorherigen Seite ebenfalls eine Bestimmung der Wandlungskonstanten vorgenommen. Es ergeben sich folgende Werte:

$$w_x = w_y = 190 \text{ \AA/V} \pm 10\% \quad (3.2)$$

Damit besteht eine deutliche Abweichung zu den auf der Mikrometerskala bestimmten Werten. Diese Abweichung läßt sich aber durch die Nichtlinearitäten der Piezos erklären (größere Auslenkungen geschehen nicht mehr mit $\Delta x \propto d_{31}\Delta U$ sondern etwa mit $\Delta x \propto 2d_{31}\Delta U$; siehe [sie]).

Vergleicht man diese Werte mit den theoretisch berechneten, so liegen sie bis auf 5% bei denen der Mikrometerskala. Erfahrungen haben gezeigt, daß die experimentell bestimmten Werte meist zwischen 60% und 80% der theoretischen liegen. Damit wird hier eine ziemlich gute Übereinstimmung erreicht, selbst bei den Werten auf der Nanometerskala.

Da die Messungen im Rahmen dieser Arbeit auf einer Mikrometerskala stattfanden, wurde für die laterale Eichung der nachfolgenden Scans die Eichung aufgrund des optischen Gitters benutzt.

3.3.2 Vertikal

Die experimentelle Bestimmung des vertikalen Wandlungsfaktors kann nur an Proben mit definierten Höhenstrukturen geschehen. Es wurde zuerst versucht, über den Schichtabstand von einem Nanometer beim Glimmer eine solche Eichung vorzunehmen. Leider waren die Proben dafür zu gut (über mehrere μm^2 konnte keine Stufe gefunden werden), oder aber die Stufen traten gleich so gehäuft auf, daß eine sichere Eichung nicht möglich war. Deshalb wurde auf einen epitaktisch gewachsenen CaF_2 -Film ausgewichen. Dort konnte, wie in Abb. 3.10 auf der nächsten Seite gezeigt, eine Einfachstufe (3.15 \AA hoch)

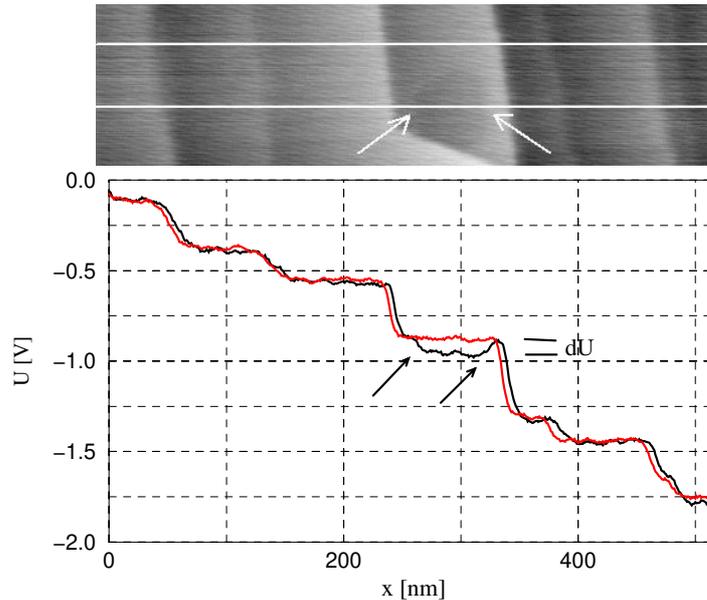


Abbildung 3.10: Vertikale Eichung der Piezoröhrchen durch Ausmessen von Stufenhöhen. Die Grafik zeigt die Regelungs­spannung U in Abhängigkeit von der lateralen Position x . Die Position der beiden gezeigten Querschnitte ist in der oberen Abbildung eingezeichnet. Die Pfeile kennzeichnen jeweils die Einfachstufen. dU bezeichnet die Differenz der Regelungs­spannung zwischen den beiden Terrassen.

gefunden werden. Es ergab sich für den Wandlungsfaktor ein Wert von

$$w_z = 45 \text{ \AA/V} \pm 20\%. \quad (3.3)$$

Dieser Wert konnte später an weiteren Proben (z.B. Si-Proben bekannter Fehlneigung) verifiziert werden.

3.3.3 Die Nichtlinearitäten

Wie die beiden Bilder der Topographie des optischen Gitters gezeigt haben, treten deutliche nichtlineare Effekte im Auslenkungsverhalten der Piezos auf. An dieser Stelle folgt nun eine genauere Untersuchung. Dazu werden der Hin- und Rückweg innerhalb einer Scanzeile betrachtet. Die Höheninformationen daraus sind in Abb. 3.11 auf der nächsten Seite und in Abb. 3.12 auf der nächsten Seite exemplarisch für jeweils eine Zeile dargestellt. Obwohl sich die Scanlänge unterscheiden, waren die Meßzeiten vergleichbar.

Um die Hysterese zu quantifizieren, wurden die maximalen Unterschiede in horizontaler und vertikaler Richtung bestimmt. Die Bestimmung dieser Unterschiede wurde anhand der relativen Positionen von markanten Strukturen auf dem Hinweg, und den korrespondierenden Positionen auf dem Rückweg vorgenommen. Bezogen auf die Gesamtauslenkung ist damit ein Maß für die Größe der Hysterese gegeben.

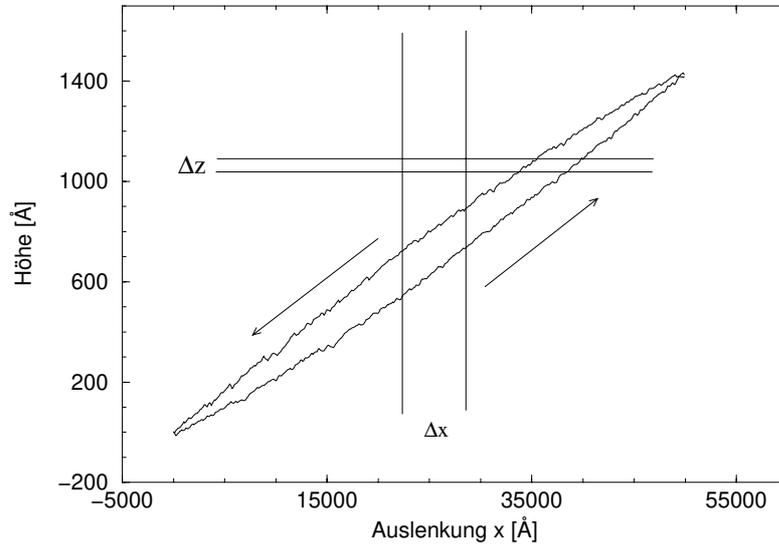


Abbildung 3.11: In der Abbildung ist die Höheninformation über dem Hin- und Rückweg einer Scanzeile dargestellt. Es ist deutlich eine Hysterese zu erkennen. Die Werte Δx und Δz stellen die maximalen Abweichungen zwischen den beiden Wegen dar. Die Pfeile geben die Scanrichtung wieder.

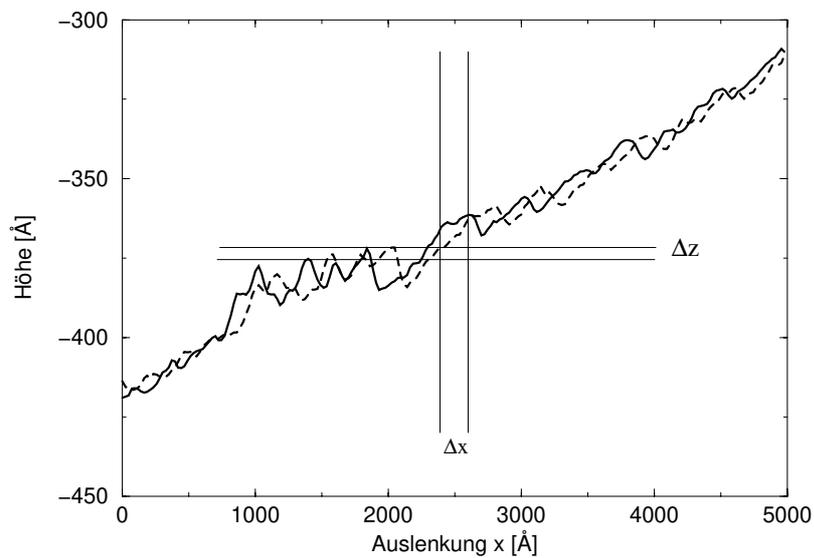


Abbildung 3.12: Analoge Abbildung zu Abb. 3.11, allerdings mit einer 10fach geringeren Auslenkung lateral.

Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen ist deutlich zu erkennen, daß die Größe der Hysterese mit der Scanlänge zunimmt. Die Werte der Hysterese betragen:

Scanlänge	0.5 μm	5.0 μm
Horizontal	5.0% \pm 0.5%	12.0% \pm 1.0%
Vertikal	3.8% \pm 0.5%	4.2% \pm 0.5%

Daraus kann man entnehmen, daß die Hysterese für die vertikale Auslenkung im wesentlichen durch die Hysterese des Piezomaterials an sich und den Creep zustande kommt (beide skalieren mit der maximalen Auslenkung). Aus den konstanten Werten kann also gefolgert werden, daß bei den hier gezeigten Auslenkungen keine intrinsischen Nichtlinearitäten des Piezo-Materials auftreten.

Anders ist es bei der lateralen Hysterese. Die Größe der Hysterese bleibt nicht länger konstant, sondern nimmt mit zunehmender Auslenkung ebenfalls zu. Dieses Ergebnis kann auf den Übergang im Auslenkungsverhalten von dem zu d_{31} proportionalen Bereich in den zu $2d_{31}$ proportionalen Bereich interpretiert werden (siehe auch Abschnitt 2.4.4).

Das Vorhandensein von Hysterese und Creep bei der vertikalen Auslenkung kann auch durch Kraft-Distanz-Kurven, wie sie in Abb. 3.13 auf der nächsten Seite gezeigt werden, bestätigt werden. Diese Kurven wurden im UHV an einer mit CaF_2 bedeckten Siliziumprobe durchgeführt. Der Cantilever bestand aus Silizium und die Zeit für einen Umlauf wurde von 4 Sekunden auf etwa 0.5 Sekunden variiert. Die Größe der Hysterese beträgt in allen Kurven etwa 8%. Da also keine zeitliche Abhängigkeit besteht, kann man vermuten, daß der Einfluß von Creep hier gegenüber der Hysterese vernachlässigbar ist. Weil die maximale Kraft mit etwa 0.2 μN sehr hoch war, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Differenz zwischen der Auslenkung des Cantilevers auf Hin- und Rückweg auch durch das elastische Verhalten von Probe oder Spitze beeinflusst wurde. Um eine genauere Aussage darüber zu erhalten, liegen jedoch nicht genügend Daten vor.

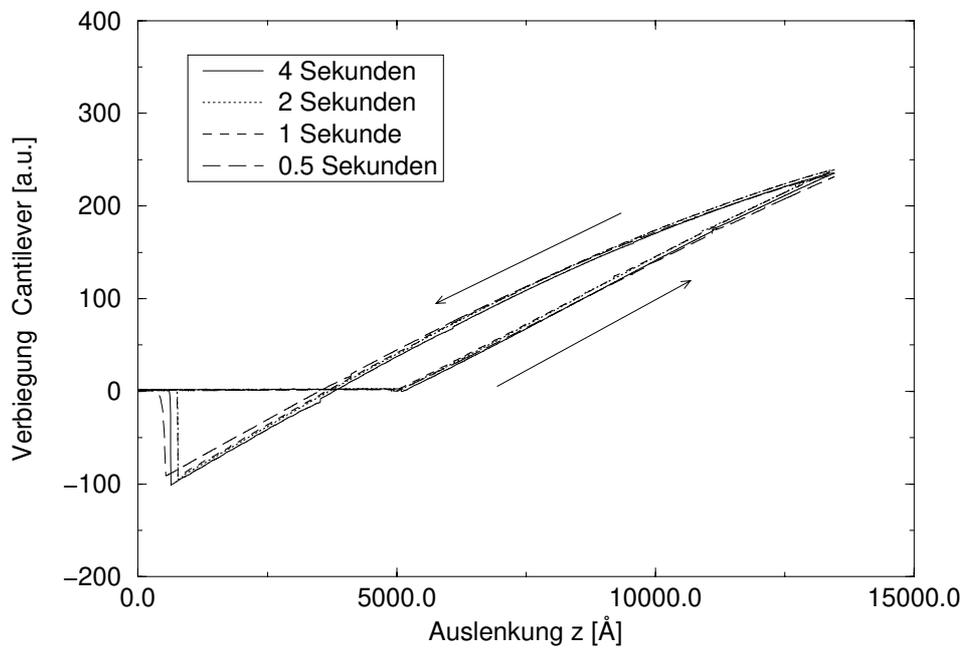


Abbildung 3.13: Experimentell ermittelte Kraft-Distanz-Kurven. Die Auslenkung des Cantilevers ist proportional zu der Normalkraft, die auf die Spitze wirkt.

Kapitel 4

Experiment

4.1 Die Vakuum-Apparatur

Um wohldefinierte und reproduzierbare Messungen an Oberflächen und Schichten zu gewährleisten, ist es notwendig unter **Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen** (UHV) zu arbeiten. Dadurch kann der Einfluß von chemischen Verunreinigungen sowohl bei der Herstellung als auch später bei der Untersuchung der Schichten auf ein Minimum beschränkt werden.

Hier fanden die Experimente in einer aus Edelstahl angefertigten UHV-Apparatur statt, die in zwei Kammern unterteilt wurde (Abb. 4.1 auf der nächsten Seite):

Die Haupt-Kammer

Sie dient im wesentlichen der Präparation der Ausgangsflächen und dem anschließenden Wachstum der CaF_2 -Schichten. Es besteht weiterhin die Möglichkeit der Analyse mittels eines SPA-LEED's und eines Quadrupolmassenspektrometers. Zudem steht eine Schleuse zu Verfügung, die dem schnellen Wechsel von Proben dient.

Die AFM-Kammer

In ihr finden die Untersuchungen mittels des UHV-Rasterkraftmikroskopes statt.

Die beiden Kammern sind durch ein Balgventil voneinander getrennt und können separat betrieben werden. Um UHV-Bedingungen zu erreichen, ist ein mehrtägiges Ausheizen der Apparatur nötig. Die maximale Temperatur beträgt dabei 200°C für die Hauptkammer und nur 150°C für die AFM-Kammer, da sich in ihr Teile mit höherem Dampfdruck (Viton, Cladding der Faser) befinden. Ein Stahlrahmen, dessen Rohre zur Schwingungsisolierung mit Sand gefüllt sind, nimmt die Apparatur auf. Der Rahmen selbst ruht auf vier pneumatisch betriebenen Schwingungsisolationsfüßen. Um weitere Schwingungsübertragungen auf die Apparatur möglichst gering zu halten, wurden starre Verbindungen für elektrische Zuleitungen und Anschlüsse von Kühlwasser bzw. Vorpumpen vermieden.

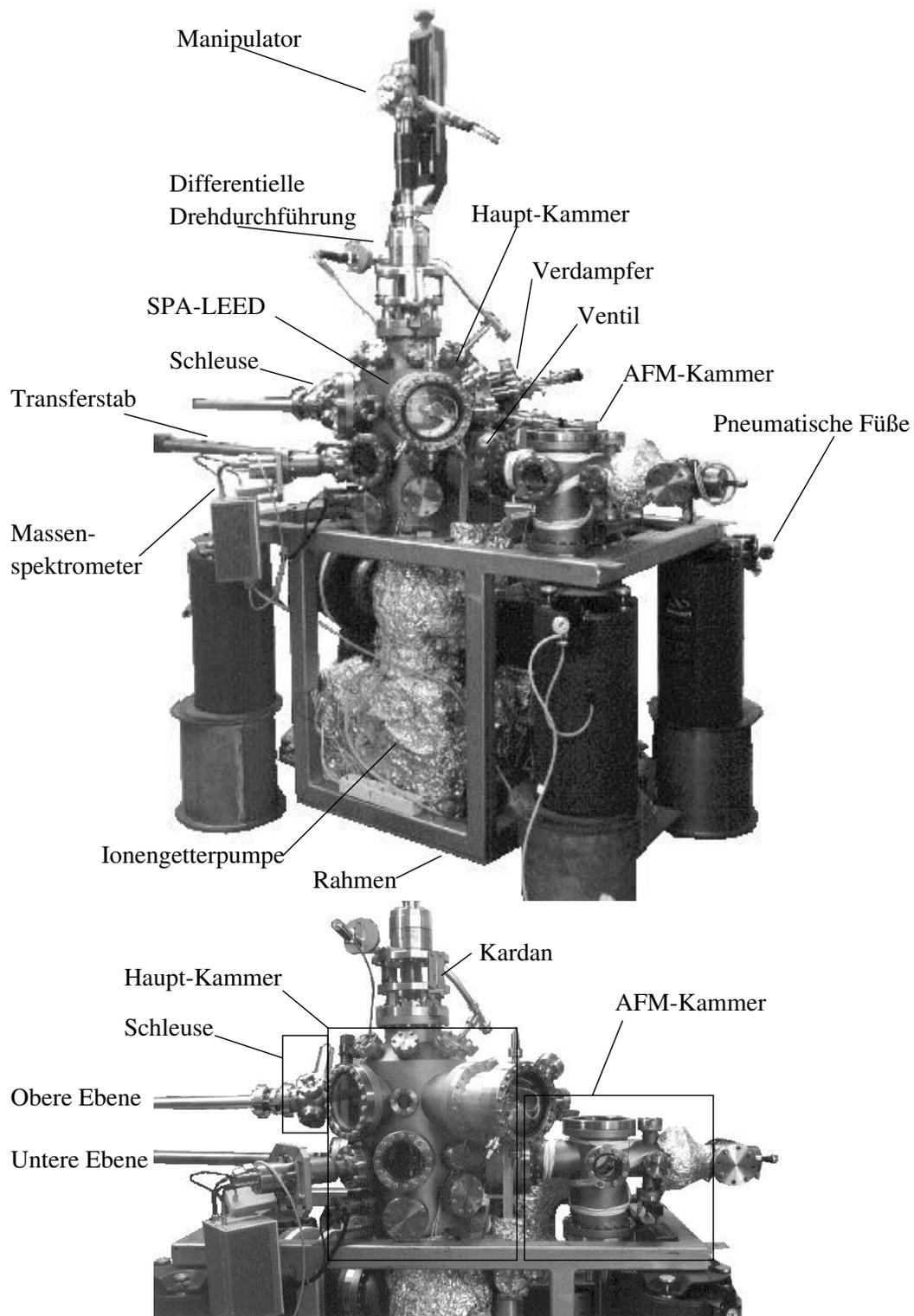


Abbildung 4.1: Darstellung der Apparatur.

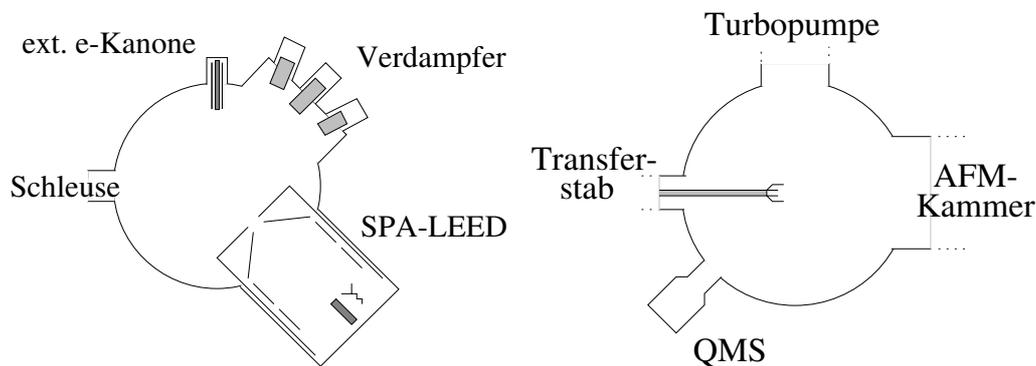


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Haupt-Kammer. Links wird die obere Ebene und rechts die untere gezeigt.

4.1.1 Die Haupt-Kammer

Die Haupt-Kammer ist ein zylinderförmiger Rezipient mit etwa 300 mm Durchmesser. Sie wird über eine Ionengetterpumpe (270 l/s), eine Titansublimatorpumpe (10000 l/s bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff) und eine magnetgelagerte Wide Range Turbomolekularpumpe (Balzers TPU180HM, 180 l/s) evakuiert. Die Turbomolekularpumpe kann mittels eines Ventils von der Kammer getrennt werden und wird nach Erreichen eines Enddruckes von 10^{-8} Pa nicht weiter betrieben. Sie wurde in das System integriert, um zukünftige Experimente an wasserstoffpassivierten Siliziumsubstraten durchführen zu können

Wie in Abb. 4.2 dargestellt, ist die Kammer in zwei Ebenen aufgeteilt: In der oberen Ebene befinden sich das SPA-LEED System (Omicron) mit externer Elektronenkanone, die Verdampfer (siehe Abschnitt (4.2)) und die Schleuse. Ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMS 421), eine Druckmessröhre und ein Transferstab mit 1000 mm Hub befinden sich in der unteren Ebene. Mit dem Transferstab können Proben in die AFM-Kammer transportiert, und auf dem AFM abgelegt werden. Dazu besitzt der Transferstab weitere Freiheitsgrade, die durch ein zusätzliches Kardangelenke realisiert werden. Der Stab wird weiterhin benötigt, um — mit einem geeigneten Werkzeug anstatt einer Probe — einen Cantileverwechsel vorzunehmen.

Ein Manipulator erlaubt die exakte Positionierung der Proben innerhalb der Haupt-Kammer. Er ist vertikal ausgerichtet und besitzt einen Hub von 300 mm. Mittels eines Kardangelenkes kann er um bis zu 12° aus der Vertikalen verkippt werden und über eine zweistufige, differentiell gepumpte Drehdurchführung wird die freie Rotation verwirklicht. Der Kopf des Manipulators lässt sich durch einen Flip neigen. Er kann hinter zwei Molybdenklemmen ein Probenschiffchen aufnehmen. Die Klemmen dienen gleichzeitig zur Kontaktierung der Probe und werden zum Heizen der Probe über direktem Stromdurchgang genutzt. Auf der Rückseite des Manipulatorkopfes sind zusätzliche Kontakte vorhanden, die für einen weiteren Quarz verwendet werden (siehe Abschnitt (4.2)). Genauere Angaben zur Konstruktion des Manipulators können aus der Diplomarbeit von

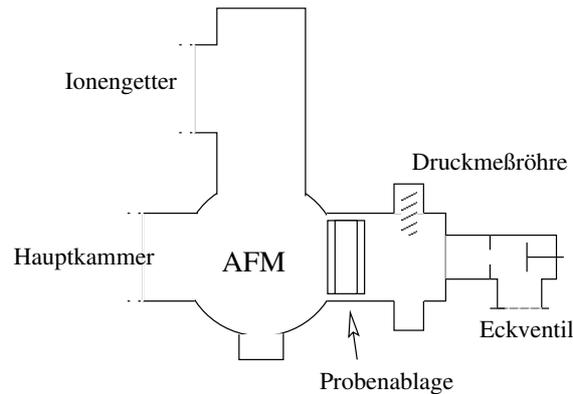


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der AFM-Kammer.

H. SEEGER [See95] entnommen werden.

In der oberen Ebene kann mittels eines Schleusenstabes eine Probe in die Schleuse gebracht werden. Die Schleuse besteht aus einem 6-fach $2\frac{3}{4}$ " Kreuz, das über einen separaten Pumpstand gepumpt wird. Damit ist ein Wechsel einer Probe von UHV zu Normaldruck — oder entgegengesetzt — innerhalb einer Stunde durchführbar. Der Druck in der Haupt-Kammer steigt, während die Verbindung zur Schleuse besteht, auf bis zu 10^{-5} Pa an, verringert sich aber anschließend innerhalb weniger Minuten wieder auf 10^{-7} Pa.

4.1.2 Die AFM-Kammer

Diese Kammer (Abb. 4.3) besteht aus einem 6-fach Kreuz, in welches das Rasterkraftmikroskop gesetzt wurde. In das Kreuz ist eine Probengarage integriert, die bis zu drei Proben und das Werkzeug für den Cantilever-Wechsel aufnehmen kann. Außerdem befindet sich daran auch eine Plattform mit 6 Magneten, auf denen die Aufbewahrung von bis zu 5 Cantilever-Trägern für einen Austausch des Cantilevers *in-situ* stattfindet.

An dieses Kreuz sind eine Ionengetterpumpe (210 l/s) und ein Eckventil angeschlossen. Über das Ventil wird die Kammer während des Ausheizens mit einem Pumpstand verbunden. Das Ausheizen der AFM-Kammer kann unabhängig von der Haupt-Kammer geschehen und wurde aufgrund des hohen Verbrauchs an Cantilevern und dem damit verbundenen Austausch nahezu wöchentlich nötig. Um die Wartungsarbeiten an dem AFM und den Austausch der Cantilever-Träger zu erleichtern, wurde eines der beiden Sichtfenster mit Viton gedichtet. Dies führte leider nur zu einem Enddruck von 10^{-7} Pa, der aber für die Messungen ausreichend war.

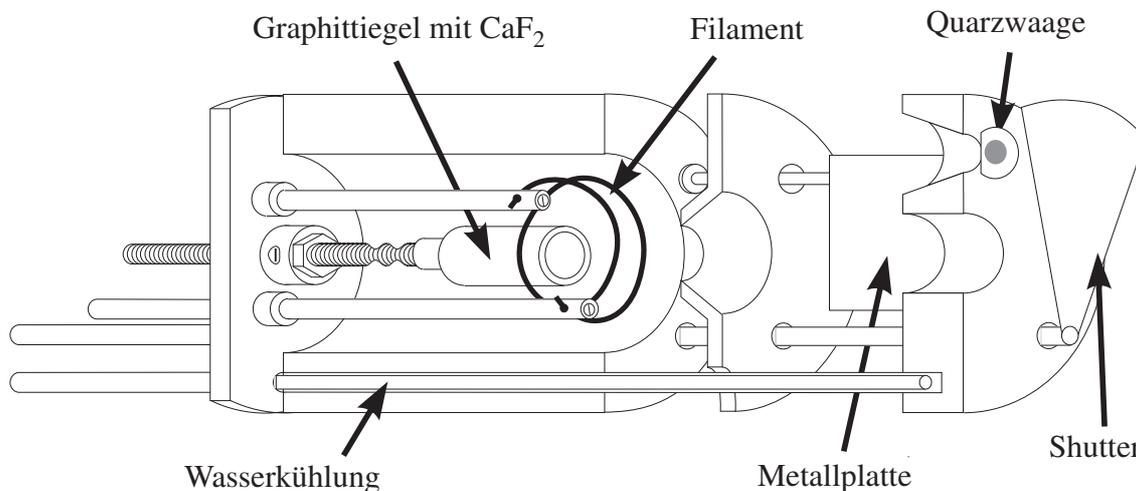


Abbildung 4.4: Gezeigt wird die Modifikation des Standard-MBE-Verdampfers an das Material CaF_2 . So besteht der Tiegel aus pyrolithischem Graphit und es wurde eine Elektronenstoßheizung gewählt (Filament um Tiegel, Tiegel auf positiver Spannung).

4.2 Die Verdampfer

In der Haupt-Kammer befindet sich in der oberen Ebene der Verdampferflansch. Er kann mit maximal 7 Verdampfern, die auf $2\frac{3}{4}$ Basisflanschen aufgebaut sind, bestückt werden. Hier wurden in das System nur 3 Verdampfer integriert: Ein Calcium-Verdampfer, ein CaF_2 -Verdampfer und ein Silizium-Verdampfer, der in den hier beschriebenen Experimenten allerdings nicht benutzt wurde.

Alle Verdampfer basieren auf dem Standard-MBE-Verdampfer des Institutes (siehe dazu z.B. [M95]), der einen gerichteten Molekularstrahl mit einem Öffnungswinkel von ca. 10° erzeugt. Die Verdampfer wurden jeweils an das Verdampfermaterial angepaßt, indem relevante Tiegel und Heizmechanismen gewählt wurden. Die Verdampfer ermöglichen eine Kontrolle der verdampften Menge durch einen Schwingquarz (Verdampferquarz, siehe auch [Mei94]), der mitbedampft wird. Um eine zu starke Erwärmung der Umgebung durch Strahlung zu vermeiden, befinden sich Tiegel und Heizung in einem wassergekühlten Kupferzylinder.

4.2.1 Der Kalzium-Verdampfer

Der Kalzium-Verdampfer besteht aus einem Graphit-Tiegel¹, der in eine Keramik gesetzt wurde. Diese wird durch eine Wolframwendel geheizt, die direkten Kontakt zu der Keramik hat. Das Verdampfermaterial ist hochreines Kalziumpulver. Eine Eichung der auf die Probe aufgebrachten Menge erfolgte mittels eines zweiten Schwingquarzes in Probenposition. Zur Methode der Eichung siehe z.B. [Mei94]. Unter der Annahme eines

¹Der Tiegel wurde mir freundlicherweise von Herrn Zahl aus pyrolithischem Graphit hergestellt.

Kalziumwachstums mit [111]-Orientierung ergibt sich, daß eine Frequenzänderung von 110 Hz des Verdampferquarzes einer Monolage Kalzium auf der Probe entspricht. In hier durchgeführten Experimenten wurde eine Rate von 0.5 ML/min gewählt. Bei Betrieb unter diesen Bedingungen stieg der Druck in der Haupt-Kammer auf bis zu 10^{-6} Pa.

4.2.2 Der Kalziumfluorid-Verdampfer

Eine Schemazeichnung des Verdampfers zeigt Abb. 4.4 auf der vorherigen Seite. Auch in dem Kalziumfluorid-Verdampfer wird ein Tiegel aus pyrolithischem Graphit benutzt, der mit CaF_2 in Pulverform befüllt wird. Der auf eine Spannung von etwa +120 Volt gelegte Tiegel wird mittels eines Wolfram-Filamentes durch Elektronenstoß geheizt.

Bringt man nun das CaF_2 auf eine Temperatur von etwas über 1100°C , so sublimiert es in Form von CaF_2 -Molekülen. Diese Moleküle (Dissoziationsenergie von 8.9 eV [OUBB87]) scheinen an den heißen Tiegelnwänden nicht zu dissoziieren, da ein Anlegen einer Ablenkspannung von etwa 1 kV — um etwaige Ionen aus dem Molekularstrahl zu entfernen — keinen Einfluß auf das Wachstum der Schichten hatte.

Die Eichung der auf die Probe aufgebrachten Menge geschah analog zum Kalziumverdampfer und lieferte eine Frequenzänderung des Verdampferquarzes von 300 Hz für eine Triplelage (TL, zur Definition siehe Abschnitt (5.2)) Kalziumdifluorid in [111]-Orientierung.

Bei Wahl einer Tiegelspannung von $\approx +120$ V und eines Filamentstromes von ≈ 5.0 A (Emissionsstrom zum Tiegel von 50 mA) läßt sich eine Rate von 0.4 TL/min einstellen. Der Druck in der Haupt-Kammer beträgt dann $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Durch eine Änderung der Betriebsparameter lassen sich Raten im Bereich von 0.01 TL/min bis 10 TL/min verwirklichen.²

Die eben beschriebene Version des Verdampfers war die endgültige. Zuvor wurden verschiedene Tiegel benutzt. Der erste Tiegel bestand ebenfalls aus Graphit, allerdings aus normalem und nicht aus pyrolytischem. Es zeigte sich, daß das CaF_2 im ersten Tiegel im Laufe der Zeit einen kleinen Klumpen mit einer dunkelgrauen Oberfläche bildet. Da mit diesem Verdampfer keine reproduzierbaren Schichten erstellt werden konnten, wurde der Tiegel — um eine mögliche Kontamination des Molekularstrahles durch Kohlenstoffe auszuschließen — gegen einen Tiegel aus Molybdän getauscht [See95]. Mit diesem ließen sich allerdings nur geringere Raten von maximal 0.1 TL/min erzielen. Als dann pyrolytisches Graphit zur Verfügung stand, wurde dieses für einen weiteren Tiegel benutzt. Im Gegensatz zum ersten Graphittiegel bildet hier das CaF_2 keinen Klumpen, sondern liegt weiterhin in Pulverform vor und es lassen sich wesentlich höheren Raten als mit dem Molybdäntiegel erzielen.

