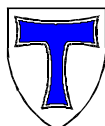


Rastersondenmikroskopische Untersuchungen
an Halbleiterdünnschichten aus
VO₂, ITO und GaN

Ingo Köhler
Dissertation 2000

JUSTUS-LIEBIG-



UNIVERSITÄT
GIESSEN

Rastersondenmikroskopische Untersuchungen
an Halbleiterdünnschichten aus
VO₂, ITO und GaN

vorgelegte Dissertation

von

Ingo Köhler,
geboren in Alsfeld

im Fachbereich 07 (Physik) der Justus-Liebig-Universität Gießen
zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

Dekan: Prof. Dr. A. Beutelspacher

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. hc. mult. DSc. A. Scharmann
Prof. Dr. B. K. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 9. August 2000

Gießen, den 5.7.2000

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen des Tunneleffekts	4
2.1 Modelle zum Tunnelstrom	5
2.1.1 Transmissionsansatz	6
2.1.2 Transferansatz	9
2.2 Auflösungsvermögen	14
2.3 Tunnel-Spektroskopie	16
3 Meßapparaturen	19
3.1 Entwicklung der Rastersondenmethoden	19
A. Das Rastertunnelmikroskop	19
B. Das Rasterkraftmikroskop	21
C. Weitere Rastersondenverfahren	25
3.2 Konstruktion eines Vakuum-Rastertunnelmikroskops	27
3.2.1 Vakuumkammer	29
3.2.2 Meßkopf	32
3.2.3 Steuer- und Regelungselektronik	39
A. Tunnelspannung & Reinigungspuls	41
B. Vorverstärker	42
C. Regelkreise	42
D. Analog-Digital-Konverter (ADC)	46
E. Digital-Analog-Konvertierung (DAC) und Signalmischung	46
F. Hochvoltverstärker	48
G. Bedienpult	48
3.2.4 Software zur Apparatursteuerung und Datenaufnahme	50
A. SCAN	50
B. CLAUS	52
3.3 Luft-Rastertunnelmikroskop "easyScan"	57
3.4 Luft-Rasterkraftmikroskop	58
4 Messungen	62
4.1 Rastersondenmessungen: Potential und Problematik	62
A. Einflüsse der Meßsonde	64
B. Einflüsse der piezokeramischen Rasteraktuatoren	66
4.1.2 RTM-Messungen	67
4.1.3 RKM-Messungen	68

4.2 Kalibrierung	71
4.2.1 Laterale Kalibrierung	71
4.2.2 Vertikale Kalibrierung	73
A. Michelson-Interferometer	74
B. Fabry-Perot-Interferometer	75
4.3 VO ₂	78
4.3.1 Eigenschaften und Herstellung	78
4.3.2 Texturierungen	81
4.4 ITO	84
4.4.1 Unbehandelte ITO-Oberflächen	85
4.4.2 CdS-"quantum dots" auf ITO	90
4.5 GaN	93
4.5.1 Epitaxie auf verschiedenen Substraten	93
A. Saphir	96
B. GaN-Quasisubstrate mit LPCVD	99
C. ELOG	102
D. N-/Ga-terminierte GaN-Oberflächen	103
4.5.2 Nanopipes	109
5 Zusammenfassung	115
Anhang	118
Abkürzungsverzeichnis	123
Literaturverzeichnis	125

1 **Einleitung**

Mit der Nanotechnologie findet zur Zeit ein revolutionärer Fortschritt in den Materialwissenschaften statt. Die rasante Entwicklung in der Welt der nanoskopischen Systeme steht erst am Anfang und läßt ein hohes Anwendungspotential erahnen. Trotzdem wird schon heute der Nutzen dieser Technologie und ihre große wirtschaftliche Bedeutung erkannt.

In einem nanoskopischen System bestimmen die quantenmechanischen Effekte die optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Die Reduzierung eines Festkörpers zu einem System mit 10^2 - 10^6 Atomen setzt damit die Gesetze der klassischen Physik zum Teil außer Kraft.

Zweidimensionale Schichtsysteme bilden den Ausgangspunkt zur Herstellung von Quantenstrukturen. Nur mit der Variation von Material und Dicke der Beschichtung sind die makroskopischen Eigenschaften der Schicht durch die quantenmechanischen Effekte veränderbar. Heute ist man durch spezielle Zerstäubungs- und Epitaxieverfahren, aber auch durch chemische Fällungsreaktionen in der Lage, Festkörper mit atomarer Genauigkeit zu beschichten.

Die Zahl der technischen Anwendungen scheint unbegrenzt.

- Mit keramischen Nanopartikeln beschichtete Brillengläser zeigen einen bisher unerreichten Härtegrad und schützen die Oberfläche vor Verkratzen.
- Eine alternierende Folge von Nickel- und Kohlenstoffschichten, mit jeweils 2 nm Dicke, besitzt die Eigenschaft, weiche Röntgenstrahlung vollständig zu reflektieren. Diese Multischichtsysteme besitzen das Potential, die bisher in der Röntgenoptik eingesetzten Kristalloptiken und Zonenplatten zu ersetzen.
- Gegenwärtig befinden sich neue PC-Speicherbausteine, die MRAMs, in der Entwicklungsphase. Der große Vorteil des aus abwechselnd hart- und weichmagnetischem Material bestehenden Schichtaufbaus, liegt in der statischen Speicherung von binären Informationen. In herkömmlichen Speichern (DRAMs) müssen die Informationen noch durch Anlegen einer Hochfrequenz erhalten werden.