²Allerdings steigt bei 10 TL/min der Druck dann auf etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Pa an!

4.3 Die Temperaturmessung

Als eine wesentliche Grundlage für die Interpretation und Auswertung der gemessenen Daten ist eine genaue Messung der Proben­temperatur unumgänglich. Hier wurde die Proben­temperatur mit einem optischen Pyrometer bestimmt.

Als ein Referenzpunkt wurde die in der Literatur [IDI91, TB85] gut dokumentierte Temperatur des Phasenüberganges der 1×1 -Rekonstruktion zur 7×7 -Rekonstruktion der Si(111)- Oberfläche von $T = 830^\circ\text{C}$ herangezogen. Eine weitere Referenz stellte der Schmelzpunkt von Silizium mit 1403°C dar. Der Schmelzpunkt stimmt bis auf $\pm 20^\circ\text{C}$ mit den Literaturwerten überein, dagegen ist die gemessene Temperatur des Phasenüberganges um 60°C zu niedrig. Damit wurde eine Korrektur der gemessenen Temperaturwerte notwendig.

Weiterhin fand eine Überprüfung des optischen Pyrometers mit dem Infrarot-Pyrometer des Institutes und mit einem Infrarot-Pyrometer statt, das mir freundlicherweise von Herrn Dr. habil. J. Falta vom DESY Hamburg zur Verfügung gestellt wurde. Das Gerät vom DESY wurde mit einer Emissivität von 0.7 betrieben, das hannoversche mit einer Auswahl von möglichen Einstellungen, von denen zwei in Abb. 4.5 auf der nächsten Seite zu sehen sind. Während die Meßwerte des optischen Pyrometers mit denen des DESY-Pyrometers innerhalb der Fehlertoleranzen von etwa $\pm 25^\circ\text{C}$ übereinstimmen, zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zu den Werten des hannoverschen Infrarot-Pyrometers. Diese ist vermutlich auf einen Defekt des hannoverschen Gerätes zurückzuführen, da die Temperaturwerte, die bei der höchsten Emissivität angezeigt wurden, immer noch deutlich zu hoch lagen — vor allem im Vergleich zum Pyrometer des DESY bei Temperaturen unterhalb von 600°C . Eine massive Beeinträchtigung der Messungen durch das UHV-Fenster (Streuung an diesem) ist auszuschließen, da der zu erwartende Effekt in die entgegengesetzte Richtung ginge, nämlich zu einer scheinbar niedrigeren gemessenen Temperatur.

Das in Abb. 4.5 auf der nächsten Seite dargestellte Temperaturverhalten einer Probe in Abhängigkeit von der eingebrachten Leistung P zeigt bei Temperaturen von über 900°C eine Abhängigkeit von $T \propto P^{1/4}$, also das Verhalten eines typischen schwarzen Körpers (Meßpunkte des optischen Pyrometers). Unterhalb von 700°C ist für die Werte des Infrarot-Pyrometers des DESY eine $T \propto P^{1/2}$ -Abhängigkeit zu erkennen. Auf dieser Basis wurden Temperaturen unter 700°C durch Extrapolation einer mit dem optischen Pyrometer im Temperaturbereich von 700°C bis 900°C aufgenommenen Kurve ermittelt.

Damit ergibt sich für die Bestimmung der Proben­temperatur:

Temperatur opt. Pyrometer	Größe und Grund der Korrektur	Fehler
$T > 900^\circ\text{C}$	keine, da $T \propto P^{1/4}$	$\pm 20^\circ\text{C}$
$700^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$	$+7\% \cdot \frac{900^\circ\text{C} - T}{200^\circ\text{C}}$, Referenz Phasenübergang	$\pm 30^\circ\text{C}$
$T < 700^\circ\text{C}$	Extrapolation Temperaturbereich $700\text{--}900^\circ\text{C}$, Messung Infrarot-Pyrometer Hamburg	$\pm 40^\circ\text{C}$

Alle im folgenden angeführten Temperaturen sind korrigierte Werte, die daher mit den

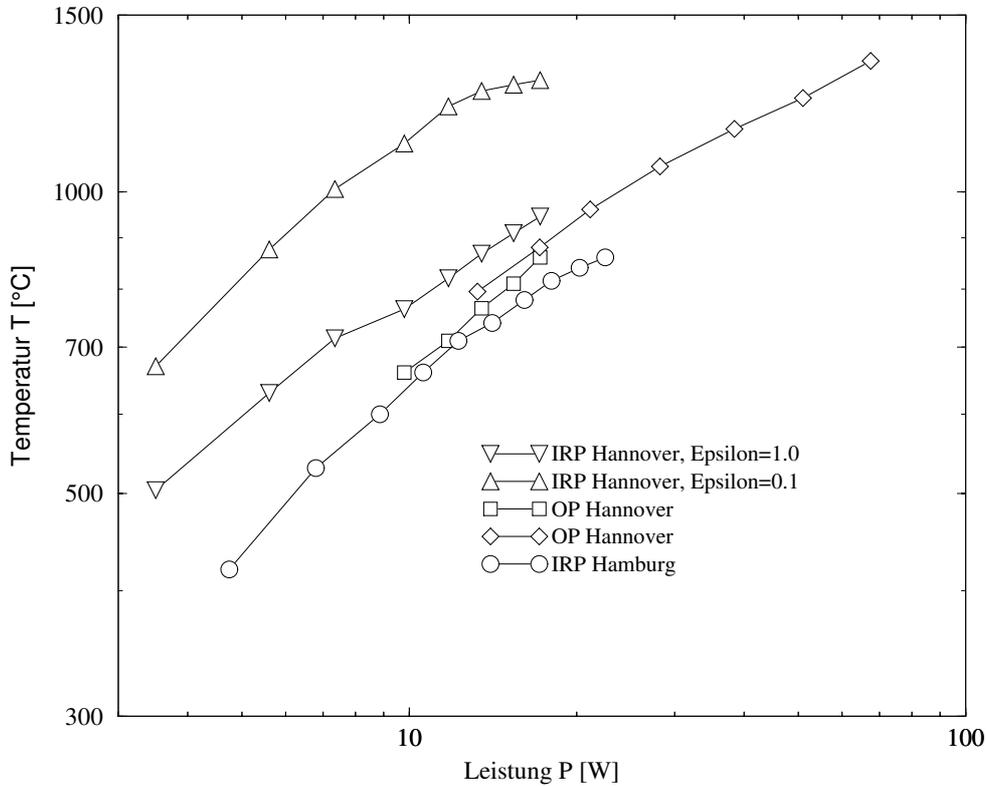


Abbildung 4.5: Vergleich der Pyrometer. Dargestellt wird die gemessene Temperatur T über der Leistung P , die zum Heizen der Probe nötig war. Die Bestimmung der Temperatur erfolgte mittels eines optischen Pyrometers (OP), eines Infrarot-Pyrometers aus Hannover (IRP Hannover) und eines Infrarot-Pyrometers aus Hamburg (IRP Hamburg). Die zu hohen Werte des IRP Hannover deuten auf eine Fehlfunktion hin. Im oberen Temperaturverlauf des OP tritt eine $T \propto P^{1/4}$ -Abhängigkeit auf, im unteren Temperaturverlauf des IRP Hamburg eine $T \propto P^{1/2}$ -Abhängigkeit.

entsprechenden Fehlern behaftet sind.

4.4 Die Probenpräparation

Als Substrat für die Herstellung der CaF_2 -Schichten wurden Si(111)-Proben aus einem kommerziell hergestellten Wafer verwendet. Solche Proben weisen ohne eine weitere Behandlung eine Oberfläche auf, die aus einer z.T. verunreinigten³ Oxidschicht besteht. Um

³Dies können einfache Staubpartikel aus der umgebenden Luft sein, aber auch sehr feine Siliziumsplitter, die beim Schneiden der Proben entstehen, bzw. Verunreinigungen, die sich produktionsbedingt innerhalb der Oxidschicht befinden.

eine reine Siliziumoberfläche zu erzeugen, gibt es wohl so viele verschiedene Prozeduren wie Arbeitsgruppen, die sich mit Silizium beschäftigen. Es haben sich allerdings einige Verfahren als Kern der verschiedenen Prozeduren etabliert.

So gibt es naßchemische Verfahren, die erst die Oxidschicht inklusive Verunreinigungen durch Ätzen abtragen, dann aber wieder eine dünne — mit weniger Verunreinigungen — versehene Oxidschicht aufbauen. Diese beiden Schritte werden zyklisch einige Male wiederholt. Der dünne Oxidfilm, der zuletzt auf der Probe bestehen bleibt, wird schließlich im UHV bei einer Probentemperatur von 800 – 900°C entfernt. Die bekannteste dieser Methoden ist wohl die nach Shiraki [IS86]. Sie kommt vor allem zur Anwendung, wenn ganze Wafer bei geringen Temperaturen präpariert werden müssen.

Eine andere Methode ätzt den Oxidfilm mit Hilfe von Flußsäure weg und passiviert dabei gleichzeitig die Dangling Bonds der Silizium-Oberfläche mit Wasserstoff [BCD⁺92, DCH90]. Werden so passivierte Proben ins Vakuum gebracht, kann bei Temperaturen um 600°C der Wasserstoff desorbiert werden. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß die passivierten Proben in weniger als einer Stunde nach der Passivierung ins Vakuum gelangen müssen.

Das wohl am weitesten verbreitete Verfahren besteht im Entfernen des Oxides durch sogenanntes thermisches Ätzen. Dazu wird die Probe im UHV kurzzeitig auf Temperaturen um 1300°C gebracht. Bei der Desorption des Oxidfilmes werden dann auch etwaige Verunreinigungen mit von der Probe abgetragen [SMWL89].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kombinationen aus den naßchemischen Verfahren und dem thermischen Ätzen zur Präparation der reinen Si(111)-Oberfläche versucht. Allerdings führte letztendlich nur das thermische Ätzen zum Erfolg, da aufgrund der Probengröße die rein naßchemischen Verfahren nicht optimal griffen.⁴

4.4.1 Die Probengeometrie

Ausgehend von dem Ziel einer auf Mikrometerskala wohldefinierten Ausgangsfläche, die einfach zu präparieren ist, wurden folgende äußere Vorgaben für die Proben gewählt:

Die Abmessungen der Proben betragen 9 mm in Längs- und 6 mm in Querrichtung. Sie ergeben sich aus der Größe der Probenschiffchen und der Art der Probenheizung (siehe auch (3.1.5)). Die Breite der Proben wurde einer Variation von 2 mm bis 10 mm unterzogen. Dabei zeigte sich, daß es bei zu geringer Breite aufgrund der Asymmetrie der Probenhalterung zu einem Temperaturgradienten zwischen den Halterungen kam und bei zu großer Breite die Probe nicht mehr homogen über die gesamte Breite geheizt wurde.

Aus einem kommerziell hergestellten, 0.55 mm starken, Silizium(111)-Wafer (n-type,

⁴In einem der Schritte werden die Proben mit demineralisiertem Wasser gespült. Bleiben dabei kleine Tropfen zurück, so sammeln sich dort Verunreinigungen an. Bei ganzen Wafern ist ein sogenanntes Spin Dry-Verfahren möglich, d.h. der Wasserfilm wird durch eine schnelle Rotation der Wafer abgenommen.

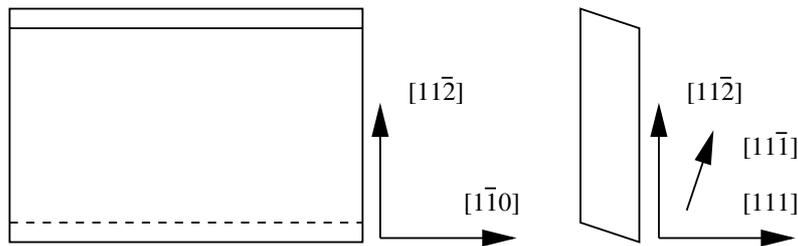


Abbildung 4.6: Die Orientierung der Flächen einer Probe als Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts).

B-doped, $5 \Omega cm$) wurden Stücke der oben genannten Abmessungen mittels eines Diamantschneiders gebrochen. Die Orientierung der Kanten wurde so vorgenommen, daß die Längsrichtung der Probe mit der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Kristalls übereinstimmte. Die Bruchflächen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung weisen ebenfalls die energetisch günstige $[111]$ -Orientierung auf (Bruch von nur einer Bindung pro Oberflächenatom). Mit ihrer Hilfe konnte auch im Nachhinein eine einfache kristallographische Ausrichtung der Proben im Probenschiffchen erreicht werden.

So ergab sich eine Probe mit wohlorientierten Flächen, wie sie in Abb. 4.6 zu finden ist.

Der Wafer weist eine Fehlneigung von etwa einem Grad in $[11\bar{2}]$ -Richtung auf. Die Proben sind hier so in die Probenschiffchen eingebaut, daß der Fluß des Heizstromes parallel zu den Stufenkanten verläuft. Es kann sich so ein regelmäßiger Stufenzug ausbilden und nicht – wie bei Stromfluß senkrecht zu den Stufenkanten – eine Oberfläche, die durch den Wechsel von großen Terrassen mit Anhäufungen von eng benachbarten Stufen charakterisiert wird [SKHK91, LAKS90, LKA94].

Ziel der Präparation ist hier, eine regelmäßige Stufenfolge zu realisieren und dies in einem Bereich über mehrere Mikrometer. Zur Begründung dieser Notwendigkeit siehe Abschnitt (5.2).

4.4.2 Die Behandlung *ex-situ*

Um ein definiertes Oxid auf der Probe zu erhalten, wurden verschiedene, z.T. alternative Schritte mit den Proben vor dem Einbringen in das UHV durchgeführt.

1. Entfernen von Verunreinigungen (Staubpartikel, Fette, Si-Splitter) durch Abziehen der Proben mit einem in Ethanol getränkten fusselfreien Tuch (Kim-Wipe).
2. Die Oberfläche wird mit einem Kollodium-Film⁵ überzogen und durch Entfernen des Filmes werden Verunreinigungen mit abgezogen. Anschließend erfolgt ein 10 Sekunden dauernder Ätzschritt in Flußsäure (23%), ein Abspülen mit

⁵Kollodium besitzt die Strukturformel $[C_6H_8(NO_2)_2O_5]_n$ [hun]. Es wird in Ether gelöst und bildet, nachdem der Ether Verdampft ist, einen festen aber flexiblen Film aus.

demineralisiertem Wasser und der Aufbau einer etwa 20 Å dicken Oxidschicht in einer Ozon-Atmosphäre.

3. Analog zu 2, aber statt des Kollodium-Films findet ein Reinigen der Oberfläche wie unter 1 beschrieben statt.

Danach erfolgt jeweils der Einbau der Proben in die Probenschiffchen und der Transfer der Schiffchen in das UHV. Wie sich nach der *in-situ* Behandlung herausstellte, ergeben sich keine Unterschiede in der Qualität der gesäuberten Oberfläche in Abhängigkeit des verwendeten *ex-situ* Verfahrens. Nur Proben mit einem thermischen Oxid mußten mit einem naßchemischen Ätzschritt behandelt werden, um die Oxidschicht abzutragen. Dies war durch thermisches Ätzen im UHV allein nicht möglich [See95].

4.4.3 Die Behandlung *in-situ*

Im UHV wurden alle Proben vor einer Weiterbehandlung erst einmal bei einer Temperatur von etwa 650°C für mindestens 12 Stunden — einige bis maximal 4 Tage — gehalten. Danach folgten verschiedene Versuche, um einen gleichmäßigen Stufenzug auf der Oberfläche zu erzeugen.

Die erste Methode bestand darin, die Probe zuerst auf eine Temperatur von 800°C zu setzen und zu warten, bis der Druck wieder unter 10^{-7} Pa fiel (nach etwa 30 Minuten). Dann wurde die Probe solange auf eine Temperatur von 900°C gesetzt, bis der Druck wieder unter $6 \cdot 10^{-8}$ Pa gesunken war. Als Resultat war im SPA-LEED eine gute 7×7 -Überstruktur zu erkennen (hohe Intensität der 3/7-Reflexe), aber AFM-Aufnahmen zeigen — wie in Abb. 4.7 auf der nächsten Seite zu sehen — eine Oberfläche, die sich durch große, unregelmäßig geformte Cluster auszeichnet. Dabei handelt es sich um Karbide, die sich dort angesammelt haben [SMWL89]. Zwischen den Clustern verlaufen gepinnte Stufen. Mit dieser Methode konnten keine besseren Substrate erzeugt werden. Als Schwachpunkte dieser Präparationsmethode sind wohl die Reinheitsanforderung an die verwendeten Chemikalien der *ex-situ* Schritte zu nennen und der dadurch bedingte mögliche Verbleib von Verunreinigungen auf der Probe.

Bringt man die Proben nach dem 650°C -Schritt oder nach dem 900°C -Schritt bei einem Druck unter 10^{-7} Pa schnell auf eine Temperatur von 1200°C, so zeigt sich keine wesentliche Verbesserung. Mit dem SPA-LEED ist weiterhin eine sehr gute 7×7 -Rekonstruktion meßbar, mit dem AFM zeigen sich Aufnahmen wie in Abb. 4.8 auf Seite 51. Es sind immer noch an Verunreinigungen gepinnte Stufen zu erkennen, allerdings besitzen die Pinning-Center eine deutlich geringere Ausdehnung. Ein mehrmaliges Anwenden dieser Methode führt zu keiner Verbesserung, oftmals aber dazu, daß die Proben anschließend eine matte, bzw. milchige Oberfläche aufweisen.

Erst eine Erhöhung der Temperatur auf 1350°C hat den gewünschten Erfolg gebracht. Ein kurzes Erwärmen (Dauer unter 10 Sekunden) auf diese Temperatur führt zwar bei einigen Proben zu einem Druckanstieg auf bis zu 10^{-5} Pa, doch bei Wiederholung des Prozesses

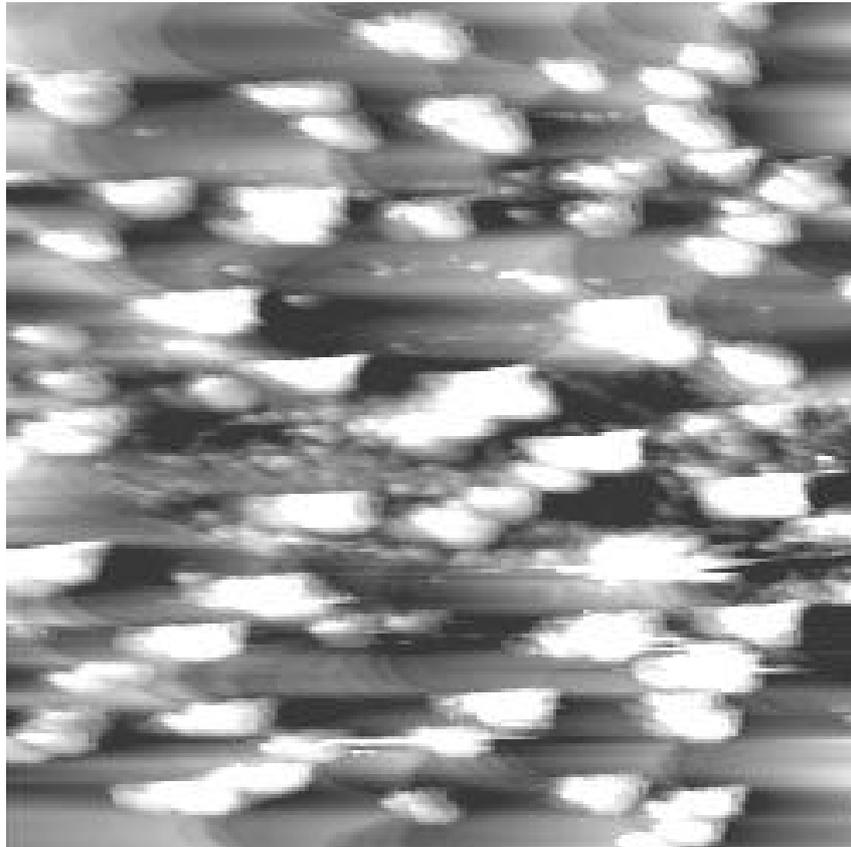


Abbildung 4.7: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographie-Scan einer Si(111)-Probe nach 30 Minuten auf 900°C . Der Druck blieb während der Prozedur unter $2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Der Scan wird durch Verunreinigungen dominiert. Dazwischen sind weniger deutlich die Folgen von gepinnten Stufen zu sehen, die konkav zwischen jeweils zwei Verunreinigungen verlaufen. Die Höhe der Verunreinigungen beträgt 20 nm bis 80 nm.

fällt von mal zu mal auch der Druckanstieg geringer aus. Letztlich kann die Probe auf eine Temperatur von etwa 1300°C für etwa 20 Sekunden gebracht werden, ohne daß der Druck über 10^{-7} Pa steigt. Im SPA-LEED zeigt sich wieder das gewohnt gute Bild der Rekonstruktion, aber diesmal sind auch die AFM-Aufnahmen zufriedenstellend. Wie in Abb. 4.9 auf Seite 52 zu erkennen ist, hat sich nun eine Oberfläche gebildet, die frei von Pinning-Centren ist und einen sehr regelmäßigen Stufenzug aufweist.

Die besten Ergebnisse wurden mit Proben erzielt, die keiner naßchemischen Behandlung unterzogen, möglichst lange auf der Temperatur von 650°C gehalten, und dann einer Temperatur von 1350°C für 10 Sekunden ausgesetzt wurden.

Ein erster Test auf die zu erwartende Güte der Oberfläche kann mit Hilfe einer Kaltlichtlampe, oder auch eines kleinen Laserpointers durchgeführt werden: Zeigt sich auf der beleuchteten Probe nach dem thermischen Ätzen eine milchige oder matte Struktur, so wird sich kein regelmäßiger Stufenzug eingestellt haben, sondern es überwiegen die Defekte in Form von Pinning-Centren.

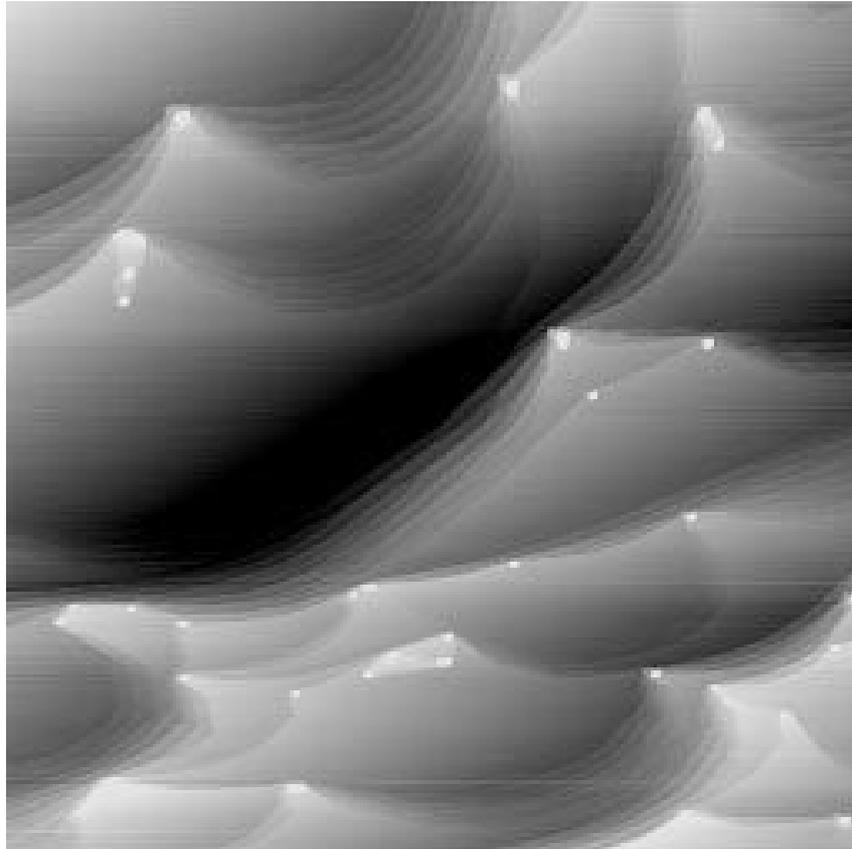


Abbildung 4.8: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographie-Scan einer Si(111)-Probe nach 10 sec bei 1100°C . Der Druck blieb während der Prozedur unter $2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Es sind deutlich die Folgen von gepinnten Stufen zu sehen, die konkav zwischen jeweils zwei Pinning-Centren verlaufen. Die Höhe der einzelnen Stufen innerhalb eines Bunches liegt zwischen dem Zwei bis Sechsfachen der einfachen Stufenhöhe des Siliziums in [111]-Richtung. Die Höhe der Pinning-Centren beträgt 20 nm bis 50 nm.

Bereits matte Proben konnten oftmals durch ein Erwärmen bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes noch gereinigt (sprich von den Kohlenstoffkontaminationen befreit) werden. So wurden die heißesten Stellen der Probe als erste wieder klar. Im Widerspruch zu Temperaturangaben in der Literatur [SMWL89] geschieht dies hier aber erst bei Temperaturen von deutlich über 1300°C .

4.4.4 Die Durchführung der Messungen

Um eine Reproduzierbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wurde bei der Durchführung auf eine bestimmte Abfolge geachtet. Die Silizium-Proben-Präparation fand unmittelbar vor der Herstellung der CaF_2 -Schicht *in-situ* statt. Damit konnte eine mögliche Kontamination durch Schritte wie z.B. das Ausgasen der Verdampfer vermieden werden. Die Probe wurde dann auf die Temperatur gebracht, bei der das Wachstum stattfinden sollte. Nach einer Zeitdauer von etwa 15 Minuten stellte sich ein thermisches Gleichge-



Abbildung 4.9: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographie-Scan einer Si(111)-Probe nach 10 sec bei 1350°C . Der Druck stieg während der Prozedur auf $5 \cdot 10^{-6}$ Pa. Es ist die nahezu regelmäßige Stufenfolge zu erkennen. Die Stufenhöhe liegt zwischen dem Zwei- bis Vierfachen der einfachen Stufenhöhe des Siliziums in [111]-Richtung.

wicht mit der Probenhalterung ein. Eventuell wurde eine letzte notwendige Korrektur des Heizstromes vorgenommen. Nach diesem Schritt wurde der CaF_2 -Verdampfer aus einem Stand-By-Betrieb auf den Arbeitspunkt gebracht und die Stabilisierung der Rate abgewartet. Dabei kommt es zu einem kurzzeitigen Druckanstieg. Deshalb wurde die Probe noch einmal kurz auf eine Temperatur von etwa 1200°C geheizt, bevor die Schicht aufgebracht wurde. Die Deposition der CaF_2 -Schicht fand durch Öffnen des Verdampfershutters statt. War die Soll-Menge an CaF_2 aufgedampft, wurde der Shutter wieder geschlossen und der Verdampfer innerhalb von 2 – 5 Sekunden wieder in den Stand-By-Mode gebracht. Danach wurde der Heizstrom der Probe auf Null gesetzt. Die Untersuchung der Proben fand anschließend mit dem Rasterkraftmikroskop statt.

Kapitel 5

Das System CaF_2 auf $\text{Si}(111)$

5.1 Die $\text{Si}(111)$ -Ausgangsfläche

Silizium ist ein Halbleiter, der bei Raumtemperatur in der Diamantstruktur vorliegt. Seine Struktur ist durch zwei, um eine viertel Raumdiagonale gegeneinander verschobene, fcc-Gitter bestimmt — also ein fcc-Gitter mit einer Basis aus zwei Atomen. Die Gitterkonstante beträgt 5.431 \AA bei Raumtemperatur.

In $[111]$ -Richtung zeigt sich eine Abfolge von Schichten, die aus jeweils zwei Lagen von Silizium-Atomen gebildet werden (Bilayer, BL). Eine einzelne Schicht ist dabei so aufgebaut, daß die Anzahl der freien Valenzen der Atome, und damit die freie Energie der Oberfläche, minimal wird.

Die entsprechende (111) -Oberfläche liegt bei Temperaturen von mehr als 830°C unrekonstruiert als 1×1 -Struktur vor. Unterhalb dieser Temperatur bildet sich als die dominierende Überstruktur eine 7×7 aus [TB85, LAKS90, IDI91]. Sie wird durch ein Dimer-Adatom-Stacking-Fault-Modell (DAS-Model, [TTTT85]) beschrieben. Im größten Teil der hier durchgeführten Experimente diente eine in der 7×7 -Struktur vorliegende Fläche als Ausgangspunkt für die Herstellung der CaF_2 -Schichten.

Da ein realer Kristall immer eine gewisse Fehlorientierung aufweist, kommt es zur Ausbildung von Stufen. Welche Stufenfolge sich einstellt, hängt von mehreren Parametern ab. Zum einen gehen natürlich der polare und azimutale Winkel der Fehlneigung ein, zum anderen kann die Stufenfolge aber auch durch die Präparation des Kristalls zusätzlich beeinflußt werden. Heizt man den Kristall mittels direktem Stromdurchgang, wie es hier geschehen ist, so bilden sich bei hinreichend hohen Temperaturen (je nach Richtung des Stromflusses) relativ zur Fehlneigung verschiedene Stufenfolgen aus [LAKS90, YY93]. Fließt der Strom in Richtung der Stufenfolge, so entstehen je nach Vorzeichen des Stromes regelmäßige Stufenzüge oder Anhäufungen von Stufen mit großen Terrassen dazwischen, sogenannte Step Bunches [HS92]. Die Ausbildung des Stufenzuges ist außer von der Richtung des Stromes noch von der Höhe der Temperatur abhängig. Die Temperatur des

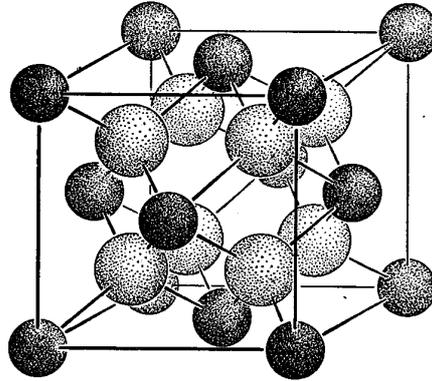


Abbildung 5.1: In der CaF_2 -Kristallstruktur bilden die Ca^{2+} -Ionen (dunkle Kugeln) ein kubisch-flächenzentriertes, und die F^- -Ionen ein einfach-kubisches Gitter. Die Koordinationszahl beträgt 8 für das Kalzium und 4 für das Fluor.

niedrigsten Phasenüberganges, bezogen auf die Änderung der Stufenfolge, fällt mit der des Überganges der Oberflächenrekonstruktionen von $T = 830^\circ\text{C}$ zusammen [BWP⁺89].

Um von dieser Vielzahl von Parametern unabhängig zu sein, wurde die Richtung des Stromes senkrecht zur Stufung gewählt, also in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Es zeigte sich, daß sich dann immer ein gleichmäßiger Stufenzug ausbildet. Die Stufen besitzen bei der hier vorhandenen Fehlneigung von 0.9° Grad in $[11\bar{2}]$ -Richtung die drei- bis vierfache Höhe einer Einfachstufe des Siliziums in $[111]$ -Richtung.

Ein solcher Effekt wurde bisher nicht mit direkt abbildenden Methoden untersucht. Vorhanden sind nur theoretische Daten zu den Konfigurationen der verschiedenen Stufenkanten und Kinken für die Silizium(111)-Fläche [KKB⁺95].

5.2 CaF_2 / $\text{Si}(111)$

Kalziumfluorid (CaF_2) ist ein Ionenkristall. Er wird aus einem fcc-Gitter von zweifach-positiv ionisiertem Kalzium und einem sc-Untergitter aus einfach-negativ ionisiertem Fluor der halben Gitterkonstante gebildet. Die daraus resultierende Gitterstruktur zeigt Abb. 5.1. Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur 5.464 \AA . Dabei liegt die Gitterfehlانpassung zum Silizium bei 0.6%. Aus den unterschiedlich großen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CaF_2 und Silizium ($2.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bzw. $19.1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bei Raumtemperatur) folgt eine Gitterfehlانpassung der beiden Materialien von etwa 2.6% bei 770°C . Kalziumfluorid ist ein Isolator und besitzt eine Bandlücke von 12.1 eV.

Die (111)-Flächen des Kalziumfluorides haben einen nicht-polaren Charakter und bestehen in $[111]$ -Richtung jeweils aus einer Schicht CaF_2 -Moleküle, die räumlich so angeordnet sind, daß die Abfolge innerhalb einer solchen Schicht durch eine Fluor-Lage, eine Kalzium-Lage und wiederum eine Fluor-Lage gegeben ist. Daher wird eine solche Schicht auch als Tripellage (TL) bezeichnet. Eine Triplelage besteht aus $7.78 \cdot 10^{14}$ CaF_2 -

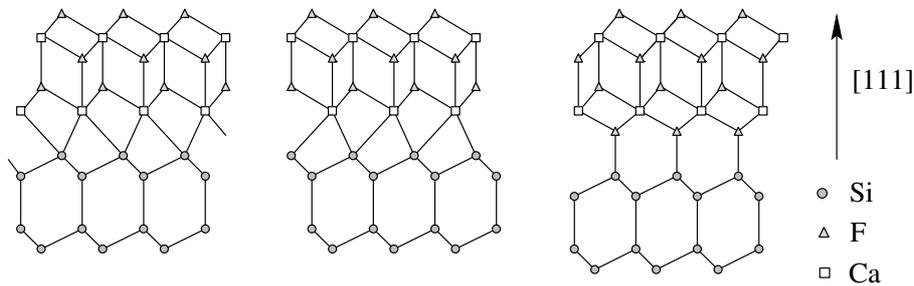


Abbildung 5.2: Struktur der Grenzfläche zwischen CaF_2 (oben) und der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche [ZP90]. In der linken Skizze werden Ca-Atome auf T_4 -Positionen dargestellt, in der mittleren auf H_3 -Plätzen. Das rechte Schema zeigt eine Fluorschicht zwischen der unteren Ca-Lage und der oberen Si-Lage.

Molekülen pro cm^2 .

Bei einem weiteren Fluorid der Gruppe II, dem CdF_2 , sind ähnlich gute Übereinstimmungen in Gitterkonstante und Gitterstruktur zu finden. CdF_2 weist jedoch einige Nachteile auf: eine größere Bandlücke, eine geringere Stabilität bei Temperaturen, wie sie in Fertigungsprozessen auftreten, und nicht zuletzt die Giftigkeit und Karzinogenität der Verbindung [SF89].

5.2.1 Die Grenzfläche

Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung ist das System $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ ein fast perfektes Modellsystem für das epitaktische Wachstum von Isolatoren auf Halbleitern. Eine zentrale Rolle bei diesem Wachstum spielt die Grenzschicht zwischen dem Isolator CaF_2 (einem Material, das ionische Bindungen aufweist) und dem Halbleiter Silizium, dessen Bindungen von kovalenter Natur sind. Daher finden seit über 10 Jahren an diesem System intensive Untersuchungen zu der Struktur dieser Grenzschicht statt. Um nur einige Beispiele für die vielfältigen Methoden zu nennen: KRIPES [BCD⁺92]; AES, PES [HHH⁺86, HHMP89]; XRD, RBS [CKG⁺92]; CAICISS [KKNA91]; XPS, TEM, XRD [LLW94]; PES [MCMYF89]; ISS, EELS [MSA⁺89]; MEIS, XPS, UPS [TRLK89]; LEEM [TR94]; AFM [ZBF⁺94]; STM [SMiT96]; RHEED, AFM [SAS⁺96].

Grundlegende Informationen gehen aus den Arbeiten von OLMSTEDT et al. (XPS Messungen [OUBB87]) und TROMP et al. (MEIS-Untersuchungen [TRLK89]) hervor. Dennoch konnte bis heute kein einheitliches Bild erstellt werden (vergleiche z.B. [MSA⁺89] mit [LWL93]). Bewiesen ist aber, daß verschiedene Strukturen der Grenzschicht je nach Herstellungstemperatur auftreten. Bei Temperaturen von weniger als 600°C bildet sich eine Grenzschicht zwischen dem Silizium und dem Kalziumfluorid, die aus einer nahezu stöchiometrisch verteilten Lage CaF_2 besteht. Die Anbindung an die Siliziumschicht erfolgt dabei über die Ausbildung von Bindungen zwischen dem Silizium und dem Fluor. In der Literatur wird diese Schicht mit 'not well ordered' bezeichnet [DRH⁺93]. Die Bindung des Kalziums an das Silizium wird durch das Fluor behindert [DRH⁺93, LLW94].

Untersuchungen bei Temperaturen von über 600°C haben ergeben, daß sich zunehmend eine CaF-Grenzschicht ausbildet. Es kommt auf der Siliziumoberfläche zur Dissoziation eines Fluors pro CaF_2 -Molekül. Anschließend findet eine Bindung zwischen den Kalziumionen und den Siliziumatomen statt. Das Kalzium bildet die Lage direkt über dem Silizium. Das Ca^{2+} geht in ein Ca^+ über und koppelt mit dem $\text{Ca}4s$ -Orbital an das $\text{Si}3p$ -Orbital an. Dabei entsteht eine Bindung kovalenten Charakters. Die Kalziumionen befinden sich dann überwiegend auf T_4 - und H_3 -Plätzen (XSW-Untersuchungen von ZEGENHAGEN [ZP90] und MEIS-Untersuchungen von TROMP [TRLK89]). Zur Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse sind diese in Abb. 5.2 auf der vorherigen Seite schematisch dargestellt. Da sich die CaF-Schicht chemisch von der CaF_2 -Schicht unterscheidet, konnte in Messungen im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet werden, daß sich die beiden Materialien durch einen Kontrast im Lateralkraftsignal unterscheiden: Die Reibungskraft auf einer CaF_2 -Schicht ist geringer!

Neben dieser temperaturabhängigen Ausbildung der Grenzschicht können sich die CaF_2 -Schichten noch durch ihre Orientierung relativ zum Siliziumsubstrat unterscheiden. Bei Temperaturen unterhalb von 200°C bildet sich die Typ-A-Orientierung, bei höheren Temperaturen die Typ-B-Orientierung aus. Diese ist gegenüber der Typ-A-Orientierung — und der Orientierung des Siliziumsubstrates — um 180° um die Oberflächennormale gedreht. Damit ist die $[11\bar{2}]$ -Richtung des Siliziums mit der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung des Kalziumfluorides identisch. Da in dieser Arbeit die Präparation der Schichten nur bei Temperaturen oberhalb von 400°C stattfand, wird — falls nicht anders erwähnt¹ — für die Indizierung von Richtungen die Indizierung des Silizium-Substrates benutzt.

¹ Wird eine Richtung mit Bezug auf die Typ-B-Orientierung angegeben, so erfolgt dies in der folgenden Form: $[xxx]_c$.

5.3 Wachstum bei niedrigen Temperaturen

5.3.1 Das Wachstum bei 400° C

In diesem Abschnitt wird das Wachstum von CaF_2 auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat untersucht. Das Substrat weist die Fehlneigung von 0.9° Grad in $[11\bar{2}]$ -Richtung auf. Durch Wahl der Richtung des Heizstromes senkrecht dazu wurde ein fast gleichmäßiger Stufenzug hergestellt. Die AFM-Messungen fanden nach Abkühlen der Probe im UHV statt.

Abb. 5.3 auf der nächsten Seite zeigt die Topographie einer 5 TL dicken Schicht CaF_2 als Grauwertbild. Diese Schicht wurde bei 400°C mit einer Rate von $R = 0.4\text{ TL/min}$ hergestellt. In dem Bild ist die Höhe der Oberflächenstruktur jeweils einem Grauwert zugeordnet. Je höher die Struktur, desto heller ist der Bildpunkt dargestellt.

Um die Stufung und die Struktur auf den Terrassen deutlich zu zeigen, wurde ein Ebenenabzug durchgeführt — die Ebene wird durch die Vicinalität der Probe bestimmt. Das Bild zeigt immer noch deutlich die ursprüngliche Stufung der Oberfläche, wie sie durch das Substrat vorgegeben ist (die $[11\bar{2}]$ -Richtung verläuft von rechts nach links senkrecht zu den dominierenden Stufenkanten). Die mittlere Terrassenbreite liegt bei etwa 90 nm.

Betrachtet man die Terrassen genauer, so sieht man darauf Inseln, die zum Teil recht starke Variationen in ihrer Form aufweisen. Ebenso sind Inseln an den hohen Stufenkanten erkennbar. Dort weisen sie allerdings überwiegend eine dreieckige Form auf. Die Dreiecke sind so ausgerichtet, daß eine Spitze in $[11\bar{2}]$ -Richtung weist. Ein weiteres Strukturmerkmal der Oberfläche besteht in tiefen Löchern, die sich auf den Terrassen befinden.

Abb. 5.4 auf der nächsten Seite zeigt das Lateralkraftsignal, das parallel zu dem Topographiescan in Abb. 5.3 auf der nächsten Seite aufgenommen wurde. Die Scanrichtung verläuft dabei von rechts nach links. Ein erhöhtes Signal wurde sowohl an den Aufwärtsstufen der Inseln als auch an den tiefen Abwärtsstufen der Mehrfachstufen gemessen. Das ist nicht unüblich [Jäk95], da das Lateralkraftsignal sensitiv auf die chemische Umgebung reagiert. An einer hohen Stufe ist die Koordination der Stufenatome eine andere und somit kann sich auch die Wechselwirkung mit der Spitze in diesem Bereich stark verändern. Ebenso weisen auch die Löcher ein hohes Lateralkraftsignal auf.

Es besteht allerdings kein Unterschied im Signal der Terrassen und der Inseln, was darauf schließen läßt, daß eine chemisch homogene Oberfläche vorliegt, die gänzlich aus CaF_2 besteht.

Um Details der Oberfläche deutlicher herauszustellen, ist ein Ausschnitt aus dem oben erwähnten Topographiescan in Abb. 5.5 auf Seite 59 gezeigt. Die Höheninformation der dort schwarz eingezeichneten Linie wird in Abb. 5.6 auf Seite 59 dargestellt. Daraus kann man die Höhe der Inseln zu etwa 3 \AA und die der Stufen zu etwa 9 \AA bis 19 \AA entnehmen. Diese Werte entsprechen CaF_2 -Einfachstufen für die Inseln und Drei- bis Sechsfach CaF_2 -Stufen für die Mehrfachstufen zwischen den Terrassen. Betrachtet man die Verteilung der Stufenhöhen wie sie Abb. 5.8 auf Seite 62 zeigt, so ist auch dort diese Zweiteilung zu

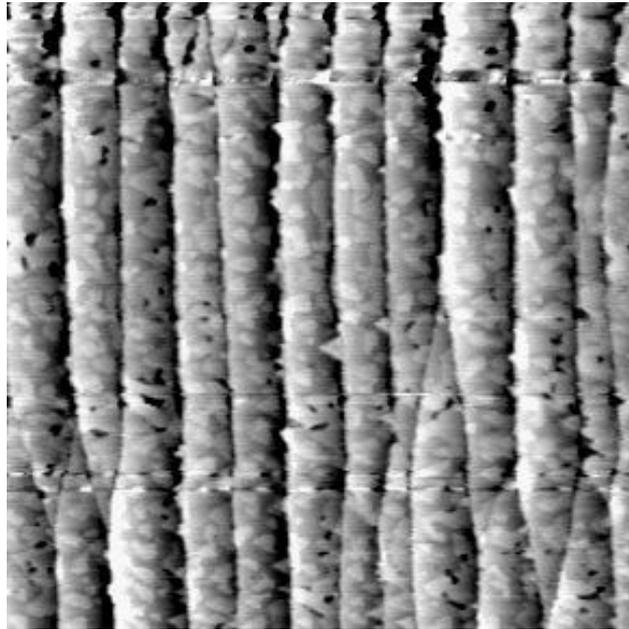


Abbildung 5.3: $1.2\mu\text{m} \times 1.2\mu\text{m}$ Topographie-Scan von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$: Bedeckung 5 TL, Temperatur 400°C , Rate $R = 0.4 \text{ TL/min}$. Die Stufung des Substrates ist noch deutlich erkennbar, auf den einzelnen Terrassen findet man Inseln.

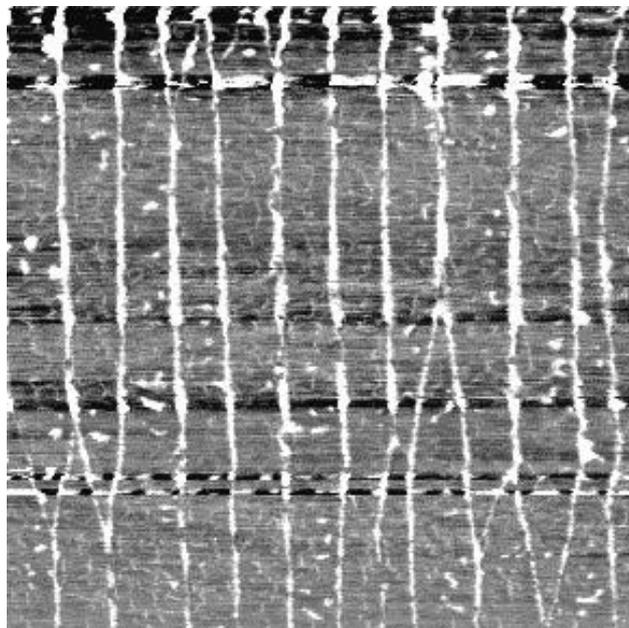


Abbildung 5.4: $1.2\mu\text{m} \times 1.2\mu\text{m}$ Lateralkraft-Scan von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$: Bedeckung 5 TL, Temperatur 400°C , Rate $R = 0.4 \text{ TL/min}$. Es ist kein Unterschied zwischen dem Signal von Inseln und Terrassen zu erkennen. An den Stufen und an Löchern in der Schicht tritt jeweils ein erhöhtes Signal auf.

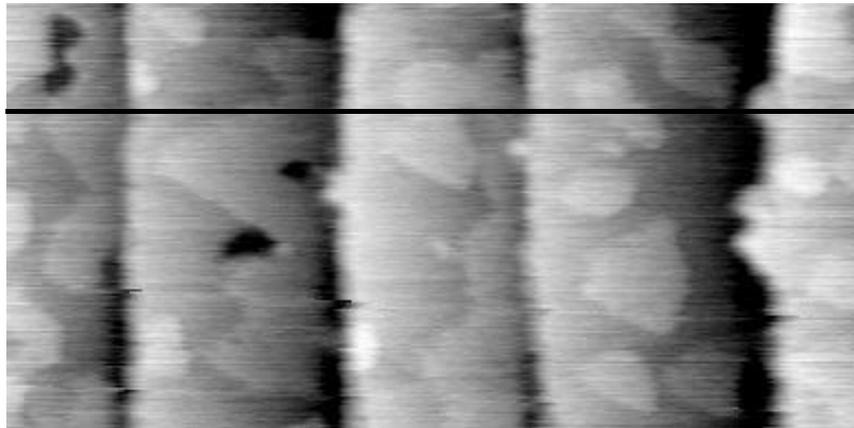


Abbildung 5.5: $0.4\ \mu\text{m} \times 0.2\ \mu\text{m}$ Topographie-Scan von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$: Bedeckung 5 TL, Temperatur 400°C , Rate $R = 0.4\ \text{TL}/\text{min}$. In diesem Maßstab ist auch die Form der Inseln auf den Terrassen zu erkennen. Die als Linescan dargestellte Zeile (Abb. 5.6) ist durch eine Linie markiert.

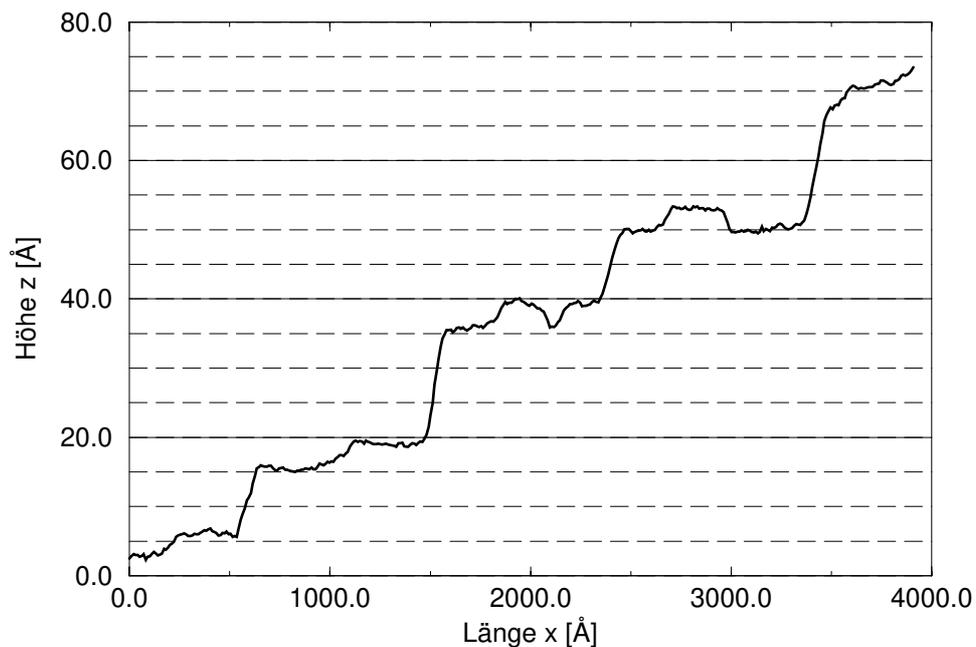


Abbildung 5.6: Linescan aus dem obigen Bild. Man kann sowohl die Höhe der Stufen zwischen den Terrassen als auch die Höhe der Inseln entnehmen.

sehen. Einfachstufen — die die Verteilung dominieren — kommen etwa gleich häufig in Auf- und Abwärtsrichtung vor. Dagegen wird die Nachbildung der Stufung des Substrates durch die breite Verteilung um die vierfache Aufwärtsstufe wiedergegeben. Aus diesem Diagramm ist noch kein Zusammenhang zwischen aufeinanderfolgenden Stufen ersichtlich.

Um entsprechende Informationen aus den Höhendaten eines Topographiescans zu erhal-

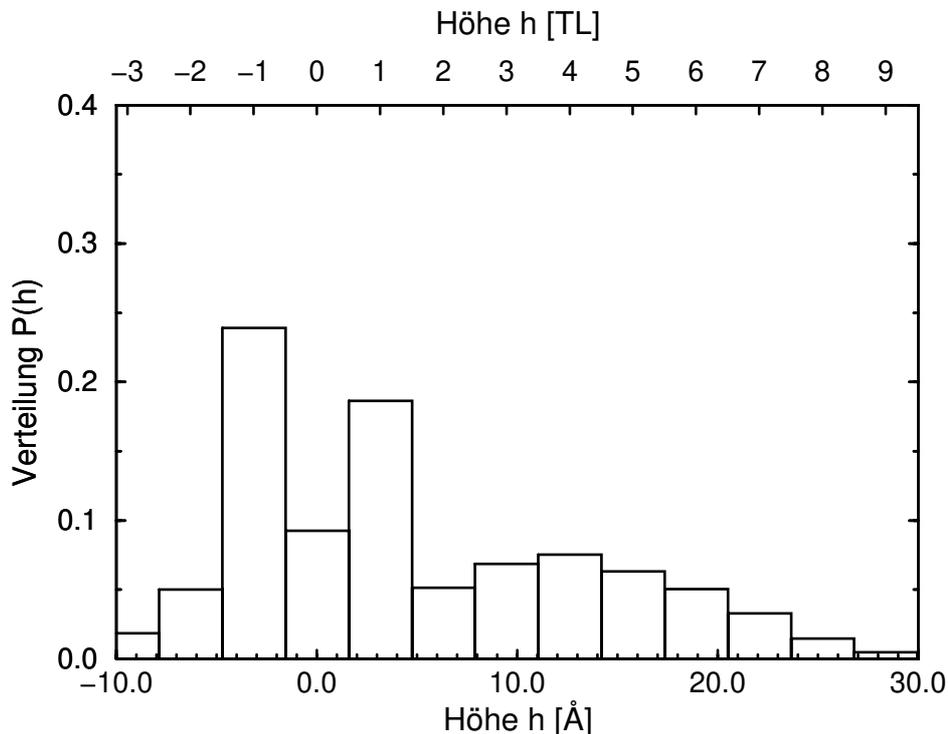


Abbildung 5.7: Stufenhöhenverteilung des Scans aus Abb. 5.3 auf Seite 58. Es treten gehäuft Stufen mit einer Lage Höhe auf, sowohl als Auf- als auch als Abwärtsstufen. Diese rühren von den Inseln her. Desweiteren ist eine Häufung um die Vierfachstufen zu sehen. Dies sind die Vielfachstufen aufgrund des Substrates.

ten, wurde dieser zeilenweise mit dem Rechner weiterverarbeitet. Ausgehend von einer Oberfläche, die aus Terrassen gleicher Orientierung besteht, war es das Ziel, jede Scanzeile in eine Folge von Segmenten einzuteilen, die jeweils durch eine Stufenhöhe, eine Stufenbreite und eine Terrassenlänge definiert ist. In dieser Folge von Tripeln ist dann die gleiche Information enthalten wie in der Scanzeile. Dazu ist es aber erforderlich, erst einmal die Stufen zu finden. Betrachtet man das zeilenweise differenzierte Signal der Höheninformation, so erzeugen Bereiche gleicher Flächenorientierung den gleichen Wert. Aus der signifikanten Abweichung von einem durch die Orientierung der Terrassen bestimmten Wert sind also die Bereiche mit den Stufen gekennzeichnet. Damit besitzt man die Information, an welchen Stellen der Anfang und das Ende einer Stufe zu finden ist. Diese Information liefert die Breite der Stufe. Nimmt man die Höheninformation an diesen Punkten hinzu, erhält man die Höhe der Stufen. Die Terrassenlängen ergeben sich konsequenterweise aus den Abständen benachbarter Stufen. Damit hat man die Folge der Tripel bestimmt.

Leider treten in der Praxis einige Probleme auf. So weisen, durch die Nichtlinearitäten des Scanprozesses bedingt, Terrassen physikalisch gleicher Orientierung in dem gemessenen Höhenprofil unterschiedliche Orientierungen auf. Die Nichtlinearitäten des Höhenprofils lassen sich aber durch iterativen Abzug eines parabolischen Fits an das Profil besei-

tigen. Das große Problem besteht vielmehr in dem Rauschen, das auf dem Meßsignal liegt. Dadurch wird ein numerisches Differenzieren des Signales zunehmend verrauscht. Um das Rauschen zu verhindern, wird das Höhengsignal vor der Differenzierung gemittelt. Dennoch unterliegt das differenzierte Signal noch einer gewissen Variation. So gehen in dieses Verfahren als Parameter einerseits die Größe des zu mittelnden Bereiches und die Größe der Schwelle ein. Sind beide zu niedrig gewählt, so werden zu viele Stufen detektiert, die aber nur aus dem Rauschen des Höhengsignales bestehen. Werden sie zu hoch gewählt, besteht die Gefahr, daß einige Stufen übersehen werden. Daher ist die Wahl der Parameter bei jedem Scan individuell vorzunehmen, der Vergleich der Stufenpositionen aus der Folge der Tripel und dem gemessenen Signal durch den Experimentator durchzuführen und die Übereinstimmung zu bewerten.

Aufgrund der erhaltenen Daten über die Abfolge von Stufen und Terrassen stehen einem dann diverse Möglichkeiten der Auswertung zur Verfügung. So können z.B. Verteilungen der Stufenhöhen, Stufenbreiten und Terrassenlängen bestimmt werden. Weiterhin können Korrelationen zwischen den eben genannten Größen — sowohl innerhalb der Tripel als auch bei Tripeln mit einem bestimmten Abstand zueinander — erstellt werden. Die Anzahl der Tripel lag in den hier bearbeiteten Scans zwischen 10000 und 100000, abhängig von der Rauigkeit der Oberfläche.

Hier wurden Höhen-Höhen-Histogramme erstellt. Diese sind in der Abb. 5.8 auf der nächsten Seite und Abb. 5.8 auf der nächsten Seite zu sehen. In der ersten Abbildung ist die Höhe der $(i - 1)$ -ten Stufe gegenüber der Höhe der i -ten Stufe — also die Korrelation direkt aufeinanderfolgender Stufen — dargestellt. Um die Abfolge der Stufen zu veranschaulichen, sind schematische Diagramme in der Nähe der entsprechenden Häufungspunkte eingezeichnet. Es zeigt sich, daß das Histogramm durch zwei Punkte dominiert wird. Diese Punkte sind die Kombinationen von aufeinanderfolgenden Einfachstufen entgegengesetzter Höhe (3.15 \AA). Weiterhin zeigt sich, daß praktisch keine Zweifach-Abwärtsstufen auftreten, da fast alle Punkte oberhalb des Wertes von -5 \AA auf jeder Achse liegen. Auch der Anteil von Mehrfach-Mehrfach-Stufen ist sehr gering. Dagegen treten Kombinationen von zwei- bis siebenfach Stufen mit Einfachstufen noch relativ oft auf, wobei die Kombinationen von $(-1,6)$ und $(1,3)$ gegenüber $(3,1)$ und $(6,-1)$ überwiegen. Folgt man den Schemazeichnungen, so bedeutet dieses Ergebnis, daß oftmals Inseln mit der Höhe einer Triple-Lage direkt an der oberen oder unteren Kante einer Mehrfachstufe zu finden sind. Durch diese Mehrfachstufen wird wiederum die Stufung des Substrates nachgebildet.

In dem zweiten Histogramm ist die Höhe der $(i - 2)$ -ten Stufe gegenüber der Höhe der i -ten Stufe aufgetragen. Auch hier sind die Einfachstufen das markante Element des Histogrammes. In diesem Histogramm dominieren die Kombinationen $(1,1)$ und $(-1,-1)$ und man kann daher sagen, daß oftmals zwei Inseln auf einer Terrasse hintereinander folgen.

Eine andere Größe, die aus den Tripel-Daten gewonnen werden kann, ist die Terrassenlänge. Die Terrassenlänge bezieht hier jeweils die halbe Stufenlängen der angrenzenden Stufen mit ein. Die aus der Verteilung der Terrassenlängen gewonnene mittlere Länge der Stufen beträgt 75 \AA .

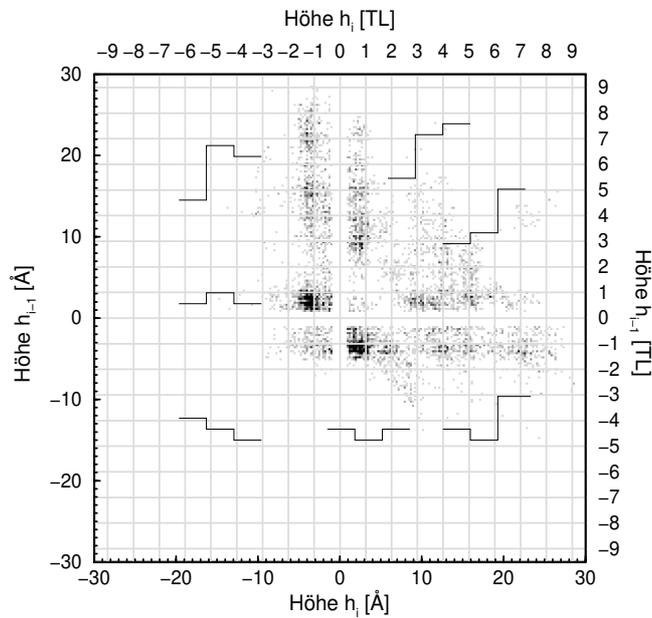


Abbildung 5.8: Höhen-Höhen-Histogramm: Abgebildet ist die Höhe der $(i - 1)$ -ten Stufe über der Höhe der i -ten Stufe. Es sind Beispielstufenfolgen für die einzelnen Bereiche schematisch dargestellt. Dominierend sind die Wechsel von Einfach-Auf- und Abwärtsstufen (Stufenhöhe 3.15 \AA beim CaF_2). Zudem treten nahezu keine Mehrfach-abwärtsstufen auf.

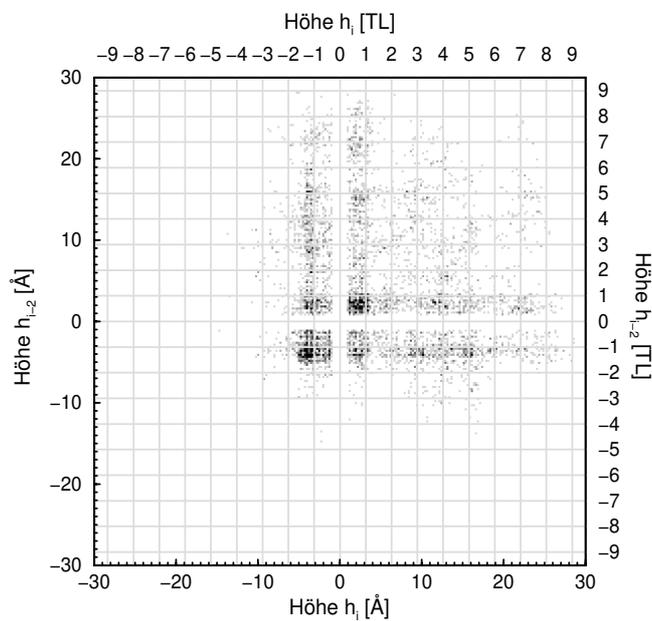


Abbildung 5.9: Höhen-Höhen-Histogramm: Abgebildet ist die Höhe der $(i - 2)$ -ten Stufe über der Höhe der i -ten Stufe. Hier treten vor allem Einfachstufen gleicher Richtung auf. Dies bestätigt das Auftreten von Inseln mit einer Höhe von einer Lage.

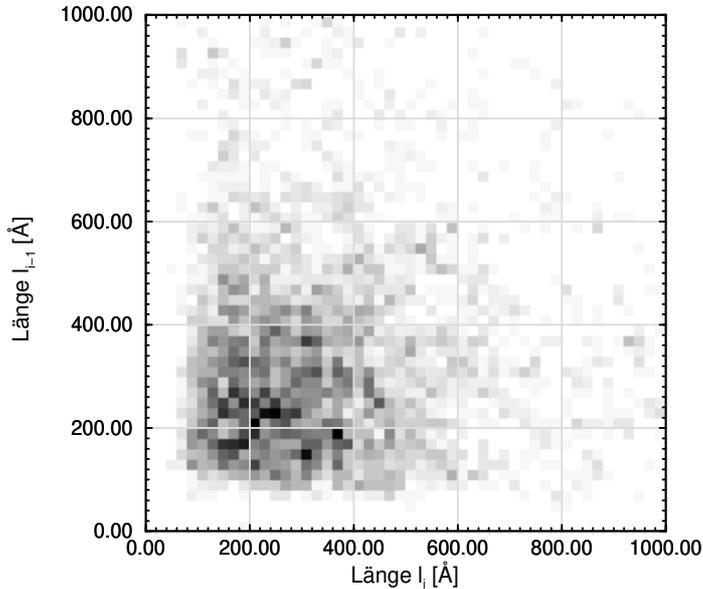


Abbildung 5.10: Terrassenlängen-Histogramm des Scans aus Abb. 5.4 auf Seite 58. Aufgetragen ist die Länge der $(i - 1)$ -ten Terrassenlänge gegenüber der i -ten Terrassenlänge einer Zeile. Es besteht keine Korrelation der aufeinanderfolgenden Stufen, aber die Längen häufen sich im Bereich von etwa 150–400 Å.

Hier wurde ein Längen-Längen-Histogramm ($(i - 1)$ -te Länge gegen i -te), wie es in Abb. 5.10 gezeigt wird, erstellt. Es ist eine Häufung im Bereich von 100 bis 450 Å zu erkennen, die maximalen Terrassenlängen betragen etwa 1000 Å — sie werden durch die Stufung des Substrates vorgegeben. Darüber hinaus treten fast keine Terrassenlängen unterhalb von 80 Å auf. Das ist auf die oben geschilderte Einbeziehung der Stufenbreiten in die Terrassenlänge zurückzuführen. Das Fehlen scharfer Häufungspunkte ist ein Indiz für eine unregelmäßige Form der Inseln bzw. auch für eine homogene Verteilung auf den Terrassen.

Aus der hier nicht gezeigten Terrassenlängenverteilung bestimmt sich die mittlere Terrassenlänge zu 315.6 Å mit einer Standardabweichung von 196.9 Å.

Betrachtet man noch einmal das Topographiesignal in Abb. 5.5 auf Seite 59, so kann man Aussagen über die Form der Inseln treffen. Sie sind zwar relativ unregelmäßig, aber eine Tendenz zur Bildung einer dreieckigen Form mit Ausrichtung einer Spitze in $[11\bar{2}]$ -Richtung ist vorhanden. Diese Ausrichtung der Inseln entspricht dem Typ-B-Wachstum der CaF_2 -Schicht relativ zum Silizium (Rotation der Struktur des CaF_2 um die $[111]$ -Richtung um 180°). Da die Kanten nicht gerade, sondern überwiegend verrundet sind, ist davon auszugehen, daß die Diffusion entlang der Kanten im Vergleich zum Anlagerungsprozeß von CaF_2 -Molekülen durch Diffusion von den Terrassen her nicht überwiegt.

Um die Form der Inseln quantitativ erfassen zu können, wurden die Abmessungen der Inseln aus Abb. 5.3 auf Seite 58 aufgenommen. Dazu wurde jeweils eine Insel durch ein die Insel umschließendes Rechteck definiert. Die Längen dieser Rechtecke — parallel ($[1\bar{1}0]$ -Richtung) und senkrecht ($[11\bar{2}]$ -Richtung) zu den Kanten der Stufen — sind in die Verteilungen in Abb. 5.11 auf Seite 65 eingegangen. Wie dort zu sehen ist, sind die Ver-

teilungen nicht identisch, sondern die der senkrechten Kanten ist zu größeren Längen hin verschoben. Das ist erstaunlich, da man aufgrund der Typ-B-Orientierung des CaF_2 und der damit verbundenen Ausrichtung der Dreiecke eigentlich den umgekehrten Sachverhalt erwartet. Erstaunlich ist auch, daß die Verteilung zu kleinen Längen hin stark abnimmt. So sind unterhalb einer Länge von 100 \AA keine Inseln zu finden. Dieser Sachverhalt ist jedoch auf die begrenzte Auflösung zurückzuführen.

Abb. 5.12 auf der nächsten Seite zeigt die Verteilung des Quotienten, der sich aus dem Verhältnis der beiden Kantenlängen zueinander ergibt. Hier zeigt sich eine Asymmetrie. Betrachtet man z.B. ein $P(Q)$ von $Q = 0.5$ mit einem mit $Q = 2$, so unterscheiden sie sich um mehr als den Faktor Zwei. Es zeigt sich, daß für die gefundene Verteilung bei Werten Q von $Q < 0.7$ die Beziehung $P(Q) > P(1/Q)$ gilt. Also herrscht die Tendenz zu Inseln vor, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung eine größere Ausdehnung haben. Wenn man sich daraufhin die Daten noch einmal ansieht, findet man diese Inseln zumeist in direkter Nähe der Mehrfachstufen, sowohl an der Oberkante als auch an der Unterseite.

Gleichzeitig wurde die Inseldichte bestimmt. Es wurden in die Auswertung der Kantenlängen 422 Inseln einbezogen. Daraus ergibt sich eine Dichte von 370 Inseln pro Quadratmikrometer. Der mittlere Inselabstand liegt bei 52 nm, was etwa der halben Terrassenbreite zwischen den Mehrfachstufen entspricht.

Zusammenfassend herrscht bei den hier gewählten Wachstumsparametern ein qualitativ hochwertiges Schicht-für-Schicht-Wachstum mittels Inseln einer Höhe von einer Lage vor. Die Wachstumsstruktur des CaF_2 ist dabei die Typ-B-Orientierung.

Kleine Inseln fehlen fast vollständig. Ein Modell zur Erklärung liefert die Teilung des Wachstumsprozesses in zwei Phasen. In der einen Phase wachsen bereits bestehende Inseln lateral. Die Nukleation von neuen Inseln ist unwahrscheinlich, da die Diffusionslänge der Admoleküle groß genug ist, um die Anlagerung dieser Moleküle an die Inseln, bzw. den Transport von Molekülen von Inseln herunter, zu gewährleisten. Schließt sich die Schicht, so tritt die zweite Phase ein: Es kommt zur Bildung von Inseln, da keine Plätze zur Anlagerung mehr vorhanden sind.

In diesem Modell bleibt der Einfluß der Mehrfachstufen unberücksichtigt. Es hat sich gezeigt, daß das Wachstum von Inseln an ihnen bevorzugt vonstatten geht — die Abmessungen der Inseln sind dort stark anisotrop und ein mehrlagiges Wachstum liegt nur selten vor.

Betrachtet man das Verhältnis mittlerer Inselabstand zu Terrassenlänge zwischen den Mehrfachstufen, so liegt dieses bei 0.5. Da, wie gerade erwähnt, das Wachstum an den Stufen bevorzugt, und der mittlere Inselabstand ein Maß für die Diffusionslänge der Admoleküle ist, befindet man sich bei den hier gewählten Wachstumsparametern nahe an einem Übergang der Nukleation von Inseln auf Terrassen zu dem Inselwachstum an Stufenkanten.

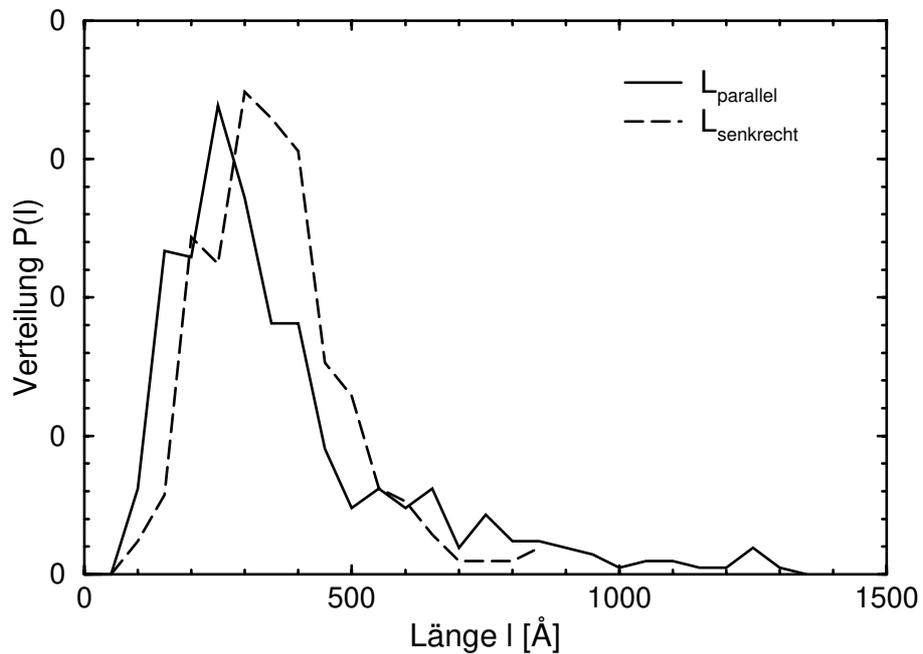


Abbildung 5.11: Verteilungen der Abmessungen der Inseln. L_{parallel} ist die Länge parallel zu den Terrassenkanten, $L_{\text{senkrecht}}$ entsprechend die Länge senkrecht dazu.

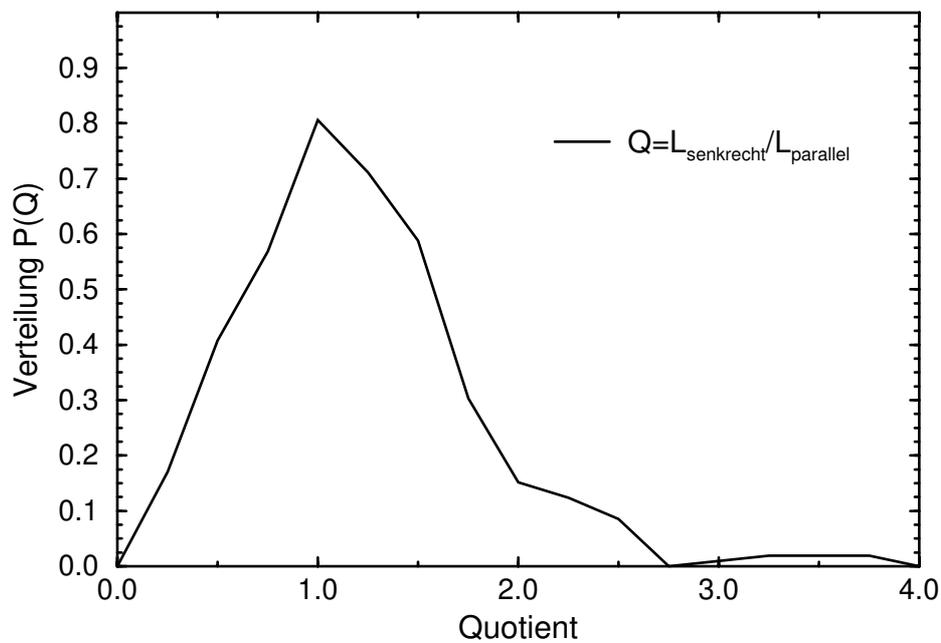


Abbildung 5.12: Verteilung des Verhältnisses der Abmessungen der Inseln. Es ist eine Asymmetrie vorhanden (vergleiche z.B. $Q = 2$ mit $Q = 0.5$).

5.3.2 Das Wachstum bei 500°C

In diesem Abschnitt werden Messungen zum Wachstum von CaF_2 auf Si(111) bei einer Temperatur von $T = 500^\circ\text{C}$ vorgestellt. Die Rate R betrug wie in den vorangegangenen Messungen $R = 0.4 \text{ TL/min}$. Es wurden Schichten unterschiedlicher Dicke (3 TL, 5 TL und 11 TL) erzeugt. Nach der Herstellung der Schichten fanden erste Messungen im UHV mittels des Rasterkraftmikroskopes statt. Im UHV waren keine Messungen möglich, da das Lateralkraftsignal sehr groß war und stark auf das Topographiesignal übersprach.² Offensichtlich war die Reibung zwischen Spitze und Oberfläche bei den, während dieser Wachstumstemperatur erzeugten, Schichten stark erhöht.

Um dennoch Informationen über die bereits vorhandenen Schichten zu erhalten, wurden Messungen an Luft mit dem Rasterkraftmikroskop durchgeführt, nachdem die Proben aus dem UHV entnommen wurden. Der Zeitraum zwischen Entnahme der Proben und Messung lag bei etwa 30 Minuten. Diese Messungen werden im folgenden betrachtet:

Wie aus der Abb. 5.13 auf der nächsten Seite hervorgeht, ist die Morphologie des Wachstums bei dieser Temperatur von 500°C eine vollkommen andere als bei einer Temperatur von 400°C . In der Abbildung sind Topographiescans der Größe $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ jeweils für die Bedeckungen mit 3 TL, 5 TL und 11 TL CaF_2 dargestellt. Die Oberfläche besteht aus drei verschiedenen Strukturen: Eine Struktur weist lange glatte Bereiche auf, die dem Verlauf der Stufung des Substrates folgen. Diese Bereiche werden im folgenden mit *Streifen* bezeichnet. Zusätzlich treten an den Streifen oftmals dreieckige Vorsprünge in Richtung der Abwärtsstufung ($[11\bar{2}]$ -Richtung) auf, sie werden nachfolgend mit *Dreiecken* bezeichnet. Die restliche Fläche wird mit kleinen, unregelmäßig angeordneten, Inselstrukturen, den *Clustern*, gefüllt.

Sämtliche Strukturen sind in Abb. 5.14 auf Seite 69 noch einmal vergrößert dargestellt. Man erkennt aus den Bildern deutlich die Struktur, die durch die Cluster gebildet wird: kleine Inseln mit einem Durchmesser von weniger als 20 nm. Im unteren Bild ändert sich scheinbar mehrmals der Durchmesser der Inseln. Hier zeigt sich eine Veränderung der Spitze des Cantilevers, die sich in einer Verschlechterung, aber auch in einer Verbesserung der Auflösung widerspiegeln kann. Der minimal gemessene Durchmesser der Cluster lag hier bei etwa 6 nm, der wahre Durchmesser — der theoretisch aus der Entfaltung mit der Geometrie der Spitze gewonnen werden könnte — wird noch darunter liegen. Außerdem ist in den Cluster-Bereichen die durch das Substrat vorgegebene Stufung nur noch schwach sichtbar, was bedeutet, dass die Höhe der Cluster über der Höhe der Stufen liegt. Es fällt zudem auf, daß in der Nähe der Streifen und Dreiecke oft eine sogenannte Verarmungszone (denuded zone) zu erkennen ist, also ein schmaler Bereich um die Streifen und Dreiecke herum, in dem keine Cluster zu finden sind.

Betrachtet man in Abb. 5.13 auf der nächsten Seite und Abb. 5.14 auf Seite 69 die Dichte der Dreiecke, so fällt auf, daß sie von 12 pro μm^2 bei 3 TL über $20/\mu\text{m}^2$ bei 5 TL auf $40/\mu\text{m}^2$ bei 11 TL zunimmt. Die Fehler betragen dabei jeweils etwa $\pm 3/\mu\text{m}^2$. Damit

²Das Übersprechen trat trotz ordnungsgemäßer Justage der Optik und des PSD auf.

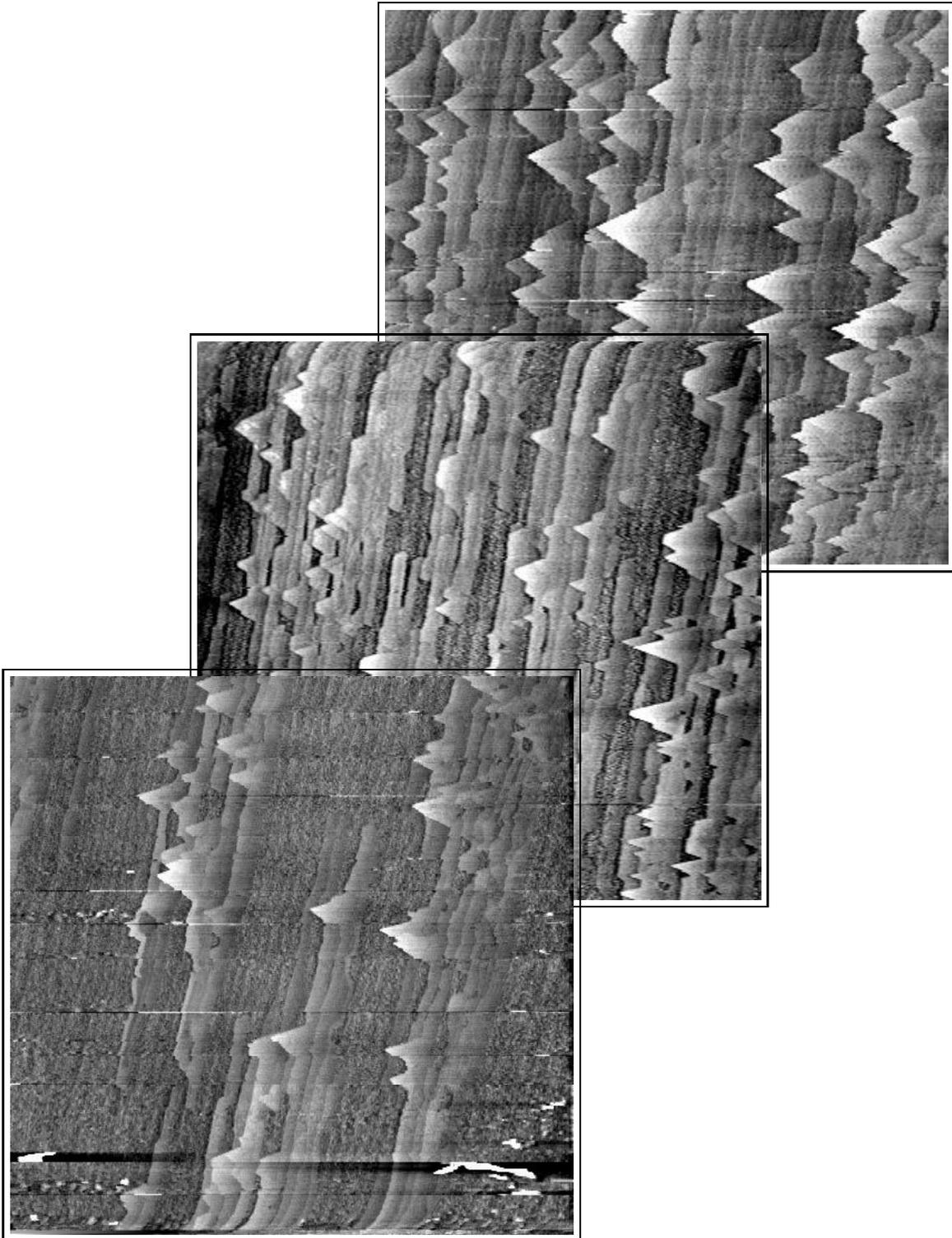


Abbildung 5.13: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ Topographiescans. Bei $T = 500^\circ\text{C}$ und $R = 0.4\text{ TL/min}$ wurden CaF_2 -Schichten von 3 TL (unten), 5 TL (mitte) und 11 TL (oben) aufgebracht und bei RT vermessen.

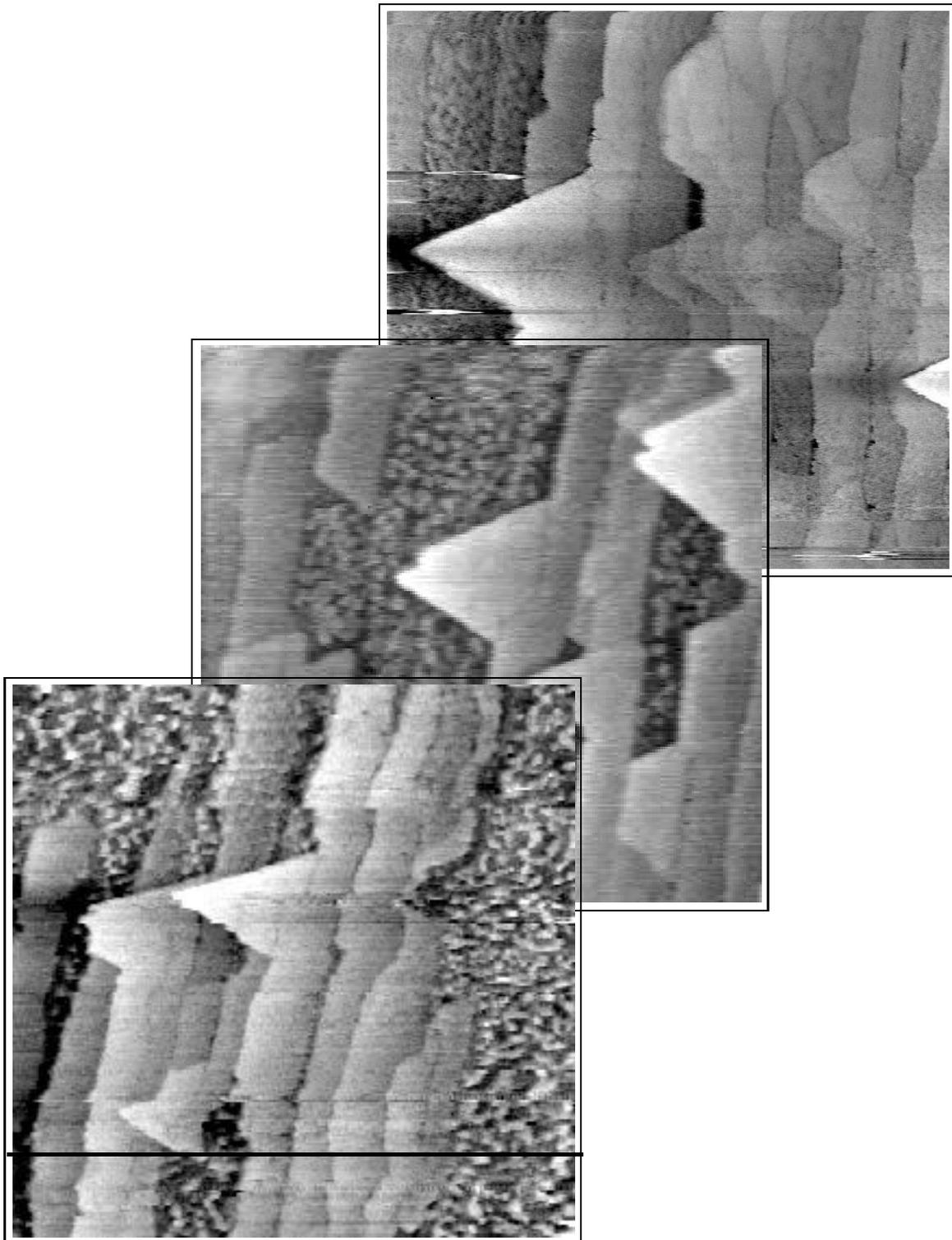


Abbildung 5.14: $0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$ Topographiescans. Bei $T = 500^\circ\text{C}$ und $R = 0.4\ \text{TL}/\text{min}$ wurden CaF_2 Schichten von 3 TL (unten), 5 TL (mitte) und 11 TL (oben) aufgebracht und bei RT vermessen.

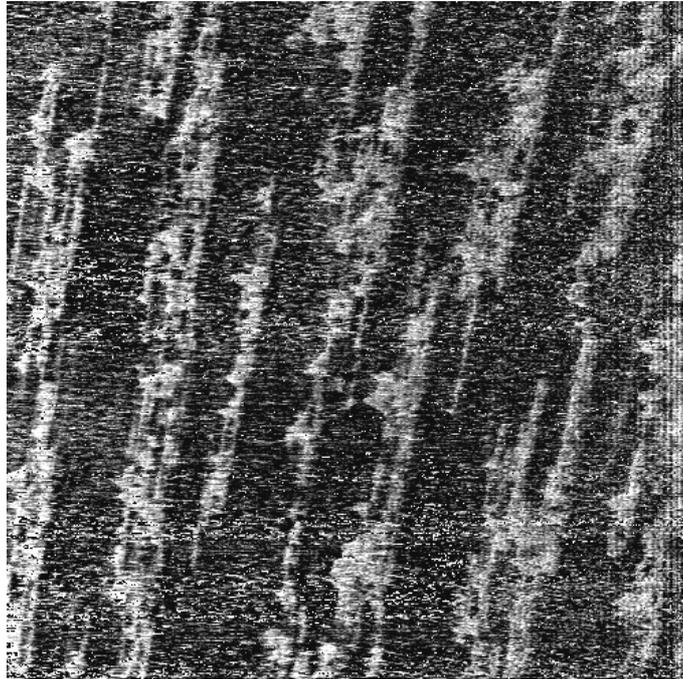


Abbildung 5.15: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ Lateralkraftscan. Deutlich können die Bereiche mit Streifen und Dreiecken von denen mit Clustern getrennt werden. Die Abbildung zeigt außerdem, daß die Länge einzelner Streifen im Mikrometerbereich liegt.

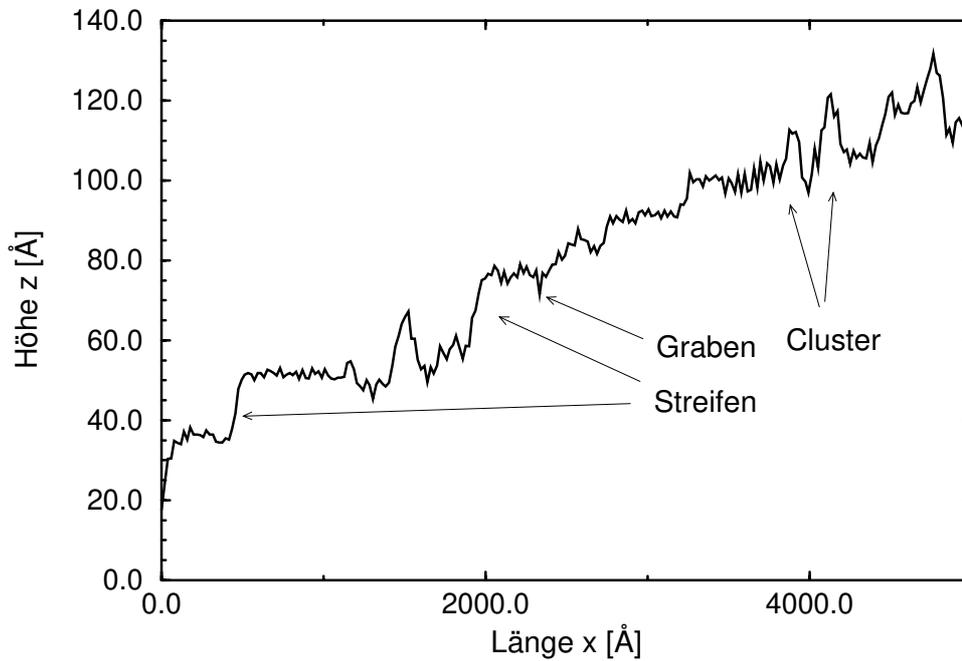


Abbildung 5.16: Linescan aus Abb. (5.14). Dargestellt sind die Rohdaten. Man kann der Graphik einerseits die Höhen der Cluster, andererseits die Höhen der Streifen entnehmen. Auch die Lage eines Grabens ist gekennzeichnet.

zeigt sich eine lineare Zunahme in der Dreieckdichte. Das Auftreten der Dreiecke ist immer an die Existenz eines Streifen in der darüberliegenden Terrasse gebunden. Die Ausrichtung der Dreiecke ist ausschließlich so, daß sie als Kanten Stufen in $[\bar{1}2\bar{1}]$ - und $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung³ ausbilden. Dies entspricht einer Typ-B-Orientierung der Kalziumfluoridschicht gegenüber der Orientierung des Siliziums.

Die Lage und Ausrichtung der Streifen stimmt mit den entsprechenden Größen der Terrassen, die durch das Substrat gegeben waren, überein. So weisen die Streifen eine starke Anisotropie in ihrem Längen- zu Breitenverhältnis auf, nämlich mindestens 10:1. Diese Anisotropie ist in dem Lateralkraftscan in Abb. 5.15 auf der vorherigen Seite sehr deutlich zu sehen. Dort treten die hellen Bereiche niedriger Reibung, die Streifen und Dreiecken enthalten, in Kontrast zu den dunklen Bereichen hoher Reibung, die durch das Auftreten der Cluster gekennzeichnet sind. Die hellen Bereiche sind überwiegend homogen im Signal. Die Cluster-Bereiche hingegen zeigen ein auf den ersten Blick verrauschtes Lateralkraftsignal. Das ist darauf zurückzuführen, daß in diesen Bereichen die Topographie aus einer Folge von Auf- und Abwärtsstufen, die durch die einzelnen Cluster vorgegeben wird, besteht. Diese rauhe Oberfläche erzeugt eine hohe Reibung zwischen Spitze und Probe. Eine Aussage bzgl. der Unterscheidung verschiedener Materialien bzw. Elemente kann dort nicht getroffen werden.

Studiert man die Abfolge der Streifen und Dreiecke in der Abb. 5.14 auf Seite 69 genauer, so fallen schmale, aber tiefe Gräben oder Risse zwischen benachbarten Streifen und Dreiecken auf. Sie scheinen immer den Kanten der, durch das Siliziumsubstrat gegebenen Stufen, zu folgen. Die Risse sind mehrere Lagen CaF_2 tief und ihre Breite liegt unter der der Cluster; sie wird also auch durch die Form der Spitze bestimmt. Außerdem bestehen die Kanten der Streifen in Längsrichtung zumeist aus $[11\bar{2}]$ -Stufen.

Um die beteiligten Höhen der Strukturen zu verdeutlichen, ist in Abb. 5.16 auf der vorherigen Seite ein Höhenprofil aus dem $0.5\ \mu\text{m}$ -Topographiescan der Bedeckung von 3 TL dargestellt. Das Höhenprofil gibt die Zeile wieder, die in Abb. 5.14 auf Seite 69, unteres Bild, durch eine Linie gekennzeichnet ist. Deutlich sind die Höhen der Streifen von etwa $20\ \text{Å}$, und die Höhen der Cluster mit ebenfalls etwa $20\ \text{Å}$ zu sehen. Die Höhen der Dreiecke betragen $20\ \text{Å}$ und mehr.

Um die Verteilung der Höhen stärker zu quantifizieren, wurde auf die Topographiescans die in Abschnitt (5.3.1) vorgestellte Methode der Zerlegung der Zeilen in Tripel aus Stufenhöhe, -breite und Terrassenlänge angewendet. Die daraus resultierenden Stufenhöhen und Terrassenlängenverteilungen gehen aus der Abb. 5.17 auf der nächsten Seite und der Abb. 5.18 auf der nächsten Seite hervor.

In der Verteilung der Stufenhöhen treten — entsprechend der vorhandenen Auf- und Abwärtsstufen — sowohl negative als auch positive Höhen auf. Der Anteil der negativen ist allerdings immer geringer, somit besteht eine Asymmetrie, wie sie (wie erwartet) bei der Aufwärtstufung des Substrates bestehen muß. Der Anteil der Abwärtsstufen ist zum größten Teil durch die Abwärtsstufen der Cluster bestimmt. Mit zunehmender Bedeckung

³Dies ist eine Angabe bzgl. der Orientierung des Siliziums!

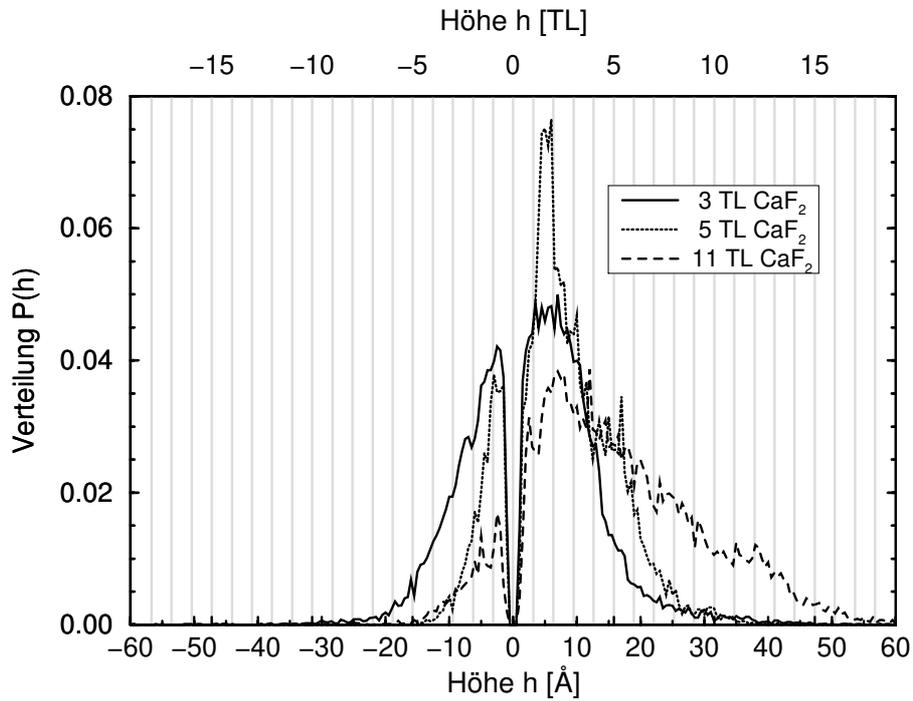


Abbildung 5.17: Stufenhöhenverteilungen $P(h)$ der 3 TL, 5 TL und 11 TL Bedeckungen.

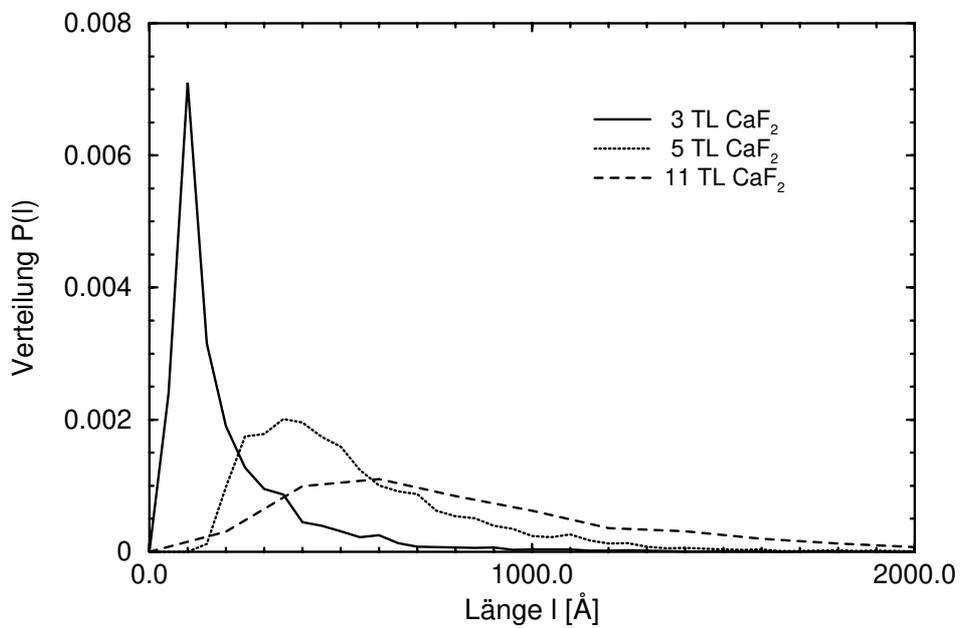


Abbildung 5.18: Terrassenlängenverteilungen $P(l)$ der 3 TL, 5 TL und 11 TL Bedeckungen.

⊖ verringert sich dieser Anteil. Dabei nimmt der Anteil der Aufwärtsstufen entsprechend zu, wobei in den Verteilungen der Stufen größere Stufenhöhen auftreten.

Die großen Höhen von bis zu 56 Å (entsprechend einer Dicke von 18 Lagen) kommen durch die immer größere Anzahl von großen Dreiecken zustande. Durch das Wachstum der Dreiecke entsteht ein Aufrauen der Oberfläche. Die Mittelwerte der Höhen und die Rauhtiefen der Oberflächen sind nachfolgend dargestellt:

	3 TL	5 TL	11 TL
$\langle h \rangle$ [Å]	3.1	7.4	16.1
$rms\ h$ [Å]	10.4	8.3	13.9

In den entsprechenden Verteilungen der Terrassenlängen⁴ stellt man mit Zunahme der Bedeckung auch eine Verschiebung der Verteilungen hin zu großen Terrassenlängen fest. Zudem nimmt auch die Breite der Verteilungen zu. Dies bestätigt ebenfalls, daß die Bereiche mit Clustern abnehmen und große Strukturen in der Form von Dreiecken und Streifen entstehen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Mittelwerte der Terrassenlängen l und deren Standardabweichungen aufgeführt.

	3 TL	5 TL	11 TL
$\langle l \rangle$ [Å]	203.3	539.1	829.9
$rms\ l$ [Å]	198.7	289.9	459.7

Um das Wachstums des CaF₂ verdeutlichen zu können, wurden die Flächenanteile der Oberfläche für die Streifen, die Dreiecke und die Cluster bestimmt. Die gemessenen Anteile zeigt Abb. 5.19 auf der nächsten Seite. Da die Trennung zwischen einem Streifen und dem daraus herausgewachsenen Dreieck nicht eindeutig ist, wird die Größe der dabei entstehenden Fehler mit 10% abgeschätzt. Wie schon aus den Topographiescans zu entnehmen war, nimmt die von Clustern bedeckte Fläche rasch ab (bereits nach nur 4 TL ist nur noch die Hälfte der Fläche bedeckt), während die Bedeckung mit Dreiecken und Streifen stetig zunimmt. Dabei wächst die Fläche der Streifen zu Beginn etwa um einen Faktor 7 schneller an. Nach etwa 5 TL ist ein Sättigungsverhalten zu beobachten. Dagegen nimmt die Fläche der Dreiecke in dem betrachteten Bedeckungsbereich nahezu linear zu. Das läßt den Schluß zu, daß wahrscheinlich Flächen, auf denen Streifen vorhanden sind, im Verlauf durch Dreiecke überwachsen werden können.

Aus den bereits genannten Größen für Höhe und Durchmesser der Cluster läßt sich mit der Dichte der Cluster von etwa $10^4/\mu\text{m}^2$ ihr Volumen berechnen. Die Menge an CaF₂, die in den Clustern enthalten ist, ergibt sich zu etwa 0.5 TL bis 1.5 TL. Bei der Bedeckung von 3 TL erhält man analog dazu aus dem Flächenanteil und der Dichte der Dreiecke ihr Volumen zu 0.125 TL. Somit errechnet sich die Höhe der Streifen zu einem Wert von etwa vier bis sechs Lagen und stimmt gut mit dem gemessenen Wert überein.

⁴Die Terrassenlängen bezeichnen hier eigentlich die Terrassenbreiten, d.h. die Ausdehnung der Terrassen in [11 $\bar{2}$]-Richtung. Die Breite wird deshalb als Länge bezeichnet, weil diese Namensgebung bereits in der Erklärung des Verfahrens zur Tripelgenerierung verwandt wurde.

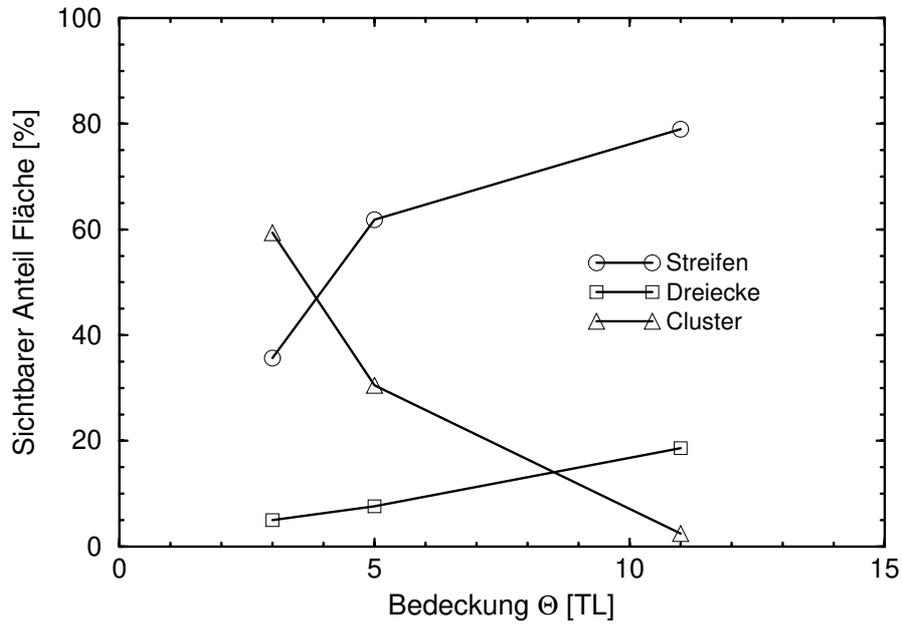
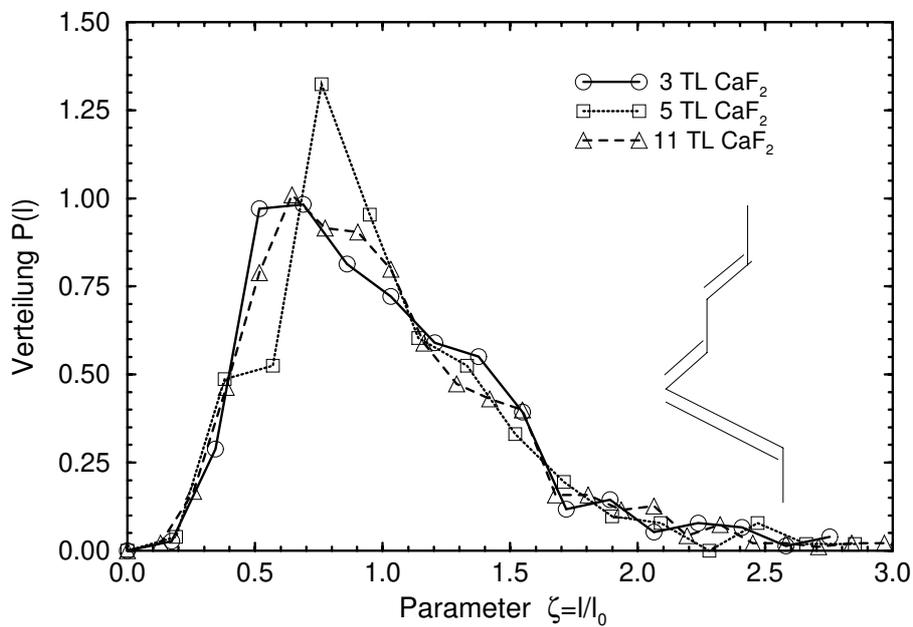


Abbildung 5.19: Streifen-, Dreieck- und Clusteranteile der Fläche.

Abbildung 5.20: Verteilungen der Dreieckkanten aus den Messungen mit 3 TL, 5 TL und 11 TL Bedeckung über dem Parameter $\zeta = l/l_0$. Dabei ist l die Kantenlänge und l_0 die mittlere Kantenlänge.

Da bei einer Bedeckung von 3 TL der Großteil der Fläche die Struktur der Cluster ausweist — diese aber die Fläche innerhalb dieser 3 TL erst bedecken müssen — liegt die Vermutung nahe, daß in der Startphase des Wachstums die Ausbildung der Fläche mit Clustern dominiert. Ob die Fläche allerdings während des Wachstums diese clusterartige Struktur aufweist, konnte hier aufgrund der fehlenden Messungen im UVH nicht geklärt werden. Es besteht die Möglichkeit, daß sich erst ein Film von etwa einer Lage CaF bildet, der sich dann allerdings in Inseln mit einem Durchmesser von weniger als 5 nm umordnet. Ob diese Umordnung auf dem Einfluß beruht, daß die Proben der Luft ausgesetzt wurden, oder ob ein solcher Effekt beim Abkühlen der Schichten zum Abbau von Verspannungen einsetzt, bleibt leider Spekulation.

Zur Untersuchung des Wachstums der Dreiecke diente ein Auszählen der Kantenlängen der bei einer Bedeckung vorhandenen Dreiecke. Dazu wurden die Längen der Stufen in $[\bar{1}2\bar{1}]$ - und $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung durch Vermessen der Dreiecke in den Topographiescans gewonnen. Da die Form eines Dreieckes bei höheren Bedeckungen nicht mehr so gut bestimmt ist, gingen in die Zählung Kanten ein, wie sie (markiert durch Verdoppelung) in dem Inset von Abb. 5.20 auf der vorherigen Seite zu sehen sind. Da die Verteilungen der Kanten beider Richtungen im Rahmen der Statistik identisch sind, wurde (zwecks besserer Statistik) nur noch die Verteilung der Kanten insgesamt betrachtet. Stellt man die Verteilungen über der auf die mittlere Länge der Kanten einer Bedeckung normierten, dimensionslosen Parameter $\zeta = l/l_0$ dar, so sind die Verteilungen der verschiedenen Bedeckungen im Rahmen ihrer Fehler identisch. Die Werte der mittleren Kantenlänge und der entsprechenden Standardabweichung können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

	3 TL	5 TL	11 TL
$\langle l \rangle [\text{Å}]$	582.7	526.2	773.3
$rms\ l [\text{Å}]$	278.3	240.9	372.9

Zusammenfassend liegt also ein Wachstum des CaF_2 vor, das durch deutlich größere Strukturen als bei einer Wachstumstemperatur von 400°C bestimmt wird. Man kann ein rasches Schließen einer mit Inseln bedeckten Fläche — dies ist die aufgerissene CaF_2 -Grenzschicht — durch das Auffüllen einzelner Terrassen mit CaF_2 beobachten. Dabei wird offenbar das Wachstum über die Stufenkanten behindert, da diese streifenförmigen Strukturen ein stark anisotropes Seitenverhältnis aufweisen. Die Längenausdehnung dieser Strukturen liegt im Mikrometerbereich, die Breite dagegen bei etwa 70 nm. Aus den Strukturen wachsen in Richtung der durch das Silizium vorgegebenen Abwärtsstufung dreieckige Inseln heraus. Die Orientierung der Kanten dieser Inseln entspricht einer Typ-B-Orientierung des CaF_2 bezogen auf das Siliziumsubstrat. Die identischen skalierten Kantenlängenverteilungen der verschiedenen Bedeckungen lassen den Schluß zu, daß die Nukleation dieser Inseln während des gesamten Wachstumsprozesses geschieht.

5.3.3 Das Wachstum bei 630°C

Es werden hier CaF_2 -Schichten betrachtet, die bei etwas veränderten Wachstumsparametern hergestellt wurden: bei einer Temperatur von $T = 630^\circ\text{C}$ und einer Rate von $R = 0.1$ TL/min. Die Messungen, die hier gezeigt werden, wurden im Rahmen der Diplomarbeit von A. KLUST durchgeführt und sind dort auch im Detail beschrieben [Klu96]. Hier soll kurz auf die Punkte eingegangen werden, die im direkten Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen.

Betrachtet man den Topographiescan im linken Teil von Abb. 5.21 auf der nächsten Seite, der eine Schicht mit der Bedeckung von 4 TL zeigt, so findet man dort die gleichen Strukturen wie in den gerade dargestellten Messungen der Wachstumstemperatur von $T = 500^\circ\text{C}$. Es bilden sich ebenfalls Streifen aus, die jeweils einzelne Terrassen ausfüllen. Dies ist besonders deutlich in dem entsprechenden Lateralkraftscan im rechten Bild in Abb. 5.21 auf der nächsten Seite zu erkennen. Dort sind die Streifen als helle Bereiche (niedrige Lateralkraft = niedrige Reibung) zu erkennen. Entsprechendes wurde auch bei den Messungen des vorigen Abschnittes beobachtet.

Gegenüber den Messungen an den 500°C -Proben zeigt sich hier eine stärkere Anisotropie der Form der Streifen. So wurde ein minimales Verhältnis von Länge zu Breite von etwa 25:1 gemessen. Über das maximale Verhältnis kann keine Aussage gemacht werden, da keine Messungen über einen genügend großen Scanbereich zur Verfügung stehen. Es treten auch hier an den Streifen dreieckige Strukturen auf, die nun aber bis zu 500 nm ausgedehnt sind. Die restliche Fläche ist wieder mit Clustern bedeckt.

Zu den Messungen an den bei 500°C hergestellten Schichten bestehen allerdings einige Unterschiede: Zum Beispiel liegt die Dichte der Cluster um etwa 70% niedriger. Sie beträgt hier 3000 Cluster pro Mikrometer. Da man aber oftmals Cluster in Form kurzer Ketten beobachten konnte, kann die niedrigere Dichte auch auf eine etwas schlechtere Spitze, und damit auf eine geringere Auflösung hindeuten.

Ein weiterer Unterschied zu den Messungen an Proben, die bei der geringeren Temperatur mit CaF_2 bedampft wurden, ist an den Rändern der Dreiecken und den Rändern der Streifen zu erkennen. Es treten Überhöhungen auf. Oft sind die Ränder höher als die von ihnen eingeschlossene Fläche. Beispiele dafür zeigen Abb. 5.21 auf der nächsten Seite und Abb. 5.22 auf der nächsten Seite. In Abb. 5.22 sind zusätzlich die die Überhöhung charakterisierenden Größen, wie Höhe a der Überhöhung, deren Breite b und die Höhe der darunterliegenden Stufe eingetragen. Eine quantitative Auswertung dieses Effektes ist in Abb. 5.23 auf Seite 78 und Abb. 5.24 auf Seite 78 zu sehen. Daraus läßt sich folgern, daß solche Überhöhungen erst an einer genügend hohen Stufe, nämlich einer vierfach-Stufe, auftreten. Weder die Breite noch die Höhe der Überhöhung zeigen darüber hinaus eine deutliche Korrelation zu der Höhe der darunterliegenden Stufe. Die Kanten der Überhöhungen an Streifen sind auf das Innere der begrenzten Fläche durch $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Stufen ausgerichtet. Auf dreieckigen Strukturen nehmen die Stufen auch die ener-

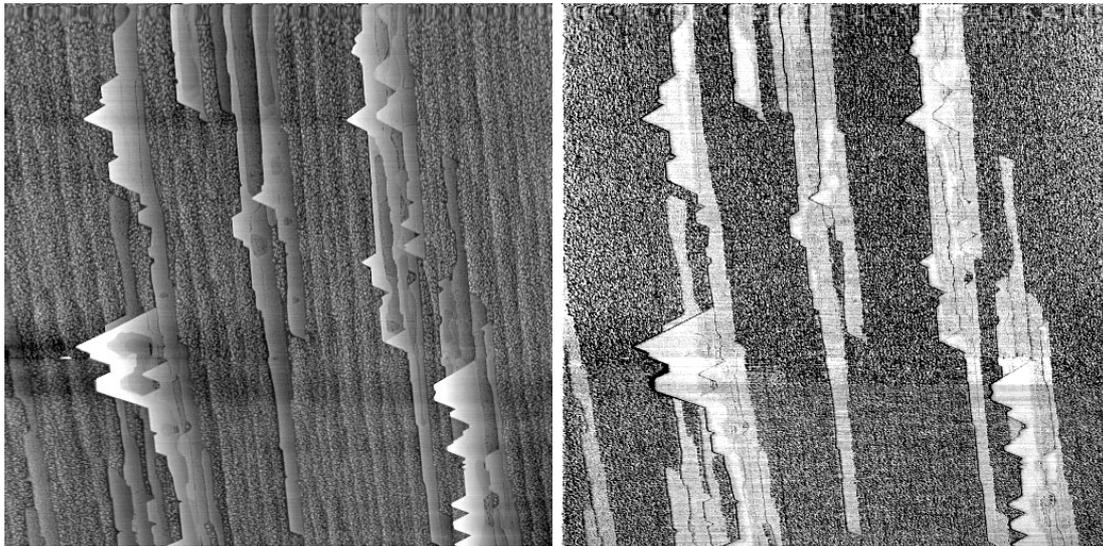


Abbildung 5.21: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Scans einer bei $T = 630^\circ\text{C}$, $R = 0.1\ \text{TL}/\text{min}$ mit 4 TL CaF_2 bedampften Siliziumprobe. Links ist der Topographie-, rechts der Lateralkraftscan zu sehen.

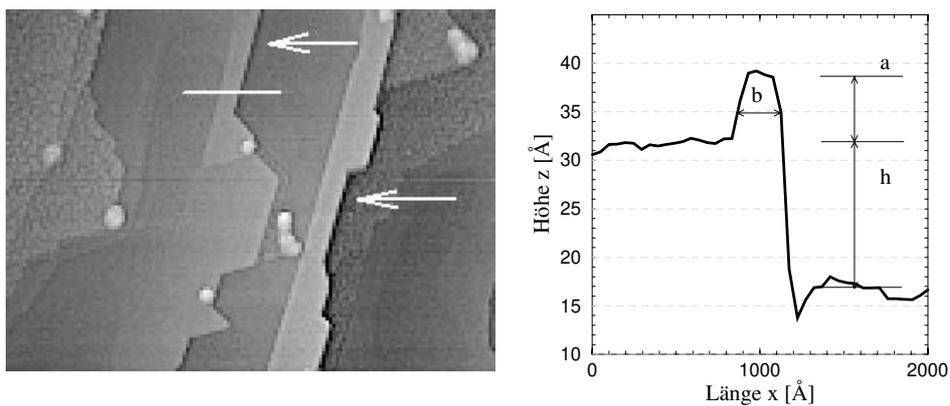


Abbildung 5.22: Bevorzugtes Wachstum an den Stufenkanten. Im linken Bild sieht man deutlich die Überhöhungen. Rechts ist ein Linescan durch eine Überhöhung dargestellt. Die Vertiefung am Fuß der Stufe wird durch Nichtlinearitäten der Piezos (Creep) bei der Bewegung der Spitze in Abwärtsrichtung verursacht.

getisch schlechtere $[1\bar{2}1]$ - und $[\bar{2}11]$ -Ausrichtung an⁵.

Somit ist bei den hier gewählten Wachstumsparametern ein qualitativ gleiches Wachstum wie bei dem Wachstum bei 500°C zu beobachten. Da bei der Temperatur von 630°C die Diffusionslänge der CaF_2 -Moleküle größer ist, besitzen auch die Strukturen, die während des Wachstums entstehen, entsprechend größere Ausdehnungen. Durch diese Tatsache wird ausgeschlossen, daß die Cluster den gleichen Wachstumsmechanismen unterliegen wie die Streifen oder die Dreiecke. Als neue Strukturen treten bei dieser erhöhten Wachs-

⁵Dies sind Angaben bzgl. der Orientierung des Siliziums!

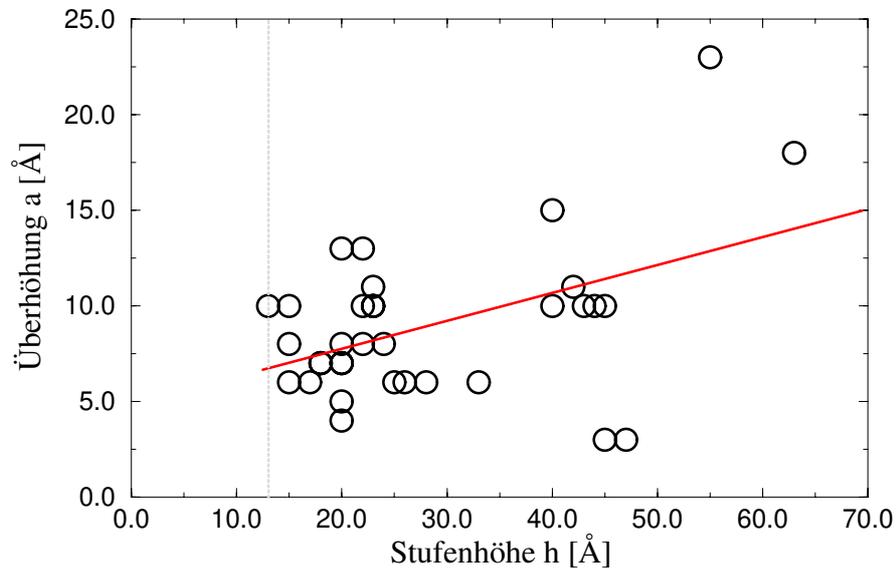


Abbildung 5.23: Überhöhung a an den Stufenkanten in Abhängigkeit von der Stufenhöhe h . Die senkrechte gestrichelte Linie zeigt den Einsatz der Kantenüberhöhungen bei 13 Å. Die durchgezogene Linie stellt eine Ausgleichsgerade durch die Meßwerte dar.

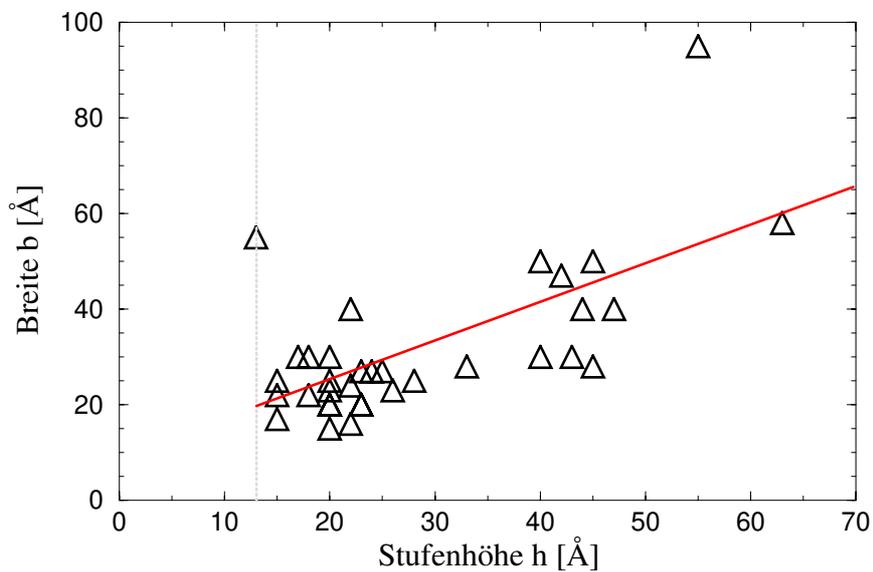


Abbildung 5.24: Abhängigkeit der Überhöhungsbreite b von der Höhe h der Stufen. Die senkrechte gestrichelte Linie zeigt den Einsatzpunkt der Überhöhungen bei 13 Å. Die durchgezogene Linie stellt eine Ausgleichsgerade durch die einzelnen Meßwerte dar.

tumstemperatur nun Überhöhungen von Kanten auf, für die allerdings die Existenz einer darunterliegenden Stufe von mindestens vier Lagen notwendig ist.

5.4 Wachstum bei hohen Temperaturen

Unter den bisher gewählten Wachstumsbedingungen kann man davon ausgehen, daß die Grenzfläche des Kalziumfluorides zum Silizium aus einer CaF_2 -Schicht besteht [DR95]. Geht man nun zu Temperaturen über, die oberhalb der Temperatur des Überganges zu einer CaF -Grenzfläche liegen, kann das Auswirkungen auf das Wachstum mit sich bringen. Ob, und wenn ja welche, Veränderungen auftreten, soll durch die folgenden Messungen geklärt werden.

5.4.1 Das Wachstum bei 750°C

Dazu wurde eine Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ für das Wachstum der Schichten gewählt. Die Rate betrug (wie in den Präparationen zuvor) $R = 0.4 \text{ TL/min}$ und es wurden Schichten verschiedener Dicke erzeugt. Da bei einer Temperatur von $T = 775^\circ\text{C}$ und einer Rate von $R = 0.3 \text{ TL/min}$ von DENLINGER et al. bereits ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht für das CaF_2 beobachtet wurde, kann man davon ausgehen, daß auch hier wieder ein relevanter Teil der CaF_2 -Moleküle desorbiert. Die im folgenden dargestellten Messungen wurden alle im UHV, und später noch einmal zur Kontrolle an Luft, durchgeführt. Somit war es hier — im Gegensatz zu Messungen an Proben der Wachstumstemperaturen von 500°C und 630°C — möglich, die Schichten mit dem Rasterkraftmikroskop *in-situ* zu vermessen.

Die Abbildungen 5.25 bis 5.28 zeigen Topographiescans der Oberfläche nach dem Angebot von 2, 5, 10, bzw. 43 TL CaF_2 . Zusätzlich sind für die beiden niedrigen Bedeckungen noch die Lateralkraftscans abgebildet. In den Topographiescans treten wieder Strukturen auf, die während des Wachstums bei niedrigen Temperaturen als Streifen und Dreiecke bezeichnet wurden. Allerdings sind in keinem der Scans Cluster aufgetreten — weder bei Messungen im UHV, noch bei Messungen an Luft. Dagegen sind die Abstände der Streifen in Richtung der Stufung mit denen der Wachstumstemperatur von 630°C vergleichbar. Die Abmessungen der Dreiecke liegen aber bei vergleichbaren Bedeckungen geringfügig darunter (etwa 10% beim Vergleich von 4 TL, 630°C zu 5 TL, 750°C). Diese Abweichung wird auf den Einfluß der Desorption des CaF_2 bei der hohen Wachstumstemperatur zurückgeführt.

Daß es durch das CaF_2 zum Wachstum einer nahezu geschlossenen Schicht auf dem Silizium kommt, kann aus den Lateralkraftbildern (siehe Abb. 5.25 auf der nächsten Seite und Abb. 5.26 auf der nächsten Seite) entnommen werden. Bei näherer Betrachtung sind zwei verschiedene Werte für die Lateralkraft in den Scans zu erkennen: ein geringer Wert (hell) auf den Streifen und Dreiecken und ein hoher Wert (dunkel) auf den restlichen Terrassen. Dies deutet auf zwei verschiedene chemische Umgebungen auf der Oberfläche hin. Außerdem ist in der Mitte des Lateralkraftscans von Abb. 5.25 auf der nächsten Seite ein dunkler Bereich zu sehen. Dieser stammt von einem zuvor durchgeführten Scan, in dem die Größe der Normalkraft zu Beginn relativ hoch war, dann aber reduziert wurde. Dadurch wurde die Struktur der Oberfläche verändert. Da auf einer reinen Siliziumprobe

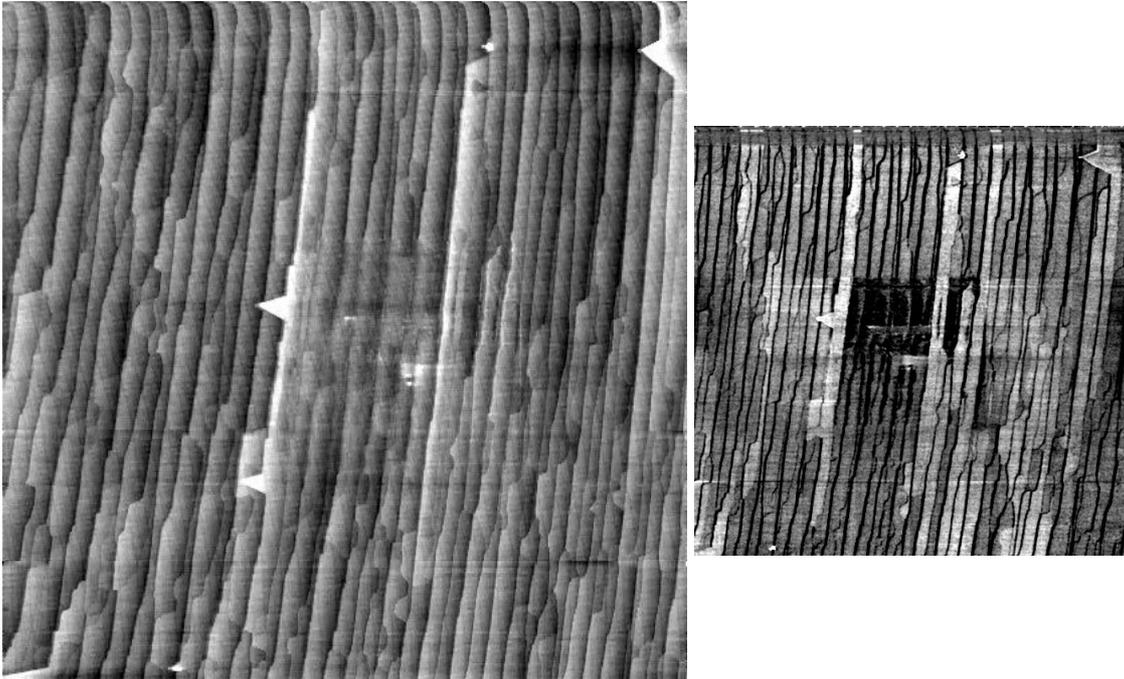


Abbildung 5.25: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographie- und Lateralkraftscan (links bzw. rechts) nach einem Angebot von 2 TL CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T = 750^\circ\text{C}$ und $R = 0.4\ \text{TL}/\text{min}$.

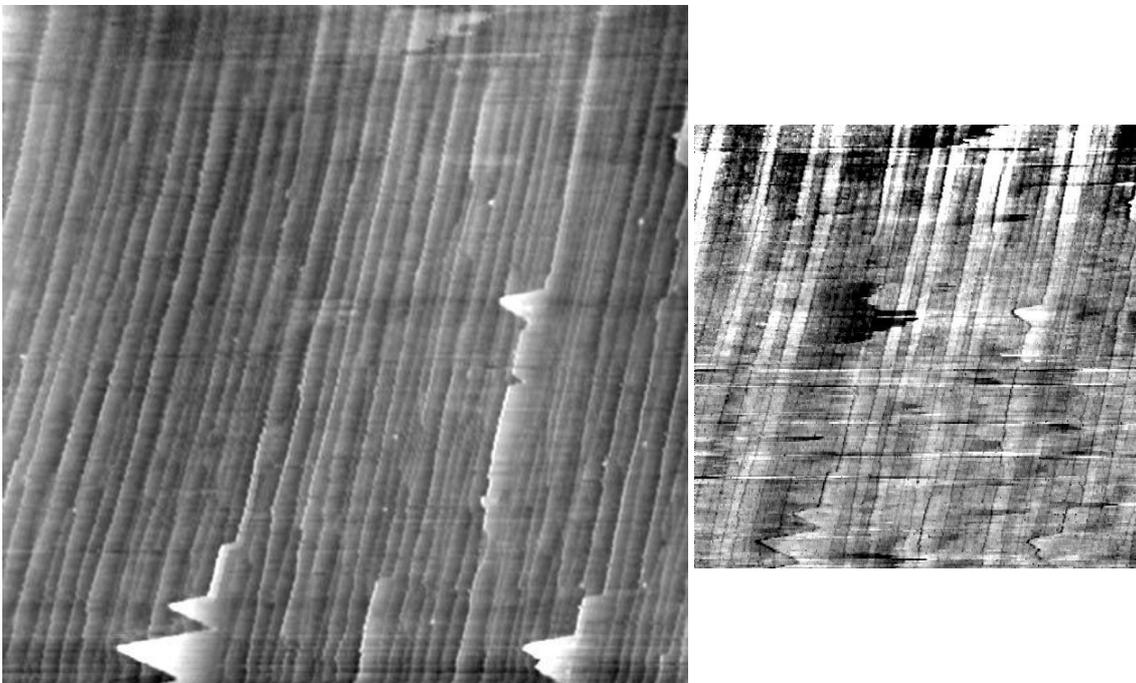


Abbildung 5.26: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographie- und Lateralkraftscan (links bzw. rechts) nach einem Angebot von 5 TL CaF_2 auf $\text{Si}(111)$ bei $T = 750^\circ\text{C}$ und $R = 0.4\ \text{TL}/\text{min}$.

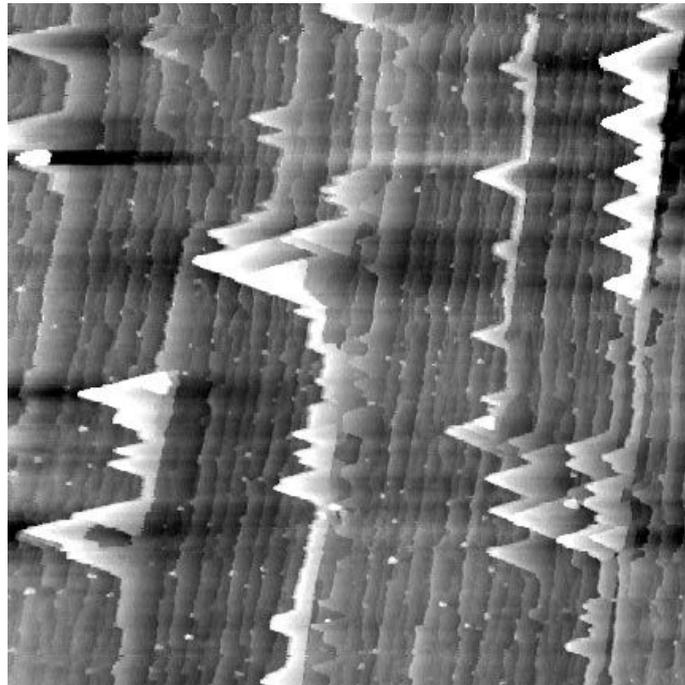


Abbildung 5.27: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographiescan nach einem Angebot von 10 TL CaF_2 auf Si(111). Herstellung der Schicht: Temperatur $T = 750^\circ\text{C}$, Rate $R = 0.4\ \text{TL}/\text{min}$.

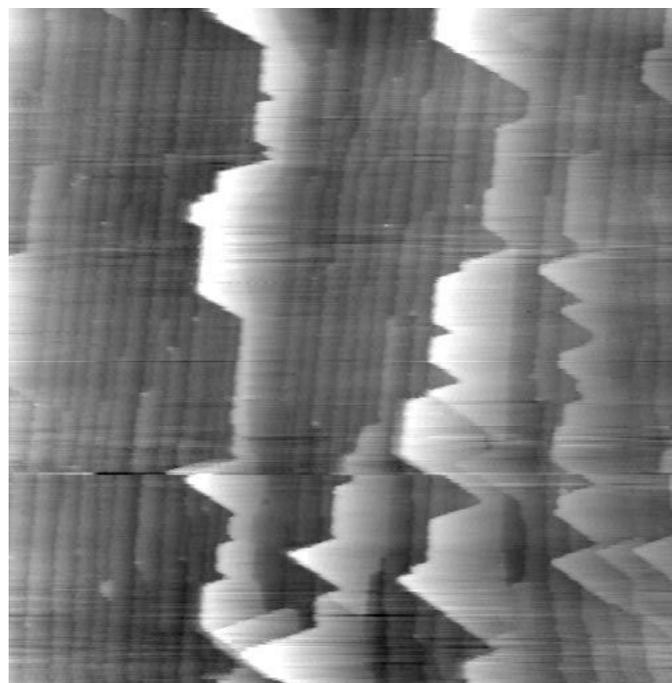


Abbildung 5.28: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographiescan nach einem Angebot von 43 TL CaF_2 auf Si(111). Herstellung der Schicht: Temperatur $T = 750^\circ\text{C}$, Rate $R = 0.4\ \text{TL}/\text{min}$.

solch ein Effekt nicht zu beobachten war, deutet der Effekt auf das Vorhandensein einer Adsorbatschicht hin. Diese Schicht wird hier als CaF -Schicht interpretiert. Die Existenz einer solchen Schicht gilt als gesichert (siehe dazu z.B. [TRLK89, KKNA91]).

Die beschriebene Schicht bildet den Stufenverlauf des Siliziumsubstrates vollständig nach. Um das zu verdeutlichen ist in Abb. 5.29 auf der nächsten Seite für die Bedeckung von 2 TL die Stufenhöhenverteilung dargestellt. Sie wurde wieder mit der Methode, die auf der Zerlegung der Stufenfolge in Trippel basiert, gewonnen. Darin ist zu sehen, daß bevorzugt zweifach-Stufen und zu gut wie keine Abwärtsstufen auftreten. In der entsprechenden Terrassenlängenverteilung in Abb. 5.30 auf der nächsten Seite wird eine deutliche Häufung um Längen von etwa 800 \AA sichtbar.

Betrachtet man die Topographiescans der Proben mit den Bedeckungen von 10 TL und 43 TL, so fällt auf, daß die Streifen in die Breite gewachsen sind. Ebenso verbreitern sich die Dreiecke bei 43 TL zu einer oftmals trapezförmigen Struktur. Diese Verbreiterung wird durch die Verteilung der Kantenlängen der dreieckigen, bzw. trapezförmigen Strukturen ebenfalls deutlich. Die Verteilungen sind in Abb. 5.32 auf Seite 84 dargestellt. Eine nahezu identische Form der normierten Verteilungen, und die nur geringfügig abweichenden mittleren Kantenlängen von 1327 \AA zu 1323 \AA , bestätigen das Wachstum in die Breite.

Damit scheint es, als sei die maximale Ausdehnung der Dreiecke in $[11\bar{2}]$ -Richtung limitiert. Betrachtet man in Abb. 5.31 auf Seite 84 die Anteile der sichtbaren Fläche, die von Streifen, Dreiecken und der CaF -Schicht eingenommen werden, so ist nach etwa 5 TL bis 10 TL eine Sättigung im Anteil der Streifen zu erkennen. Die Fläche der Dreiecke wächst dagegen noch langsam an. Das bedeutet, daß nun im wesentlichen ein Wachstum der Strukturen in die Höhe stattfindet. Das wird ebenfalls durch die Abhängigkeit der Dichte der Dreiecke über der Bedeckung deutlich:

Angebot CaF_2	2 TL	5 TL	10 TL	43 TL
Dichte [$\text{Anzahl}/\mu\text{m}^2$]	0.7	8.6	7.5	10.0
Fehler [$\text{Anzahl}/\mu\text{m}^2$]	± 0.25	± 0.28	± 1.3	± 1.5

Wie zu erkennen ist, bleibt die Dreieckdichte ab einer Bedeckung von 5 TL konstant. Es findet keine weitere Nukleation von Dreiecken statt.

Ebenso wie während der Messungen zu der Wachstumstemperatur von 630°C beobachtet man hier, daß Überhöhungen an Kanten auftreten. In Abb. 5.27 auf der vorherigen Seite ist das besonders gut zu sehen. Die Überhöhungen folgen den Rändern der Dreiecke, bzw. den Ränder der Streifen an den Mehrfachstufen. In Abb. 5.28 auf der vorherigen Seite findet man dagegen Überhöhungen in dieser Ausprägung nicht. Das ist ein weiteres Indiz für das Wachstum der Strukturen in die Höhe.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei einer Wachstumstemperatur von $T = 750^\circ\text{C}$, ebenso wie bei einer Wachstumstemperatur von 630°C , die Morphologie der Oberfläche durch Strukturen auf einer Skala von einigen hundert Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern bestimmt wird. Diese Strukturen bestehen aus dreieckigen In-

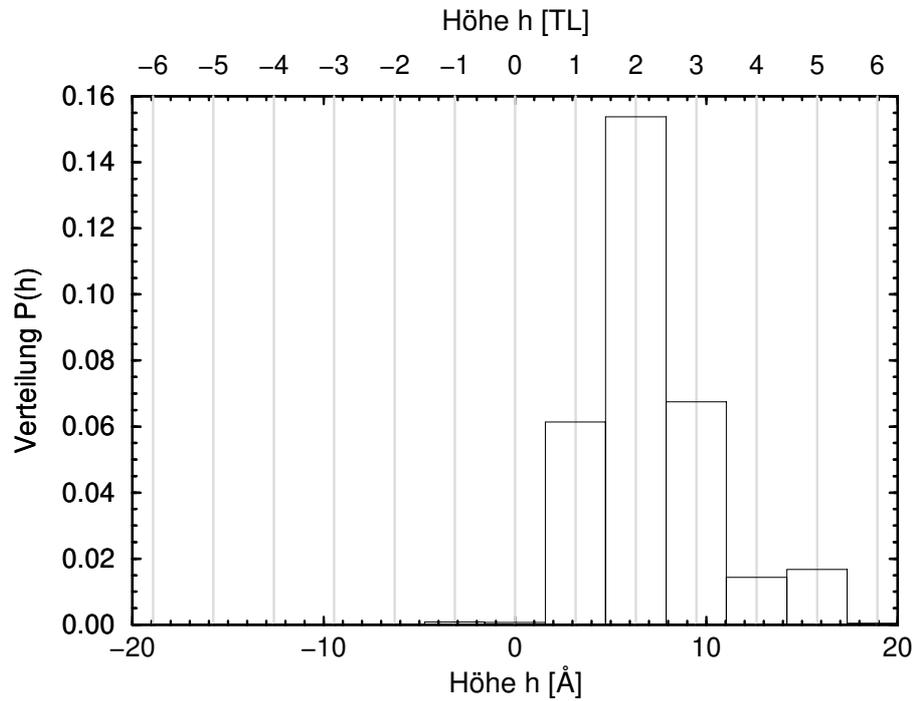


Abbildung 5.29: Stufenhöhenverteilung $P(h)$ der Schicht nach dem Angebot von 2 TL CaF_2 .

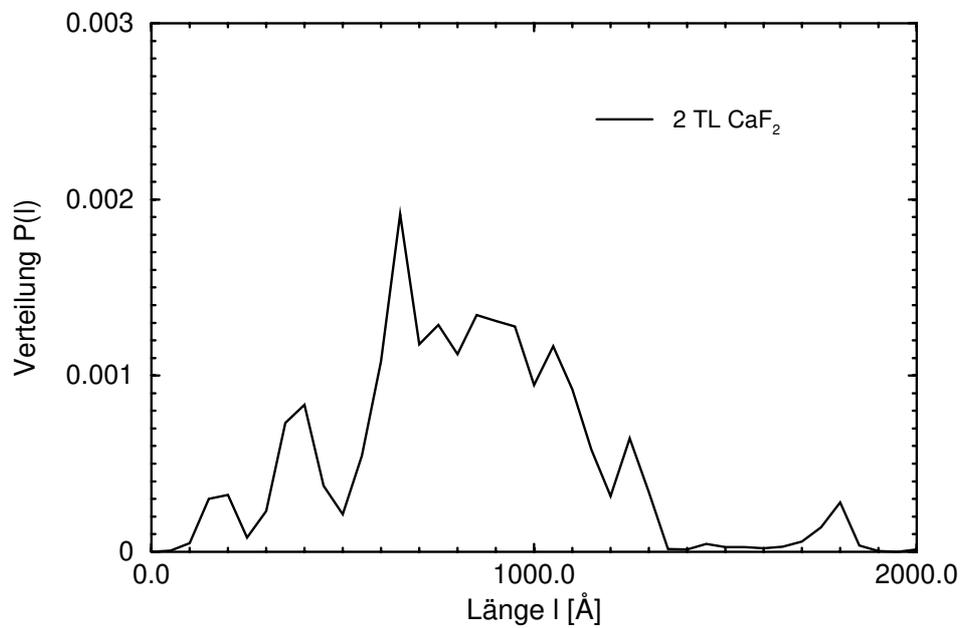


Abbildung 5.30: Terrassenlängenverteilung $P(l)$ der Schicht nach dem Angebot von 2 TL CaF_2 .

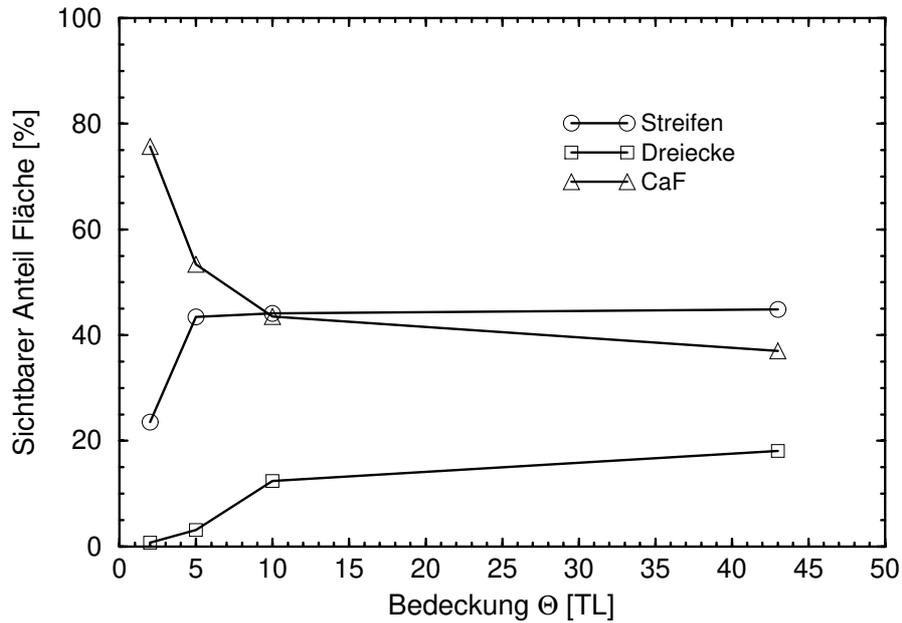
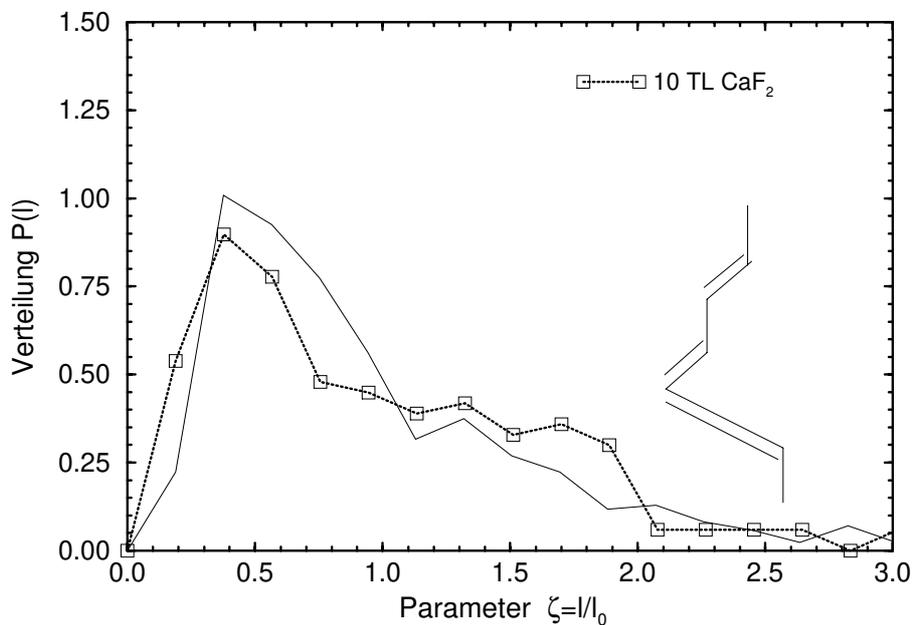


Abbildung 5.31: Streifen-, Dreieck- und Clusteranteile der Fläche.

Abbildung 5.32: Verteilungen der Dreieckskanten aus den Messungen mit dem Angebot von 10 TL und von 43 TL CaF_2 über dem Parameter $\zeta = l/l_0$. Dabei ist l die Kantenlänge und l_0 die mittlere Kantenlänge.

seln, die über die Stufenkanten hinaus wachsen, und in einem Wachstum von Streifen auf Terrassen, das stark anisotrop ist. Das Wachstum über die durch das Substrat vorgegebenen Stufenkanten hinweg wird behindert. Die laterale Ausdehnung dieser Strukturen in $[11\bar{2}]$ -Richtung, die zu einem Wachstum in die Höhe führt, ist begrenzt.

Außerdem besteht hier ein deutlicher Unterschied zum Wachstum bei 630°C in der Art der verbleibenden Fläche. Es treten keine Inselstrukturen mit einem geringen Durchmesser von etwa 5 nm auf, sondern die Fläche ist homogen glatt. Damit kommt der Einfluß der chemisch und trukturell veränderten Grenzfläche zum Tragen.

5.4.2 Das Wachstum bei 840°C

Betrachtet man die Siliziumausgangsfläche, so tritt bei einer Erhöhung der Temperatur bei $T = 840^\circ\text{C}$ der Phasenübergang von der 7×7 rekonstruierten zur unrekonstruierten 1×1 -Oberfläche auf. Weiterhin ist bekannt, daß sich bei einer Rate von $R = 0.3 \text{ TL/min}$ und einer Temperatur von $T = 775^\circ\text{C}$ ein Adsorptions-Desorption-Gleichgewicht für CaF_2 -Moleküle auf der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche einstellt [DR95]. Damit stellt sich die Frage, welchen Einfluß das CaF_2 unter solchen Bedingungen auf die Oberfläche hat. Zur Klärung dieser Frage wurden 5 TL CaF_2 bei einer Temperatur von $T = 840^\circ\text{C}$ mit einer Rate von 0.4 TL/min auf eine $\text{Si}(111)$ -Probe aufgebracht. Das Resultat dieser Präparation ist in Abb. 5.33 auf der nächsten Seite zu sehen. Die Daten wurden im UHV mit dem Rasterkraftmikroskop aufgenommen. Das linke Bild zeigt den Topographiescan der Oberfläche, das rechte den entsprechend gleichzeitig gemessenen Lateralkraftscan. Auch hier besteht eine Morphologie, die von einer nahezu regelmäßigen Stufenfolge bestimmt wird. Im Gegensatz zu allen bisherigen Messungen ändert sich allerdings die Breite der Terrassen — man beachte die Größe des Bildes von $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$.⁶ Die Abfolge der Stufen und Terrassen ist in Abb. 5.34 auf der nächsten Seite noch einmal als Linescan dargestellt. Wie dort deutlich zu sehen ist, liegen die Terrassenbreiten etwa bei 300 nm bis 400 nm, die Stufenhöhen betragen zwischen 40 \AA und 50 \AA . Im mittleren Teil des Linescans, dort wo sich die Nichtlinearitäten der Piezos nicht ganz so stark bemerkbar machen, ist ein fast regelmäßiger Stufenzug ausgebildet. Eine quantitative Auswertung eines größeren Bereiches konnte nicht durchgeführt werden, da massive Störungen in Form von Spikes des Normalkraftsignals während des Scannens auftraten. Diese Spikes konnten z.T. herausgefiltert werden, aber es konnte trotzdem keine sinnvolle Analyse der Topographiedaten in Hinsicht auf z.B. eine Terrassenlängenverteilung vorgenommen werden. Die starken Störungen sind auch im Lateralkraftsignal, das im rechten Teil der Abb. 5.33 auf der nächsten Seite zu sehen ist, vorhanden. Zusätzlich sind darin auch mehrere dunkle, runde Bereiche mit einem Durchmesser von bis zu $1.4 \mu\text{m}$ zu erkennen. In diesen Bereichen ist die Reibung vermindert. Worin diese Veränderung des Lateralkraftsignals begründet liegt, konnte bisher nicht geklärt werden.

Nach den Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop erfolgte eine weitere Untersuchung mit LEED. Es bildete sich eine 3×1 -Überstruktur, die alle drei Rotationsdomänen aufwies. Diese Überstruktur ist typisch für Submonolagen-Bedeckungen von Kalziumfluorid auf $\text{Si}(111)$ -Oberflächen. Die Überstruktur tritt auch bei reinen Kalziumschichten auf, die bei Raumtemperatur auf dem $\text{Si}(111)$ -Substrat im UHV abgeschieden, und dann auf einer Temperatur von 700°C für wenige Sekunden getempert werden.

Bei diesem Experiment ist also durch das Angebot von CaF_2 -Molekülen Kalzium auf die Oberfläche aufgebracht worden. Außerdem wurde die Stufung der Oberfläche so verändert, daß zwar ein regelmäßiger Stufenzug bestehen bleibt, es aber zur Ausbildung von Terrassen kommt, die — im Gegensatz zu der reinen, fehlgeneigten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche — eine dreimal größere Terrassenbreite aufweisen.

⁶Die Verzerrungen des Scans zeigen hier deutlich Auswirkungen der Nichtlinearitäten der Piezos!

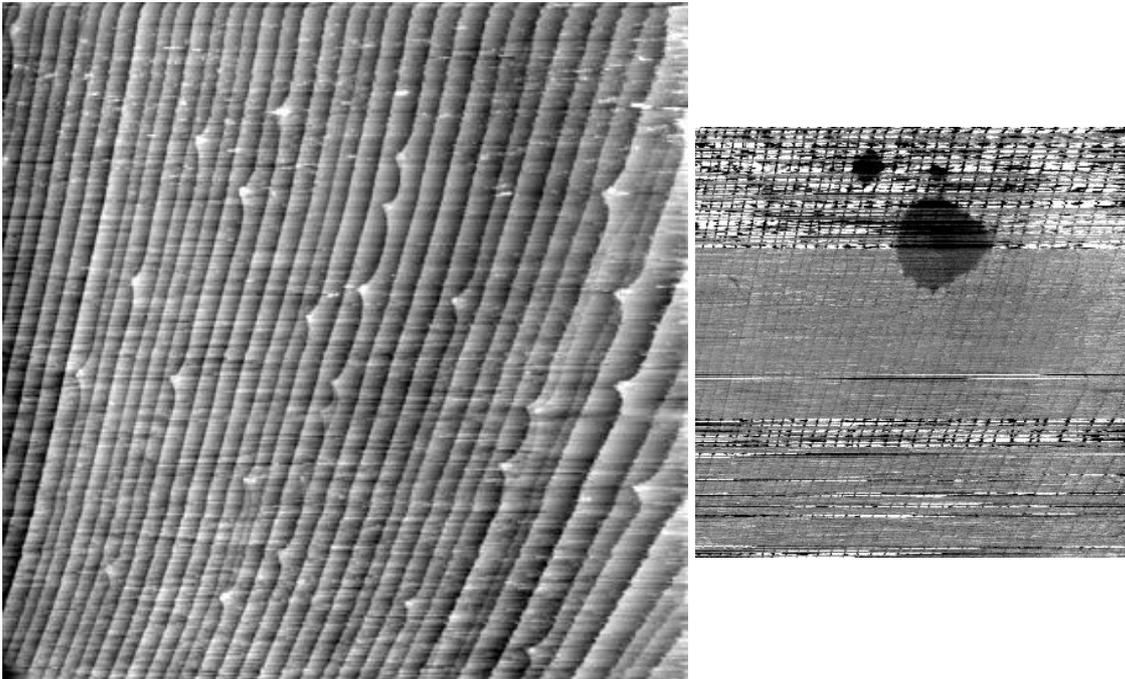


Abbildung 5.33: $7\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ Topographie- und Lateralkraftscan (links bzw. rechts) nach dem Angebot von 5 TL CaF_2 bei $T = 840^\circ\text{C}$ und Rate $R = 0.4\ \text{TL}/\text{min}$.

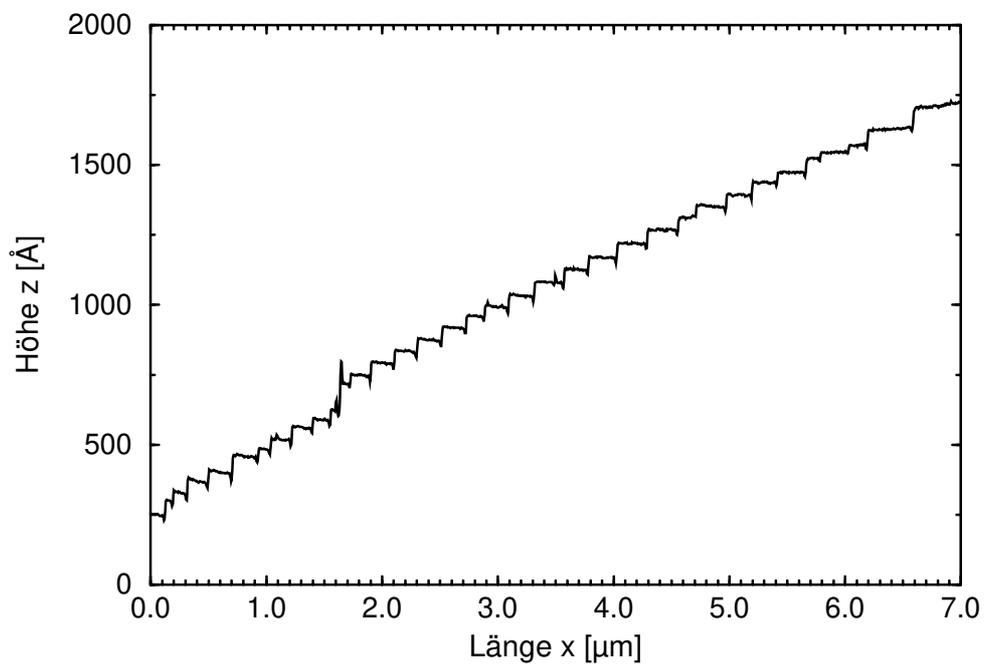


Abbildung 5.34: Linescan aus dem Topographiesignal aus Abb. (5.33). Es zeigt sich ein regelmäßiger Stufenverlauf. Die beiden Randbereiche des Linescans sind durch Nichtlinearitäten der Piezos deutlich verzerrt.

5.5 Die thermisches Behandlung der Oberfläche

Nachfolgend werden Messungen an getemperten CaF_2 -Schichten vorgestellt. Die Intention dieser Untersuchungen liegt in der Trennung von kinematischen Wachstumseffekten zu Effekten, die durch das thermische Gleichgewichtsverhalten bestimmt sind. Dazu wurde eine Schicht, wie sie in Abschnitt (5.3.1) bereits ausführlich beschrieben wurde, erzeugt und danach sukzessive auf den Temperaturen von 600°C , 750°C und 840°C für jeweils 10 Minuten gehalten. Zwischen diesen Temperschritten wurde die Oberflächenmorphologie mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmt.

Ein kurzer Rückblick auf die Ausgangsfläche zeigt, daß diese durch zwei Strukturen bestimmt wird: Einerseits bilden sich Terrassen mit einer Breite von 80 nm bis 90 nm, die durch Drei- bis Vierfachstufen getrennt werden, andererseits sind auf diesen Terrassen Inseln mit einer Höhe von einer Lage CaF_2 und einem mittleren Durchmesser von 300 nm zu finden. Aus der Form der Inseln ist auf ein Typ-B-Wachstum des Kalziumfluorides zu schließen.

Nach dem ersten Temperschritt von 600°C zeigen sich bereits Veränderungen. So treten, wie auf dem linken Bild der Abb. 5.35 auf Seite 90 zu erkennen ist, keine Inseln auf den Terrassen mehr auf. Der Topographiescan weist auf den Terrassen nur noch glatte Bereiche, die nahezu die gesamte Breite der Terrassen zwischen den Mehrfachstufen einnehmen, auf. Die Kanten dieser glatten Bereiche besitzen eine Ausrichtung in die $[01\bar{1}]$ - und $[\bar{1}01]$ -Richtung. Damit werden die energetisch günstigsten Stufen bevorzugt angenommen. Besonders stark tritt diese Ausrichtung der CaF_2 -Stufen an den oberen Kanten der Mehrfachstufen auf und führt zu einer mesoskopischen Kinkenbildung. Daß es sich bei dem beobachteten Zick-Zack-Verlauf der Kanten der Mehrfachstufen um einen Abbildungsartefakt handelt, kann durch das Auftreten kleiner, gerader Kanten ausgeschlossen werden. Diese geraden Kanten besitzen eine größere Länge als die typische Zick-Zack-Struktur. Außerdem ist die Lage der Strukturen nicht über mehrere Mehrfachstufen hinweg korreliert, was gegen eine Erzeugung durch die Bildverarbeitung spricht.

Aus dem Lateralkraftsignal im rechten Teil der Abb. 5.35 auf Seite 90 kann lediglich auf die größtenteils homogene Struktur der Oberfläche geschlossen werden. Es treten vereinzelt kleine Bereiche mit erhöhter Reibung (dargestellt als helle Punkte, Durchmesser kleiner als 20 nm) auf, die im Topographiesignal Inseln mit einer Höhe von bis zu 30 \AA entsprechen.

Um die Korrelationen zwischen den Stufenhöhen und den Terrassenlängen besser veranschaulichen zu können, wurden entsprechende Diagramme erstellt. Sie sind in Abb. 5.36 auf Seite 90 dargestellt. Aus dem Höhen-Höhen-Histogramm benachbarter Stufen zeigt sich der grundlegende Unterschied zu der Ausgangsfläche: Es treten praktisch keine Abwärtsstufen auf, sondern die Stufenhöhen häufen sich bei 9 \AA bis 12 \AA , was Drei- bis Vierfachstufen des CaF_2 entspricht. In dem Längen-Längen-Histogramm der Terrassen findet man eine ähnliche Konzentration. Im Gegensatz zu denen der Ausgangsfläche bei 315 \AA liegen die Terrassenlängen nun bevorzugt bei Längen um die 600 \AA . Aus den beiden

Diagrammen ist ersichtlich, daß eine höhere Homogenität der getemperten Oberfläche im Gegensatz zur Ausgangsfläche besteht.

Nach einem zweiten Tempersschritt von 10 Minuten bei einer Temperatur von 750°C zeigt sich erneut ein leicht verändertes Bild der Oberfläche. Betrachtet man den Topographiescan in Abb. 5.37 auf Seite 91, so fallen zuerst einmal die hell abgebildeten Inseln mit einem Durchmesser von 20 nm bis 50 nm auf. Diese Inseln befinden sich immer an den Rändern von Terrassen. Ihre Höhe beträgt etwa 10 Prozent ihres Durchmessers. Eine Kontamination der Oberfläche aus dem umgebenden Restgas kann nicht zur Erklärung dieser Inseln herangezogen werden, da der Druck in der Apparatur während des Tempersschrittes nicht über 10^{-7} Pa anstieg. Weil die Form der Inseln nur schwer in Einklang mit der Form von CaF_2 -Inseln zu bringen, und auch bekannt ist [OUBB87], daß bei dieser Temperatur von $T = 750^{\circ}\text{C}$ bereits eine signifikante Desorption von CaF_2 auftritt, bestehen die Inseln möglicherweise aus Kalzium.

Daß es zu einer Desorption von CaF_2 kommt, kann auch aus der Topographie in Zusammenhang mit den Lateralkraftdaten gefolgert werden. Im Lateralkraftsignal treten zwei verschiedenen Werte für Terrassen auf. Den Wert, der einer erhöhten Reibung zuzuordnen ist, erhält man auf den untersten Terrassen zwischen den Mehrfachstufen. Dies deutet darauf hin, daß dort schon die Grenzschicht sichtbar wird. Um die oben erwähnten Inseln herum tritt auch oft ein lochartiger Bereich auf, der einer Verarmungszone (denuded zone) ähnlich ist. Beide Phänomene deuten auf eine Desorption von CaF_2 hin, die von den Kanten der Mehrfachstufen ausgeht. Die CaF_2 -Schicht wird so lagenweise abgetragen.

Die zunehmende Inhomogenität der Oberfläche läßt sich auch in den Histogrammen der Stufenhöhen und Terrassenlängen in Abb. 5.38 auf Seite 91 wiederfinden: Es treten erneut Abwärtsstufen auf und die Längen der Terrassen sind weniger korreliert.

Diese Tendenz zur Zerstörung der CaF_2 -Schicht wird nach einem weiteren Tempersschritt von 10 Minuten auf einer Temperatur von 840°C durch die danach gewonnenen Topographie- und Lateralkraftscans in Abb. 5.39 auf Seite 92 bestätigt. Der Anteil der Inseln ist größer geworden und die Inseln selbst haben an Größe zugenommen. Gleichzeitig ist es fast unmöglich geworden, die Oberflächenmorphologie abzubilden, da die lateralen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe extrem zugenommen haben. Das spiegelt sich in dem sich stark verändernden Lateralkraftsignal wieder, das z. T. so hoch wurde, daß eine signifikante Kopplung in das Normalkraftsignal stattfand.

Außerdem scheint sich die Spitzenform während des Scannens zu verändern. Dadurch ist die Qualität der gezeigten Bilder leider relativ schlecht: Es tritt eine hohe Anzahl von Spikes auf, die in der Darstellung des Topographiescans dazu führen, daß sie nach einer zeilenweisen Regression eine scheinbar stark variierende Höhe vortäuschen.

Die Auswertung der Terrassenlängen und Stufenhöhen in Abb. 5.40 auf Seite 92 gibt die Aufräuhung der Oberfläche wieder. Die Korrelation zwischen benachbarten Terrassen, bzw. Stufen, ist nur noch gering.

Im Gegensatz zu den Messungen an der — bei einer Wachstumstemperatur von

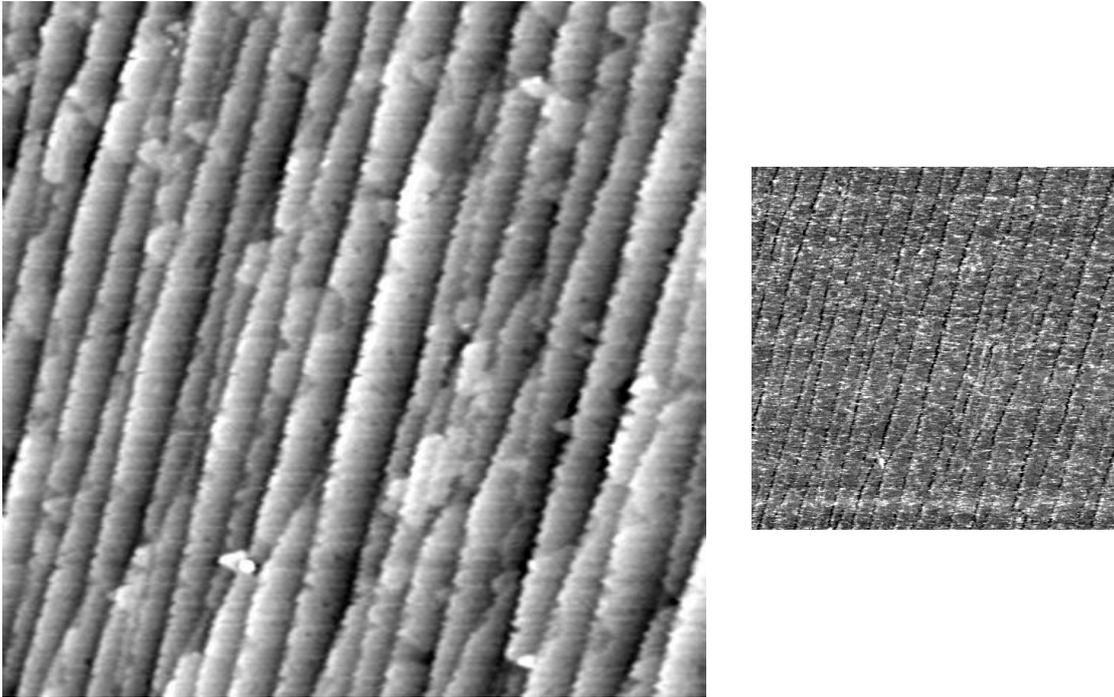


Abbildung 5.35: $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ Topographie- und Lateralkraftscan (links bzw. rechts) nach dem 600°C Temperschnitt.

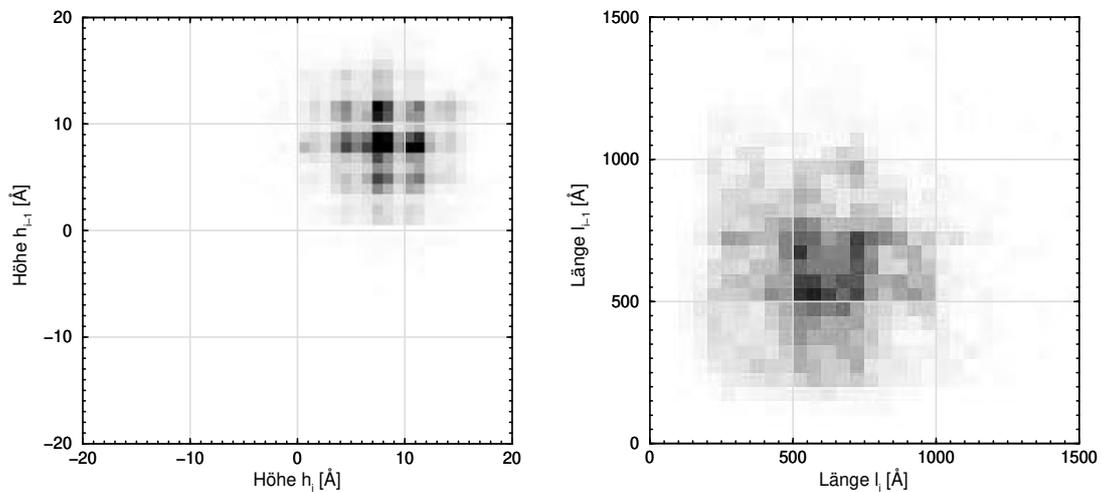


Abbildung 5.36: Höhen-Höhen- und Längen-Längen-Histogramme der Oberfläche nach dem 600°C Temperschnitt.

$T = 840^\circ\text{C}$ — hergestellten Schicht, liegt hier immer noch die unveränderte Stufung des Substrates vor, wie sie nach der Präparation der Siliziumausgangsfläche auftritt. Somit findet keine Umordnung der Stufenfolge statt.

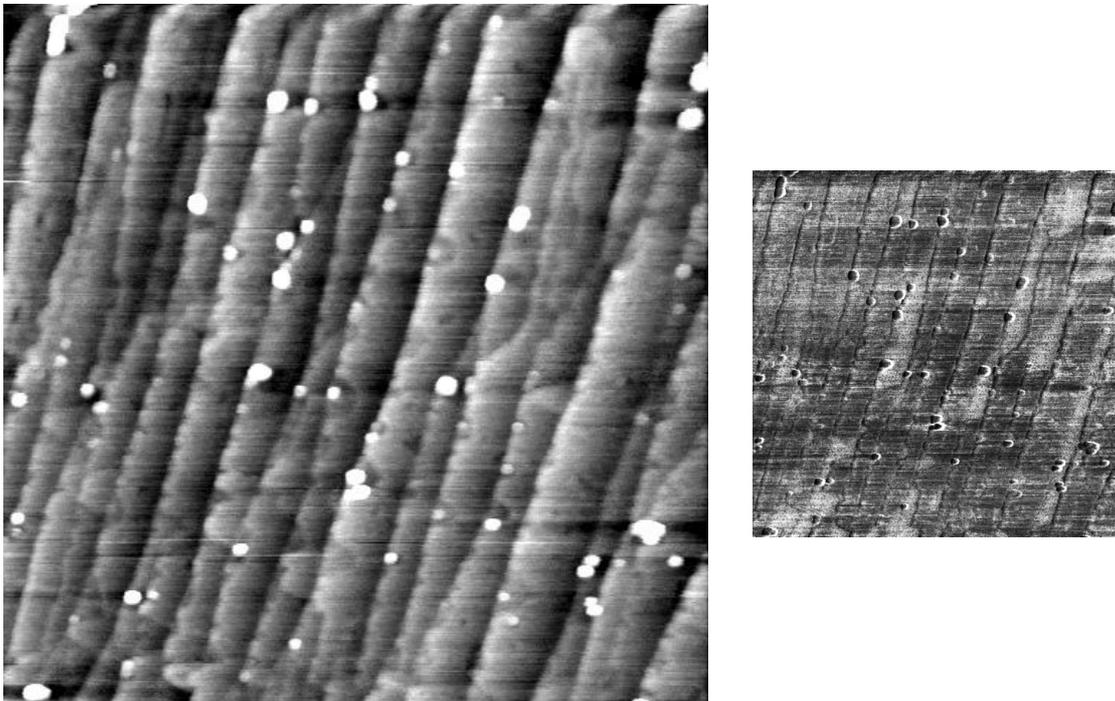


Abbildung 5.37: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ Topographie- und Lateralkraftscan (links bzw. rechts) nach dem 750°C Temperschnitt.

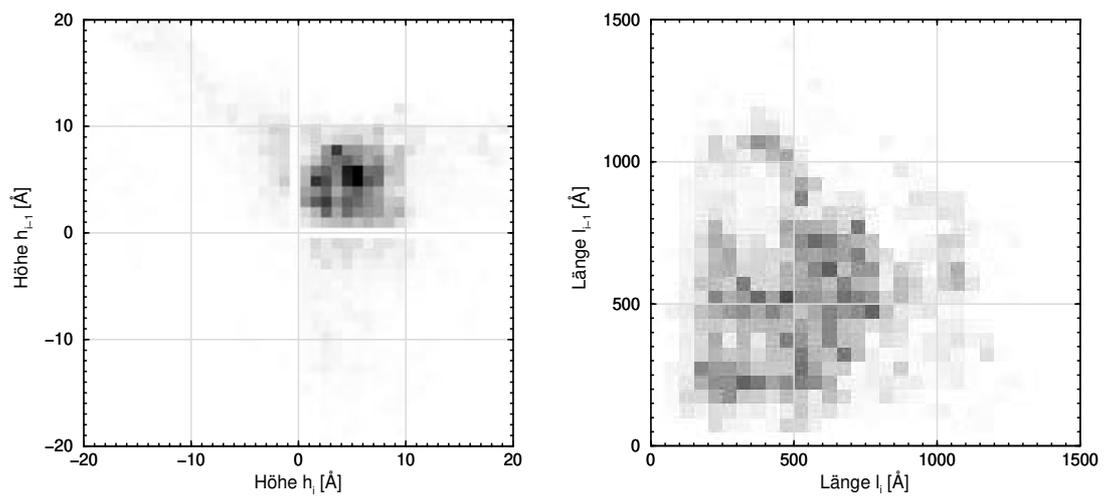


Abbildung 5.38: Höhen-Höhen- und Längen-Längen-Histogramme der Oberfläche nach dem 750°C Temperschnitt.

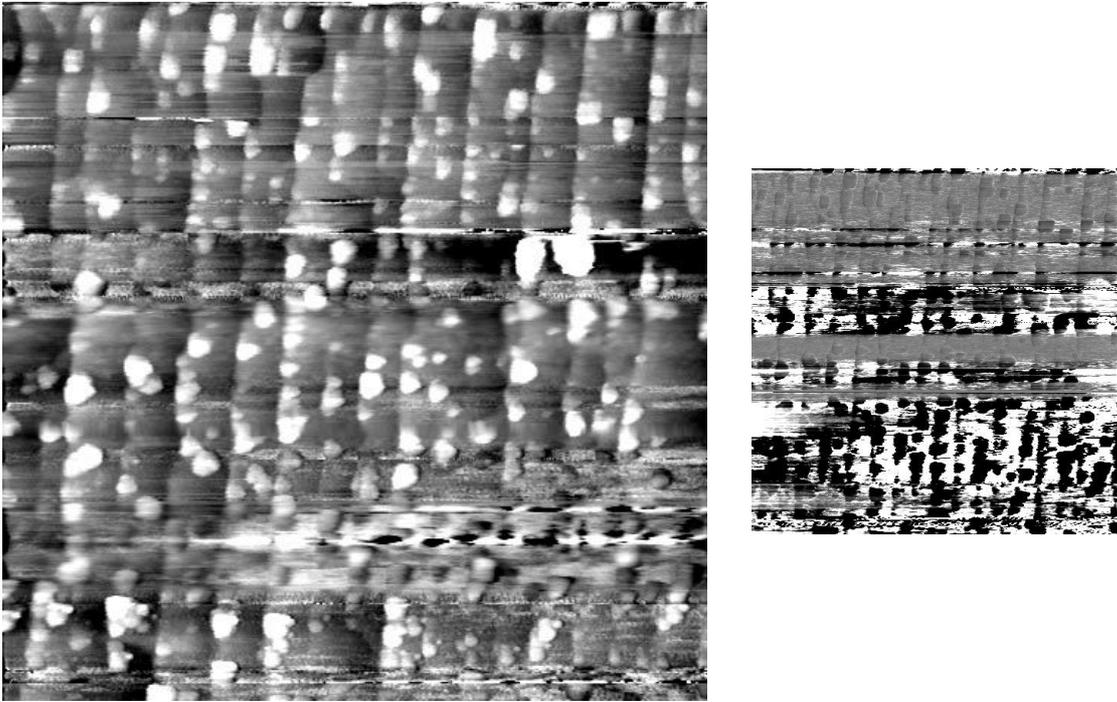


Abbildung 5.39: $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ Topographie- und Lateralkraftscan (links bzw. rechts) nach dem 840°C Temperschnitt.

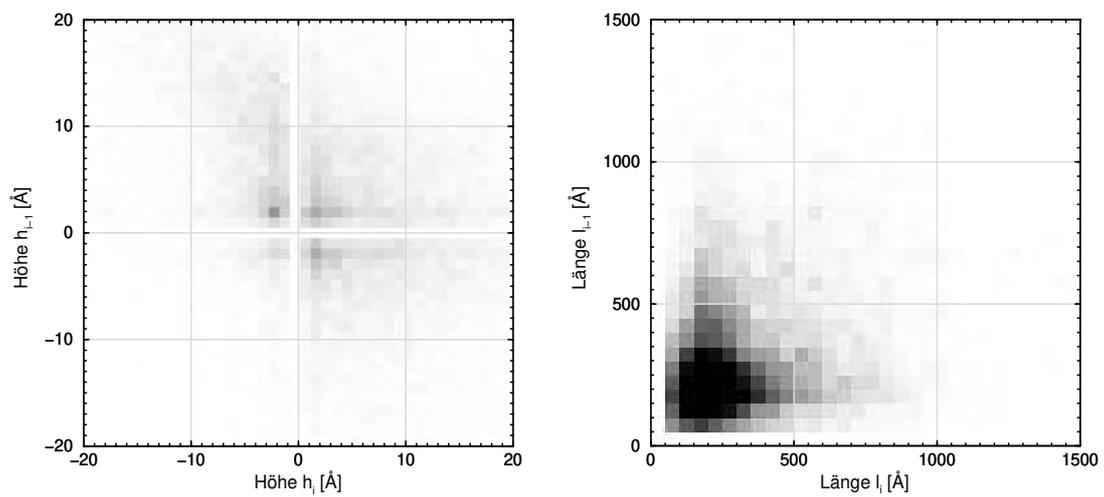


Abbildung 5.40: Höhen-Höhen- und Längen-Längen-Histogramme der Oberfläche nach dem 840°C Temperschnitt.

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Abschnitt der Arbeit sollen die Messungen nun zusammenfassend beurteilt werden. Modelle für das im Rahmen der durchgeführten Versuche gefundene Wachstum werden aufgestellt und in Vergleich zu Messungen und Modellen gesetzt, die aus der Literatur bereits bekannt sind.

In den Untersuchungen bei der Wachstumstemperatur von 400°C treten Inseln von einem mittleren Durchmesser von etwa 350 Å auf den Terrassen auf. Aus der Richtung der bevorzugten Inselkanten ([1 $\bar{1}$ 0] und äquivalente) wird auf ein Typ-B-Wachstum des Kalziumfluorides geschlossen. Das stimmt mit Angaben aus der angeführten Literatur [SMIT96, SHK⁺94, ITI⁺96, SAS⁺96] überein.

Da die Höhe dieser Inseln eine Lage beträgt, aber bereits fünf Lagen an CaF₂ angeboten worden sind und bei dieser Temperatur keine nennenswerte Desorption von CaF₂ stattfindet, müssen die darunterliegenden Terrassen auch aus CaF₂ bestehen. Es ist also ein Wachstum von CaF₂-Inseln auf einer geschlossenen CaF₂-Unterlage zu beobachten. Damit wächst das CaF₂ Lage-für-Lage und es liegt ein quasi-homoepitaktisches Wachstum vor. Folgt man daher dem Wachstumsmodell von MYERS-BEAGHTON und VVENDENSKY [MBV90] für ein homoepitaktisches Wachstum auf vicinalen Flächen, so kann die Höhe der Diffusionsbarriere berechnet werden. Zur Beschreibung der Wachstumskinetik werden zwei dimensionlose Parameter eingeführt:

$$\alpha = Ra^2w^2/D \quad \beta = w^2/a^2 \quad (6.1)$$

Dabei ist α das Verhältnis der Depositionsrate pro Einheitszelle (Rate R mit der Fläche a^2 multipliziert) zu der Rate, mit der Atome zu den Stufenkanten diffundieren (Oberflächendiffusionskonstante D durch das Quadrat der Terrassenbreite w dividiert). Der Parameter β kennzeichnet die Anzahl der Plätze, die ein Admolekül während der Diffusion zum Stufenrand durchläuft. Je nach der Größe der beiden Parameter können verschiedene Wachstumsbereiche auftreten:

$\alpha\beta < 1$	Ausbildung von Stufenwachstum (<i>step-flow</i>)
$\alpha > 1$	Ausbildung von Inselwachstum
$\alpha < 1, \quad \alpha\beta > 1$	Mischung aus Insel- und Stufenwachstum

Betrachtet man die Abstände der Inseln in den Messungen bei der Wachstumstemperatur von 400°C , so liegen diese — wie auch die mittleren Terrassenlängen in Richtung der Stufung — bei etwa einem Drittel der durch das Substrat vorgegebenen Terrassenbreite von 90 nm. Damit nimmt der Parameter α den Wert 3 an und es kann daraus die Diffusionskonstante D bestimmt werden.

$$D = \frac{Ra^2w^2}{\alpha} = a^2\nu \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad (6.2)$$

Dabei ist $\nu = 10^{13}$ die optische Phononenfrequenz des CaF_2 [HLO95] und E_d die Aktivierungsenergie der Diffusion. Mit den Parametern der Aufdampfmessung und den Daten aus den Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen ergibt sich die Aktivierungsenergie E_d zu 1.18 eV mit einem Fehler von ± 0.08 eV. Diese Aktivierungsenergie beschreibt die Diffusion von CaF_2 -Molekülen auf einer CaF_2 -Schicht. Der hier erhaltene Wert ist 0.4 eV niedriger als der Wert, der in der Arbeit von HESSINGER et al. [HLO95] für die Diffusion von CaF_2 auf CaF_2 angegeben wird (1.6 eV). Der Unterschied dieser Arbeit zu der Veröffentlichung von HESSINGER liegt in den gewählten Parametern des Wachstums: In der Arbeit von HESSINGER et al. ist sowohl die Rate als auch die Temperatur höher. Es wurde dort also eine CaF-Grenzschicht generiert. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte ebenfalls auf einem anderen Weg — es wurde ein Modell zur Nukleation von CaF_2 auf CaF_2 -Inseln auf der CaF-Grenzschicht aufgestellt. Zieht man einen weiteren Literaturwert von MATHET et al. [MNVDOG95] heran, der in einem ähnlichen Wachstumsbereich wie bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt hat, so ergibt sich ein Wert von $E_d = 1.1$ eV. Dieser Wert befindet sich guter Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Wert von $E_d = 1.18$ eV.

Das Modell, das sich nun für das Wachstum bei einer Temperatur von 400°C und einer Rate von 0.4 TL/min aufstellen läßt, wird nachfolgend erklärt:

Zunächst nukleiert eine Schicht CaF_2 auf dem Silizium. Damit liegt der Fall des heteroepitaktischen Wachstums vor. Dieser Wachstumsbereich wird in der Arbeit von SUMIYA et al. [SMiT96] ausführlich durch STM-Messungen beschrieben. Es kommt zur Inselbildung auf den Siliziumterrassen und das CaF_2 bildet dabei 3×1 -Überstrukturen aus. Arbeiten von WOLLSCHLÄGER et al. [WM96] haben gezeigt, daß — nach einer Nukleationsphase mit einer relativ rauen Oberfläche — ein Wachstum mit geringer Inselnukleationsdichte folgt.

Messungen der hier vorliegenden Arbeit haben ergeben, daß — bevor eine weitere Nukleation auf der Grenzschicht stattfinden kann — die Grenzschicht nahezu geschlossen wird (wenige tiefe Löcher bei einer Bedeckung von 5 TL). Die anfangs schlechte Qualität der Grenzschicht wird nach einigen Lagen deutlich verbessert. In der Literatur wurde dagegen gezeigt [DR95], daß sich die CaF_2 -Schicht erst nach 2–3 TL schließt. Auch diese Abweichung wird auf die Wahl der Wachstumsparameter zurückgeführt, nämlich auf die sehr niedrige Rate, die in den Experimenten dieser Arbeit verwendet wurde, und auf die relativ große Fehlneigung. Dadurch nimmt der Parameter α einen nur geringfügig größeren Wert als 1 an und der Fluß von Molekülen auf die Oberfläche ist etwas kleiner als die

Rate, mit der die Atome an die Stufenkante diffundieren. Unter dieser Bedingung kommt es dann zum lagenweisen Wachstum der CaF_2 -Schichten, das durch Nukleation von Inseln und durch deren laterales Wachstum bis zum Schließen einer Schicht geschieht.

Betrachtet man die Messungen an Schichten, die bei Wachstumstemperaturen von 500°C und 630°C entstanden sind, so bietet sich ein anderes Bild der Oberfläche:

Die inhomogene Morphologie wird einerseits durch ein Wachstum von Strukturen auf einer Skala über 100 nm geprägt (dreieckige und streifenförmige Inseln), andererseits zeigt sich, selbst bei einer niedrigen Bedeckung von 3 TL, auf der restlichen Fläche die Ausbildung von Clustern.

Das hier beobachtete Auftreten dieser kleinen Inseln auf den Bereichen, die nicht durch die mehrlagigen großen Strukturen bedeckt werden, kann auf ein Aufreißen der CaF_2 -Grenzschicht zurückgeführt werden, wenn die Probe der Atmosphäre ausgesetzt wird. Die Menge an CaF_2 , die sich in den clusterförmigen, kleinen Inseln befindet, entspricht einer Tripellage. Wird die freiliegende Grenzschicht der Luft ausgesetzt, so kommt es zu einer Veränderung der freien Oberflächenenergie durch Adsorbate (wahrscheinlich H_2O). Es wird dann energetisch günstiger, die Oberfläche zu vergrößern. Die Vergrößerung führt zu der Bildung von dreidimensionalen Inseln. Dieser Mechanismus wird zum einen auf die schlechte Anbindung der CaF_2 -Grenzschicht an das Substrat [DR95, LLW94] zurückgeführt, zum anderen auf die Ausbildung von ionischen „Mikrokristalliten“, da die freie Energie der Oberfläche bei ionischen Kristallen sehr gering ist [SF89]. Man kann davon ausgehen, daß im Vakuum somit eine CaF_2 -Grenzschicht vorliegt, wie dies auch Angaben in der Literatur [CKG⁺92, SMiT95, MSA⁺89] bestätigen.

Damit liegt zu Beginn des Wachstums ein großer Bereich der Oberfläche mit einer Bedeckung von einer Lage vor. Dieser Bereich wird im Laufe der Zeit von großen, mehrlagigen Strukturen überwachsen. Diese großen Strukturen lassen sich — wie später deutlich werden wird — in zwei Gruppen unterteilen. Es treten Inseln auf, die einzelne Terrassen in ihrer vollen Breite auffüllen und die eine Länge von bis zu mehreren Mikrometern besitzen. Sie zeigen also eine starke Anisotropie in ihrer Form. Da die Form in Richtung der Stufung des Substrates durch die Terrassenbreite begrenzt wird, ist von einer Behinderung des Wachstums an den Stufen auszugehen. Ob dies durch die Behinderung der Diffusion über die Stufen hinweg, oder ob die direkte Behinderung des Wachstums durch die Stufen geschieht, soll anschließend kurz diskutiert werden.

Betrachtet man das Verhältnis der Diffusionskonstanten, die aufgrund der oben berechneten Aktivierungsenergie für die Diffusion bestimmt wurden, sowie charakteristische Längen l_0 der Oberfläche, die proportional zu den Quadratwurzeln der Diffusionskonstanten sind, kommt man zu folgenden Werten:

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Diffusionskonstante D [$\text{\AA}^2/\text{sec}$]	$l_0 \propto \sqrt{D\tau}$ [\AA]
400	$9 \cdot 10^4$	292
500	$130 \cdot 10^4$	1140
630	$1890 \cdot 10^4$	4353

In der Tabelle bezeichnet τ eine Zeitkonstante, die ein Maß für die Dauer der Diffusion darstellt¹. Zwischen den charakteristischen Längen bei den verschiedenen Temperaturen liegt jeweils ein Faktor von etwa vier.

Wird zusätzlich die Nukleation der streifenförmigen Inseln (500°C und 630°C, niedrige Bedeckung) betrachtet, zeigt sich, daß die charakteristischen Längen (die Abstände der Mittelpunkte der streifenförmigen Inseln) im Vergleich zu denen bei einer Wachstumstemperatur von 400°C deutlich höher liegen, als es aufgrund der eben beschriebenen Skalierung der Fall sein dürfte: Das deutet auf eine erhöhte Diffusion auf der Grenzschicht gegenüber der Diffusion auf der CaF₂-Schicht bei der Wachstumstemperatur von 400°C hin. Dies Ergebnis ist erstaunlich, da aufgrund der schlechteren Ordnung ([DRH⁺93]) der Grenzschicht eigentlich eine schlechtere Diffusion zu erwarten wäre! Was die Ursache für diese erhöhte Diffusion ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Ob weiterhin die Diffusion über Terrassenkanten hinweg behindert wird, läßt sich aus den hier gemessenen Daten ebenfalls nicht aussagen, da die streifenförmigen Strukturen bei niedrigen Bedeckungen auf der Oberfläche relativ homogen verteilt sind.

Es kann aber davon ausgegangen werden, daß die Kanten ein Hindernis für das Wachstum darstellen. Dafür spricht auch das Wachstumsverhalten der zweiten Struktur im 100 nm-Bereich: Aus den mit CaF₂ bedeckten Terrassen wachsen auf der darunterliegenden Terrasse mehrlagige, dreieckige Inseln heraus, die Kanten entlang der $\{1\bar{1}0\}$ -Richtungen besitzen. Die Seitenflächen bestehen aus Flächen, die eine zu den (111)-Flächen des Kalziumfluorides äquivalente Orientierung aufweisen. Dabei handelt es sich um die nicht-polaren, und damit energetisch günstigsten Flächen des Kalziumfluorides. Ein entsprechendes Wachstumsverhalten wurde auch von MATHET et al. beobachtet [MNVDOG95]. Die Rasterkraftmikroskopie-Messungen sind dort aber an dickeren Schichten durchgeführt worden. In der Arbeit von KIM et al. [KCM⁺96] wurden ebenfalls die dreieckigen Inseln beobachtet, allerdings war dort der Anteil der streifenförmigen Inseln zu vernachlässigen!²

Die Spitzen der dreieckigen Inseln sind häufig an Mehrfachstufen zu finden. Betrachtet man zusätzlich die Begrenzungsflächen (siehe Abb. 6.1 auf der nächsten Seite), die sich aus der Typ-B-Orientierung für die CaF₂-Inseln ergeben, so zeigt sich, daß an den (111)-Flächen der Siliziumstufen in $[11\bar{2}]$ -Richtung das Kalziumfluorid ($\bar{1}\bar{1}5$)-Flächen bilden müßte. Diese sind aber energetisch ungünstig und werden daher nach Möglichkeit nicht ausgebildet. Daraus resultiert ein Bereich an den Stufen, der nicht überwachsen wird.

Von den dreieckigen Inseln geht wiederum die Nukleation streifenförmiger Inseln aus (darauf kann aus der Bedeckungsabhängigkeit geschlossen werden). Da die Dichte der dreieckigen Inseln mit der Bedeckung zunimmt kann auf eine homogene Keimbildung geschlossen werden. Eine homogene Keimbildung wird ebenfalls durch die Temperatu-

¹Eigentlich bezeichnet τ die Zeit, die zwischen zwei Aufenthalten eines CaF₂-Moleküls am selben Ort vergeht. Da in der oben aufgeführten Tabelle nur eine charakteristische Länge betrachtet werden soll, wurde der Einfachheit halber für τ der Zeitraum von einer Sekunde angesetzt. Einzelheiten finden sich in [MNVDOG95].

²Vergleiche auch die Aussagen über die Messungen bei 750°C in dieser Arbeit.

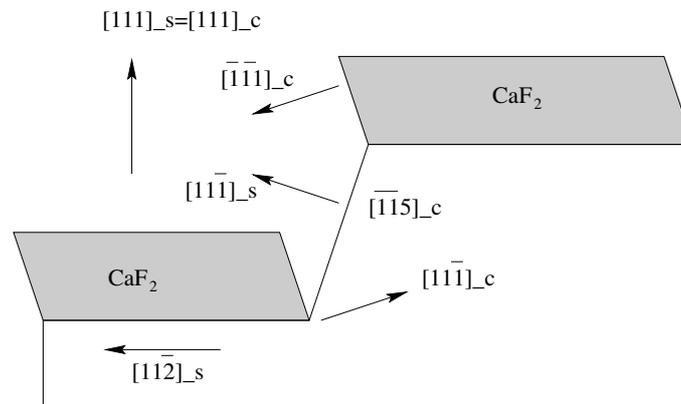


Abbildung 6.1: Darstellung der Oberflächen des Typ-B Kalziumfluorides an einer $[11\bar{2}]$ -Stufe der Si(111)-Oberfläche. Richtungen bezüglich der Orientierung des Siliziums sind durch $[xxx]_s$, bezüglich der Orientierung des CaF_2 sind durch $[xxx]_c$ gegeben.

abhängigkeit der Inseldichte nahegelegt: Sie nimmt mit steigender Wachstumstemperatur ab.

Die dreieckigen Inseln besitzen — relativ zu den streifenförmigen Inseln, an der sie nukleieren — eine größere Höhe (Höhe der streifenförmigen Insel zuzüglich der Höhe der Mehrfachstufe des Substrates). Nimmt man einen gleichen Einfangquerschnitt für das Wachstum der streifenförmigen und dreieckigen Inseln an, wird dadurch klar, daß die dreieckigen weniger Fläche des Substrates bedecken, da sie lateral weniger schnell wachsen. Dieses Verhalten ist in der Bedeckungsabhängigkeit der Flächenanteile deutlich zu erkennen.

An den Kanten der dreieckigen und streifenförmigen Inseln kommt es bei der höheren Wachstumstemperatur von 630°C zu einer sichtbaren Ausbildung von überhöhten Strukturen. Da diese oftmals mit darunterliegenden Stufenkanten des Substrates zusammenfallen, besteht scheinbar ein Zusammenhang zu der Höhe der unter diesen Überhöhungen liegenden CaF_2 -Schicht. Wie in der Arbeit von KLUST [Klu96] gezeigt wurde, setzen die Überhöhungen erst ab einer bestimmten Höhe der darunterliegenden Stufe ein (4 TL). Als Modell wird eine Relaxation der äußeren Bereiche einer Insel vorgeschlagen, da durch die Größe der Gitterfehlpassung (bis zu 2% bei betrachteten Wachstumstemperaturen) der Gitterkonstanten von Kalziumfluorid zu Silizium ein pseudomorphes Wachstum der ersten Lagen stattfindet [TLR95, TR94]. An den Kanten kann sich das CaF_2 entspannen und begünstigt die weitere Anlagerung von CaF_2 . Als Resultat daraus wachsen die Bereiche an den Kanten. Daß das CaF_2 verspannt aufwächst wurde auch von MATHET [MNVDOG95] gezeigt: Die Verspannung ist anisotrop. In Richtung der Stufung ist sie etwa um den Faktor zwei geringer als senkrecht dazu (0.07% zu 0.16%). Das wird im Rahmen dieser Arbeit als die eben beschriebene Relaxation der Bereiche an den Stufenkanten interpretiert.

Das Wachstum bei der Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ verläuft für die Strukturen auf einer mesoskopischen Skala qualitativ ähnlich. Es treten wieder streifenförmige und dreieckige

Inseln auf. Der entscheidende Unterschied im Vergleich zum Wachstum bei niedrigeren Temperaturen besteht in der Trennung von Bereichen der Oberfläche aufgrund ihres Lateralkraftsignals. Die Bereiche, die in den Messungen bei Wachstumstemperaturen von 500°C und 630°C Cluster aufwiesen, zeigen im Vergleich zu den Bereichen der mesoskopischen Strukturen einen Kontrast im Lateralkraftsignal. In der Literatur wird bei diesen hohen Wachstumstemperaturen auf eine veränderte Struktur der Grenzschicht hingewiesen [OUBB87, TRLK89, TR94, KKNA91]: Die CaF_2 -Grenzschicht wird in eine wohlgeordnete CaF -Grenzschicht umgewandelt, die über das Kalzium kovalent an das Silizium bindet. Das hat eine Stabilisierung der Grenzschicht zur Folge. In dieser Arbeit konnte durch die Messung des Lateralkraftsignals erstmals eine Unterscheidung der CaF -Grenzschicht von Bereichen mit einer vollständig ausgeprägten CaF_2 -Schicht vorgenommen werden.

Aufgrund des kovalenten Charakters der Bindung des Kalziums zum Silizium konnte bei einer Exposition der Proben an Luft keine Veränderung der Grenzschicht (Clusterbildung) beobachtet werden. Im Vergleich zu den Messungen an Proben, die bei einer Temperatur von 630°C hergestellt wurden, ist deutlich geworden, daß die Bindung der CaF -Schicht an das Silizium bedeutend stärker ist als die Bindung der CaF_2 -Schicht.

Auch bei einer Temperatur von 750°C bilden sich Überhöhungen an den Stufenkanten aus. Ihre Breite beträgt nun überwiegend ein Vielfaches der Terrassenbreite, die durch die Stufung des Substrates bestimmt wird. Monte-Carlo-Simulationen mit einer erhöhten Diffusionsbarriere direkt an einer Abwärtsstufe haben qualitativ das Wachstum von Überhöhungen bestätigt [Lar97].

Bei dieser Wachstumstemperatur von 750°C wird außerdem deutlich, daß die Form der Strukturen durch die Oberflächen minimaler freier Energie bestimmt werden. Das sind die nicht-polaren (111)-Flächen des Kalziumfluorides. Das heißt, Moleküle haben auf der Oberfläche einerseits die Möglichkeit hinreichend weit zu diffundieren (wohldefinierte Grenzschicht, hohe Diffusionskonstante) und andererseits ist die Interaktion der Moleküle untereinander zu vernachlässigen (geringe Aufdampftrate). Diese Tatsache stimmt mit Aussagen über eine erhöhte Diffusion von CaF_2 -Molekülen auf der CaF -Grenzschicht (vergl. [HLO95]) überein und erklärt auch die große Ausdehnung der Inselstrukturen.

Bei der Wachstumstemperatur von 750°C ist bereits eine merkliche Re-Desorption von CaF_2 -Molekülen vorhanden. Daher ist die Menge an CaF_2 , das sich auf der Oberfläche befindet, nur ein Bruchteil ($\approx 70\%$) der angebotenen Menge. Es kommt weiterhin zu einer Verlagerung des Wachstums: Dreieckige Inseln scheinen nun bevorzugt zu wachsen (sie besitzen einen höheren Anteil der sichtbaren Fläche relativ zu den streifenförmigen Inseln). Allerdings zeigen die Dreiecke jetzt zunehmend eine trapezförmige Gestalt, was seinerseits darauf hindeutet, daß — wie bereits diskutiert — die Mehrfachstufen des Substrates ein Hindernis für das Wachstum des Kalziumfluorides darstellen.

Da die Desorption von CaF_2 -Molekülen mit steigender Temperatur immer dominanter wird und zudem die Dissoziation von CaF_2 -Molekülen auf der Siliziumoberfläche stattfindet [DR95, OUBB87], verändert sich bei einer Wachstumstemperatur von 840°C auch die

Grenzschicht. Angenommen wird, daß ein hoher Anteil von reinem Kalzium relativ zum CaF_2 auf der Oberfläche vorliegt [OUBB87]. Das konnte auch durch LEED-Messungen der Überstruktur bestätigt werden. Es liegt eine 3×1 Rekonstruktion vor. Sowohl CaF_2 (bei Submonolagenbedeckung, siehe STM-Messungen [SMiT96]) als auch Ca (wie eigene Experimente bestätigten) zeigen diese Rekonstruktionen. Dadurch kommt es zu einer adsorbatinduzierten Umstrukturierung der Stufenfolge (vergleiche auch Untersuchungen am System Au/Si(111) [Hor97]). Es bildet sich nämlich eine Stufenfolge aus, die aus dreimal so breiten Terrassen besteht wie die Stufenfolge des Substrates. Tempermessungen einer bei 400°C gewachsene Schicht haben gezeigt, daß sich bei einer Erhöhung der Temperatur nach dem Wachstum auf 850°C ein gänzlich anderes Bild bietet: Die Oberfläche zeigt zwar noch die Stufung des Substrates, allerdings auch Inseln, die aus Kalzium oder Kalziumsilizid bestehen müßten. Das verdeutlicht, daß die Wachstumskinetik für die Ausbildung der veränderten Stufenfolge entscheidend ist.

Die Tempermessungen haben außerdem ergeben, daß bis zu Temperaturen von 600°C ein Ausheilen der Oberfläche möglich ist. Die Terrassen glätten sich und nur die Kanten zeigen die energetisch günstigen (111)-Flächen des Kalziumfluorides in Form einer Zick-Zack-Kante. Bei höheren Temperaturen findet einerseits eine lagenweise Desorption der aufgetragenen Schicht mit der Bildung von Kalzium- bzw. Kalziumsilizidinseln an den Oberkanten der Mehrfachstufen des Substrates statt. Die Desorption der CaF_2 -Moleküle passiert hingegen an den Plätzen mit niedriger Koordination, den Kanten. Bei einer Temperatur von 750°C beträgt die Desorptionsrate etwa 0.3 TL/min . Dieses Ergebnis ist mit Werten von DENLINGER et al. [DR95] konsistent. Andererseits ist aus der Literatur bekannt, daß oberhalb von 600°C eine Umstrukturierung der Grenzschicht von der CaF_2 -Lage in eine CaF-Lage geschieht [SAS⁺96, HZPP96, ITI⁺96]. Im Rahmen dieser Arbeit kann nur die Aussage getroffen werden, daß bei einer nahezu vollständigen Desorption der CaF_2 -Schicht ein erhöhtes Lateralkraftsignal auf den untersten Lagen beobachtet werden kann. Die unterste Lage wird daher als Substrat interpretiert, weil das Lateralkraftsignal einer Siliziumoberfläche höher als das einer CaF_2 -Schicht ist.

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, daß das Wachstum von Kalziumfluorid auf einer um 0.9° in $[11\bar{2}]$ -Richtung fehlgeneigten (111)-Fläche von Silizium einerseits durch die Diffusionsprozesse des CaF_2 , andererseits durch die Morphologie des Substrates entscheidend bedingt wird. Es lassen sich drei Bereiche beobachten:

1. Im Niedertemperaturbereich findet man ein Lage-für-Lage-Wachstum des Kalziumfluorides, das durch das Wachstum von einlagigen Inseln auf den durch das Substrat gegebenen Terrassen geschieht. Die Grenzschicht wird durch eine z.T. schlecht geordnete CaF_2 -Schicht gebildet.
2. Im Hochtemperaturbereich kommt es aufgrund der hohen Diffusionslängen der CaF_2 -Moleküle zum Wachstum von mesoskopischen Inseln mit Ausdehnungen über 100 nm . Es konnte durch Messungen des Lateralkraftsignals die Unterscheidung in CaF-Grenzschicht und CaF_2 -Lagen vorgenommen werden. Die unterschiedlichen Diffusionslängen auf der CaF_2 - bzw. CaF-Grenzschicht bewirken

eine Skalierung der für das Wachstum charakteristischen Längen. Durch die Stufenkanten der Ausgangsstufenfolge und das Typ-B-Wachstum des CaF_2 tritt eine Behinderung des Wachstums über die Stufen hinweg auf.

3. Im Desorptionsbereich zeigt sich eine adsorbatinduzierte Umordnung der Stufenfolge des Silizium-Substrates.

Daß die Wachstumskinetik den entscheidenden Beitrag zu der Morphologie der Oberfläche liefert, konnte durch einen Vergleich gewachsener und getemperter Schichten bewiesen werden.

Aus den eben geführten Betrachtungen ergeben sich natürlich eine Reihe weiterer Fragen: So sollte in zukünftigen Messungen geklärt werden, welchen Einfluß die Ausgangsfläche des Siliziumsubstrates auf das Wachstum besitzt, und zwar sowohl in Hinblick auf die Grenzschicht, wie auch auf das folgende Wachstum. Dazu kann z.B. die Oberflächenrekonstruktion des Siliziums durch eine Adsorption von Wasserstoff in eine 1×1 -Struktur überführt werden. Eine erste Arbeit von BOUZIDI et al. [BCD⁺92] ist bereits erstellt worden, es fehlen aber systematische Untersuchungen.

Wie sich durch diese Arbeit gezeigt hat, wird das Wachstum an Stufen des Siliziums mit $[11\bar{2}]$ -Richtung behindert. Ob diese Behinderung durch das einfache, oben dargestellte, Modell korrekt beschrieben wird, sollte durch das Wachstum von CaF_2 bei Temperaturen um 600°C auf verschiedenen Substraten getestet werden. Es sollte sowohl eine Variation des azimutalen als auch des polaren Winkels der Fehlneigung stattfinden, um Stufen unterschiedlicher Orientierungen, aber auch unterschiedlicher Höhe, zu erzeugen.

Weil sich die Diffusion der CaF_2 -Moleküle auf den unterschiedlichen Grenzflächen unterscheidet, wäre sicherlich eine Bestimmung der Aktivierungsenergien der Diffusion sinnvoll. Diese Bestimmung könnte durch die Betrachtung der Inseldichte in der Startphase der Nukleation geschehen. Da sich die CaF -Grenzschicht erst bei Temperaturen über 700°C ausbildet, erfordert diese Untersuchung große Terrassenlängen. Das kann einerseits durch eine geringere Fehlneigung der Silizium-Proben erreicht werden, andererseits durch das Herstellen von Step-Bunches. Die zuletzt genannte Methode besitzt zusätzlich noch den Vorteil, gleichzeitig das Wachstum auf stark fehlgeneigten Bereichen studieren zu können.

Literaturverzeichnis

- [AEG⁺95] J. P. Aime, Z. Elkaakour, S. Gauthier, D. Michel, T. Bouhacina, and J. Curely. Role of force and friction on curved surfaces in scanning force microscopy. *Surf. Sci.* , 329:149–156, 1995.
- [Alb89] Thomas Robert Albrecht. *Advances in Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. Dissertation, Stanford University, 1989.
- [AM76] Ashcroft and Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehardt and Winston, New York, 1976.
- [And81] H. Anderson. *AIP 50th Anniversary Physics Vade Mecum 41*. 1981.
- [AQ88] Thomas R. Albrecht and Calvin F. Quate. Atomic resolution with the atomic force microscope on conductors and nonconductors. *J. Vac. Sci. Techn. A*, 6(2):271–274, 1988.
- [BCD⁺92] S. Bouzidi, F. Coletti, J. M. Debever, J. L. Lungueville, and P. A. Thiry. The formation of the epitaxial CaF₂/Si(111) interface investigated by k-resolved inverse photoemission spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* , 56-58:821, 1992.
- [Bes87] K. Besocke. An easily operatable scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.* , 181:145, 1987.
- [BGS⁺87] G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, and F. Quate. Atomic resolution with the atomic force microscope. *Europhysics Letters*, 3(12):1281–1286, 1987.
- [BQG86] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* , 56(9):930–933, 1986.
- [BRGW82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* , 49:57, 1982.
- [Bur96] Burleigh Instruments Inc. *The Piezo Book*, 1996.

- [BWP⁺89] N. C. Bartelt, E. D. Williams, R. J. Phaneuf, Y. Yang, and S. Das Sarma. Orientational stability of silicon surfaces. *J. Vac. Sci. Techn. A*, 7(3):1898–1905, 1989.
- [Cir93] S. Ciraci. *Scanning Tunneling Microscopy III*, Kapitel Theory of Tip-Sample Interactions, Seite 179. Springer Series in Surface Science. Springer, Berlin Heidelberg, 1993.
- [Cir95] S. Ciraci. *Forces in Scanning Probe Methods*, Kapitel Forces in Scanning Probe Microscopy, Seiten 133–147. Kluwer, 1995.
- [CKG⁺92] C.-C. Cho, T. S. Kim, B. E. Gnade, H. Y. Liu, and Y. Nishioka. Electrical properties of low-temperature-grown CaF₂ on Si(111). *Appl. Phys. Lett.*, 60(3):338–340, 1992.
- [CMM95] J. Colchero, O. Marti, and J. Mlynek. *Forces in Scanning Probe Methods*, Kapitel Friction on an Atomic Scale, Seiten 345–352. Kluwer, 1995.
- [DCH90] P. Dumas, Y. J. Chabal, and G. S. Higashi. 65:1124, 1990.
- [DR95] J.D. Denlinger and Eli Rotenberg. Growth kinetics of CaF₂-Si(111) heteroepitaxy: An x-ray photoelectron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 51, 1995.
- [DRH⁺93] J. D. Denlinger, Eli Rotenberg, Uwe Hessinger, M. Leskovar, and Marjorie A. Olmstead. Variable growth modes of CaF₂ on Si(111) determined by x-ray photoelectron diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 62(17):2057–2059, apr 1993.
- [GMR92] P. Grütter, H. J. Mamin, and D. Rugar. *Scanning Tunneling Microscopy II*, Kapitel 5: Magnetic Force Microscopy, Seite 151. Springer Series in Surface Science. Springer, Berlin Heidelberg, 1992.
- [HB96] R. Howland and L. Benatar. *A practical guide to scanning probe microscopy*, 1996.
- [HHH⁺86] F. J. Himpsel, F. U. Hillebrecht, G. Hughes, J. L. Jordan, U. O. Karlsson, F. R. McFeely, J. F. Morar, and D. Rieger. Structure and bonding at the CaF₂/Si(111) interface. *Appl. Phys. Lett.*, 48(9):596–598, 1986.
- [HHMP89] F. J. Himpsel, T. F. Heinz, A. B. McLean, and E. Palange. Bonding at silicon/insulator interfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 41/42:346–351, 1989.
- [HLO95] Uwe Hessinger, M. Leskovar, and Marjorie A. Olmstead. Role of step and terrace nucleation in heteroepitaxial growth morphology: Growth kinetics of CaF₂ - Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 75(12):2380–2383, 1995.
- [Hor97] M. Horn-von Hoegen. persönliche Mitteilung, 1997.

- [HS92] Yoshikazu Homma and Mineharu Suzuki. Step band structures on vicinal Si(111) surfaces created by dc resistive heating. *Appl. Surf. Sci.*, 60/61:479–484, 1992.
- [hun] *Pharmazeutisches Wörterbuch*. W. de Gruyter, 5 Auflage.
- [HZPP96] K. G. Huang, J. Zegenhagen, Julia M. Phillips, and J. R. Patel. Interface and overlayer structure of epitaxial CaF₂ thin films on Si(111): an X-ray scattering study. *Physika B*, 221:192–200, 1996.
- [IDI91] Akitoshi Ishizaka, Takahisa Doi, and Masakazu Ichikawa. Possibility of a new phase transition in 7x7 structure on clean Si(111). *Appl. Phys. Lett.*, 58(9):902, 1991.
- [IS86] Akitoshi Ishizaka and Yasuhiro Shiraki. Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE. *J. Electrochem. Soc.*, 133(4):666–671, 1986.
- [Isr85] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*, Band 66. Academic Press, London, 1985.
- [ITI⁺96] Y. Itoh, I. Takahashi, A. Ichimiya, J. Harada, and N. S. Sokolov. Structure of CaF₂/Si(111) long interface. *J. Crystal Growth*, 166:61–65, 1996.
- [Jäk95] Urban Jäkle. Reibungsmessungen im Ultrahochvakuum. Laborbericht, Universität Konstanz, 1995.
- [KCM⁺96] B.M. Kim, C.A. Ventrice Jr., T. Mercer, R. Overney, and L.J. Schowalter. Molecular beam epitaxial growth of thin CaF₂ films on vicinal Si(111) surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 104/105:409–416, 1996.
- [KKB⁺95] S. Kodiyalam, K. E. Khor, N. C. Bartelt, E. D. Williams, and S. Das Sarma. Energetics of vicinal Si(111) steps using empirical potentials. *Phys. Rev. B*, 51(8):5200–5213, 1995.
- [KKNA91] Mitsuhiro Katayama, B. V. King, Eiichi Nomura, and Masakazu Aono. Structure analysis of the CaF₂/Si(111) interface in its initial stage of formation by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy (CAI-CISS). *Progress of theoretical Physics Supplement*, 106:315–320, 1991.
- [Klu96] A. Klust. Das Wachstum dünner CaF₂-Schichten auf der Si(111)-Oberfläche. Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996.
- [LAKS90] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, and S. I. Stenin. Reflection electron microscopy study of structural transitions on a clean silicon surface in sublimation, phase transition and homoepitaxy. *Surf. Sci.*, 227:24–34, 1990.

- [Lar97] Mats Larson. persönliche Mitteilung, 1997.
- [LKA94] A. V. Latyshev, A. B. Krasilnikov, and A. L. Aseev. Direct UHV REM observation of the behaviour of monoatomic steps on the silicon (111) surface. *phys. stat. sol. (a)*, 146:251–257, 1994.
- [LL93] U. Landman and W. D. Luedtke. *Scanning Tunneling Microscopy III*, Kapitel 9: Consequences of Tip-Sample Interactions, Seite 207. Springer Series in Surface Science. Springer, Berlin Heidelberg, 1993.
- [LLW94] C. A. Lucas, D. Loretto, and G. C. L. Wong. Epitaxial growth mechanisms and structure of $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. *Phys. Rev. B*, 50(19):14340–14353, 1994.
- [LWL93] C. A. Lucas, G. C. L. Wong, and D. Loretto. Structural transitions of the $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ interface. *Phys. Rev. Lett.*, 70(12):1826–1829, 1993.
- [M95] B. H. Müller. *Heteroepitaxie mit Gitterfehlpassung: Germanium und Silizium*. Dissertation, Universität Hannover, 1995.
- [MA88] G. Meyer and N. M. Amer. Novel optical approach to atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 53(12):1045, 1988.
- [MBV90] A. K. Myers-Beaghton and D. D. Vvedensky. Nonlinear equation for diffusion and adatom interactions during epitaxial growth on vicinal surfaces. *Phys. Rev. B*, 42(9):5544, 1990.
- [MCMYF89] R. Mamy, B. Carricaburu, A. Munoz-Yague, and C. Fontaine. CaF_2/Si and CaF_2/GaAs interface formation: a photoemission study. *Surf. Sci.*, 222:119–128, 1989.
- [MEC87] G. M. McClelland, R. Erlandson, and S. Chiang. *Review of Progress in qualitative nondestructive evaluation*, Band 6B, Kapitel Atomic Force Microscopy: General Principles and a new implementation, Seite 307. Plenum, New York, 1987.
- [Mei94] Andreas Meier. SPA-LEED Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von CaF_2 auf $\text{Si}(111)$. Diplomarbeit, Universität Hannover, 1994.
- [MG92] Gary M. McClelland and James N. Glosli. *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, Kapitel Friction at the Atomic Scale, Seite 405. Kluwer, Dordrecht Boston London, 1992.
- [MH92] E. Meyer and H. Heinzelmann. *Scanning Tunneling Microscopy II*, Kapitel 4: Scanning Force Microscopy (SFM), Seite 99. Springer Series in Surface Science. Springer, Berlin Heidelberg, 1992.
- [MMEC87] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandson, and S. Chiang. 1987.

- [MNVDOG95] V. Mathet, F. Nguyen-Van-Dau, J. Olivier, and P. Galtier. Growth mode characterisation of CaF_2 grown on vicinal Si(111) substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 148:133–139, 1995.
- [MSA⁺89] K. Miura, R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, and Y. Ishizawa. Initial atomic structure of $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ interface formation. *Solid State Communications*, 72(6):605, 1989.
- [MWSA92] S. Muratake, M. Watanabe, T. Suemasu, and M. Asada. Transistor action of Metal(CoSi_2)/Insulator(CaF_2) hot electron transistor structure. *Electronics Letters*, 28(11):1002, 1992.
- [MWW87] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscopy - force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *J. Appl. Phys.*, 61:4723, 1987.
- [OUBB87] Marjorie A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, and R. Z. Bachrach. Photoemission study of bonding at the CaF_2 -on-Si(111) interface. *Phys. Rev. B*, 35(14):7526, may 1987.
- [Par] Park Scientific Instruments. *Microlever, general purpose AFM Cantilever*.
- [Poh86] D. W. Pohl. *IBM J. Res. Dev.*, 30:417, 1986.
- [Sar91] Dror Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford University Press, 1991.
- [SAS⁺96] N.S. Sokolov, J.C. Alvarez, Yu.V. Shusterman, N.L. Yakovlev, R.M. Overney, Y. Itoh, I. Takahasi, and J. Harada. Structural transformations at $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ interfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 104/105:402–408, 1996.
- [See95] Harald Seegers. Aufbau eines Ultrahochvakuum Rasterkraftmikroskops und erste Messungen zum epitaktischen Wachstum von Isolatoren auf Si(111). Diplomarbeit, Universität Hannover, 1995.
- [SF89] Leo J. Schowalter and Robert W. Fathauer. Growth and characterisation of single crystal insulators on silicon. *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 15(4):367–421, 1989.
- [SHK⁺94] Nikolai S. Sokolov, Takayoshi Hirai, Koji Kawasiaki, Shun ichiro Ohmi, Kazuo Tsutsui, Seijirou Furukawa, Isao Takahasi, Yobun Itoh, and Jimpei Harada. Sm^{2+} photoluminescence and x-ray scattering studies of A- and B-type epitaxial CaF_2 layers on Si(111). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:2395–2400, 1994.
- [SHRG94] U. D. Schwarz, H. Haefke, P. Reimann, and H.-J. Güntherodt. Tip artefacts in scanning force microscopy. *Journal of Microscopy*, 173(3):183–197, 1994.

- [sie] *VIBRIT, Piezokeramik von Siemens.*
- [SKHK91] M. Suzuki, Y. Kudoh, Y. Homma, and R. Kaneko. Monoatomic step observation on Si(111) surfaces by force microscopy in air. *Appl. Phys. Lett.*, 58(20):2225–2227, may 1991.
- [SMiT95] Touro Sumiya, Tadeo Miura, and Shun ichiro Tanaka. Nucleation and growth morphology in heteroepitaxy of CaF₂ on Si(111): a study with scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, 34:L1383–L1385, 1995.
- [SMiT96] Touro Sumiya, Tadeo Miura, and Shun ichiro Tanaka. Initial growth stage in Si(111)-7 × 7 studied by high temperature UHV-STM. *Surf. Sci.*, 357-358:896–899, 1996.
- [SMWL89] B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M. B. Webb, and M. G. Lagally. Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si surfaces. *J. Vac. Sci. Techn. A*, 7(4):2901–2905, 1989.
- [SV92] M. Schmid and P. Varga. Analysis of vibration-isolating systems for scanning tunneling microscopes. *Ultramicroscopy*, 42-44:1610, 1992.
- [SWS⁺94] T. Suemasu, M. Watanabe, J. Suzuki, Y. Kohno, M. Asada, and N. Suzuki. Metal (CoSi₂)/insulator(CaF₂) resonant tunneling diode. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(1A):57–65, jan 1994.
- [Tab92] David Tabor. *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, Kapitel Friction as a dissipative process, Seiten 3–24. Kluwer, Dordrecht Boston London, 1992.
- [TB85] W. Telieps and E. Bauer. The (7 × 7) ↔ (5 × 5) phase transition on Si(111). *Surf. Sci.*, 162:163–168, 1985.
- [TLR95] R. M. Tromp, F. K. LeGoues, and M. C. Reuter. Strain relief during growth: CaF₂ on Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 74(14):2706–2709, apr 1995.
- [TR94] R. M. Tromp and M. C. Reuter. Kinetic instability in the growth of CaF₂ on Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 73(1):110–113, jul 1994.
- [TRLK89] R. M. Tromp, M. C. Reuter, F. K. LeGoues, and W. Krakow. Structure of the Si(111)/CaF₂ interface. *J. Vac. Sci. Techn. A*, 7(3):1910, may 1989.
- [TTTT85] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahasi, and M. Takahasi. Structure analysis of si(111)7 × 7 reconstructed surface by transmission elektron diffraction. *Surf. Sci.*, 164:397–392, 1985.
- [WBG91] O. Wolter, Th. Bayer, and J. Greschner. Mikromachined silicon sensors for scanning force microscopy. *J. Vac. Sci. Techn. B*, 9(2):1353, mar 1991.

- [Wie94] R. Wiesendanger. *Scanning Probe microscopy and spectroscopy : methods and applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [WM96] Joachim Wollschläger and Andreas Meier. Film and interface morphology of CaF_2 grown on Si(111) at low temperature. *J. Appl. Phys.*, 79:7373–7375, 1996.
- [YY93] Hiroi Yamaguchi and Katsumichi Yagi. Current effects on Si(111) surfaces at the phase transition between the 7×7 and the 1×1 structures. *Surf. Sci.*, 287/288:820–825, 1993.
- [ZBF⁺94] H. Zogg, S. Blunier, A. Fach, C. Maissen, P. Müller, S. Teodoropol, V. Meyer, G. Kostorz, A. Dommann, and T. Richmond. Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF_2 , $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, and $\text{PbSe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ layers on Si(111) after many temperature cycles. *Phys. Rev. B*, 50(15):10801–10810, 1994.
- [ZP90] J. Zegenhagen and J. R. Patel. CaF_2/Si heteroepitaxy: Importance of stoichiometry, interface bonding, and lattice mismatch. *Phys. Rev. B*, 41(8):5315, mar 1990.

Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
BL	Bilayer
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
IRP	Infrared Pyrometer
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
KRIPES	K-Resolved Inverse Photoemission Spectroscopy
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
LEEM	Low-Energy Electron Microscope
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEIS	Medium Energy Ion Scattering
MFM	Magnetic Force Microscope
NSOM	Near Field Scanning Optical Microscope
OP	Optisches Pyrometer
PSD	Position Sensitive Detector
QMS	Quadrupole Mass Spectrometer
RBS	Rutherford Backscattering
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHEED	Reflection of High Energy Electron Diffraction
SPA-LEED	Spot Profile Analysis of Low-Energy Electron Diffraction
SPM	Scanning Probe Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscope
TL	Triplelayer
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPD	X-Ray Photoelectron Diffraction
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XSW	X-Ray Standing Waves

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. M. Henzler danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit im Institut für Festkörperphysik durchzuführen.

Meinem Betreuer Dr. J. Wollschläger sei für zahlreiche Diskussionen, die wir über die Interpretation der Messungen geführt haben, gedankt. Zudem vermittelte er mir das Basiswissen über die Rasterkraftmikroskopie und seine Erfahrungen aus der Zeit bei IBM in Yorktown Heights, die dem Aufbau des Mikroskopes eine deutliche Ausrichtung gegeben haben.

Herrn Priv. Doz. M. Horn-von Hoegen habe ich zu verdanken, daß mir der Umgang mit dem SPA-LEED und seiner Software ein steter Quell der Freude war.

Ich bedanke mich auch bei allen Mitarbeitern des Institutes, die konstruktiv an der Entstehung dieser Arbeit teilhatten und für eine angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt haben. Dabei sollen sich meine beiden Diplomanden Herr Dipl. Phys. A. Klust und Herr Dipl. Phys. H. Seegers besonders angesprochen fühlen. Ebenso sei für seine unermüdliche Begeisterung, mit der er die Entwicklung von PMSTM vorangetragen hat, Herrn Dipl. Phys. P. Zahl gedankt.

Bei den Mitgliedern der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt bedanke ich mich für die schnelle und kompetente Arbeit, die besonders bei einigen meiner Improvisationen eine große Hilfe war.

Dank auch an meine Eltern für ihre Unterstützung und dafür, daß sie sich nicht mehr beschwert haben, mich wochenlang nicht zu Gesicht zu bekommen.

Ganz besonderer Dank gilt aber meiner Verlobten Ilka Kallmeyer. Einerseits hat sie durch ihr großes Organisationstalent und ihr hervorragendes Gespür für die deutsche Sprache und für sachliche Zusammenhänge bewirkt, daß diese Arbeit die stilistische Form gefunden hat, in der sie nun vorliegt. Auf der anderen Seite hat Sie mir durch ihre unermüdliche Motivation die Kraft gegeben — innerhalb des vorgegebenen, zeitlich engen Rahmens — diese Arbeit doch noch rechtzeitig fertigzustellen.

DANKE

Lebenslauf

Name: Holger Pietsch

Geburtstag: 23.11.1967

Geburtsort: Wunstorf

1974–1978 Grundschule, Wunstorf

1978–1980 Orientierungsstufe Nord, Wunstorf

1980–1987 Hölty-Gymnasium, Wunstorf

25.05.1987 Abitur

07/87–09/88 Grundwehrdienst, Munster

10/88–12/93 Studium der Physik, Universität Hannover

22.12.1993 Abschluß als Diplom-Physiker

15.01.1994 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Festkörperphysik,
Universität Hannover