Gerade die elektronischen Bauelemente müssen bei der fortschreitenden Miniaturisierung mithalten. Alle 18 Monate verdoppelt sich die Leistungsfähigkeit von Computerchips ("Moor's Law"). Aus technischen Gründen und zur Kostenreduktion geht damit die Verkleinerung der Bauteile einher. Allerdings stößt man bei den Halbleiterstrukturen an die Grenzen der klassischen Physik, wenn bei gleichbleibender Miniaturisierungsgeschwindigkeit etwa Mitte des nächsten Jahrzehnts die Ausdehnungen der Bauelemente nur noch wenige Nanometer betragen werden. Die Ladungsträger können dann wegen des Tunneleffekts die Leiterbahnen, deren Ausdehnungen in mindestens einer Dimension unter 10 nm liegen, verlassen. Die Halbleiterbauelemente wären damit unbrauchbar.

Um den zukünftigen Problemen entgegen zu können, forscht man bereits heute an nanoskopischen Bauelementen aus Quantenfilmen, Quantendrähten und Quantenpunkten ("quantum dots"). Während zur Zeit noch mehrere 10^5 Elektronen für eine Schaltfunktion benötigt werden, können die nanoskopischen Ein-Elektronen-Transistoren (SET) bereits durch ein Elektron auf der "Gate"-Elektrode ihren Schaltzustand ändern. Quantenmulden- oder Quantenpunkt-Halbleiterlaserdioden mit hoher spektraler Güte und Temperaturstabilität sind schon kommerziell erhältlich.

1981 war das eigentliche Geburtsjahr der Nanotechnologie. Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (RTM) öffnete sich schlagartig der Zugang in die atomare Welt. Die Rastersondenmikroskope bilden das Fundament der modernen nanotechnologischen Analytik. Erst der atomare Einblick ermöglicht das Verständnis und die Verbesserung der konstruierten Nanostrukturen. Durch eine spezielle Ansteuerung können die meisten Rastersondenmikroskope selbst als Werkzeuge zur atomaren Strukturierung verwendet werden.

Für die vorliegenden Untersuchungen an Halbleiterdünnschichten wurde ein spezielles UHV-Rastertunnelmikroskop entwickelt, das in einen bestehenden Apparaturenverbund der Analysemethoden SIMS und ESCA integrierbar sein sollte. Neben den neuartigen Konstruktionslösungen des RTM-Aufbaus wird auch kurz die Funktionsweise des verwendeten Rasterkraftmikroskops erläutert.

Die mikroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrieren sich auf die Halbleitersysteme Vanadiumdioxid (VO_2), Indium-Zinnoxid (ITO) und Galliumnitrid (GaN). Ihre nanotechnologischen Potentiale hängen drastisch von der Kristallinität der Schicht ab, die maßgeblich vom Herstellungsprozeß beeinflusst. Die vorliegenden Oberflächenuntersuchungen tragen zur Optimierung der Schichten bei und

konnten neue Oberflächenmodifikationen aufdecken. Teilweise werden die Topographien der Materialien zum ersten Mal abgebildet.

Im Fall von Galliumnitrid ist die Kenntnis der Oberflächen-Korrugation (Welligkeit) wichtig. Wegen seiner guten Dotierbarkeit und der großen direkten Bandlücke wird GaN in unterschiedlich kodotierten Lagen als Multischichtsystem zur Erzeugung von blauem Laserlicht verwendet. Die Topographie jeder Lage und der davon abhängige Kontakt zur nächsten ist für die verlustarme Funktion der Diode entscheidend.

Ein weiteres Beispiel für die bereits vorgestellten intelligenten Schichten (s.o.) stellt die thermochrome Architekturglasbeschichtung aus Vanadiumdioxid dar. VO₂-beschichtetes Glas ändert sein Reflektionsvermögen gegenüber infrarotem und sichtbarem Licht in Abhängigkeit der Schichttemperatur. Zur Zeit wird an der technischen Realisierbarkeit geforscht. Mit dem RTM konnten selten auftretende Texturierungen der Schichtoberfläche erstmals hochaufgelöst abgebildet und vermessen werden.

Beschichtungen aus Indium-Zinnoxid finden als Antireflexbeschichtung auf Gläsern und Solarzellen Anwendung. Hauptsächlich wird es allerdings als transparente Elektrode z. B. in Flüssigkristallbildschirmen eingesetzt. Die fortschreitende Miniaturisierung erzwingt hier eine Verbesserung der Leitfähigkeit, die zur Zeit nur etwa 1% der Leitfähigkeit von Silber beträgt. Am I. Physikalischen Institut wird dieses Ziel durch die schichtweise Einlagerung von sehr dünnen (20 nm) und damit nahezu transparenten Metallfilmen zu erreichen versucht. Aus den RTM-Messungen der polykristallinen Domänenstrukturen von ITO können Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit und das Herstellungsverfahren gezogen werden.

2

Grundlagen des Tunneleffekts

Zur Beobachtung des Tunneleffekts bringt man zwei leitende Elektroden sehr nahe zusammen ($< 10 \text{ \AA}$). Trotz des geringen Abstands sind die beiden Elektronensysteme zueinander elektrisch isoliert. In klassischer Betrachtungsweise kann nur dann ein Strom fließen, wenn die Elektronen das Oberflächenpotential (3-5 eV) überwinden und ihre Elektrode verlassen. Dies wird möglich, wenn entweder die erforderliche Austrittsarbeit durch thermische Energie (Glühemission) bereitgestellt wird oder die Potentialbarriere durch Anlegen einer Potentialdifferenz ($>1 \text{ V}$) mit geeigneter hoher Feldstärke ($>10^9 \text{ V/m}$) unter die Fermi-Energie fällt (Feldemission).

Die quantenmechanische Behandlung des Problems sagt aber wegen des Tunneleffekts schon bei Spannungen in der Größenordnung von einigen Millivolt einen meßbaren Tunnelstrom voraus. In dem für Elektronen klassisch verbotenen Bereich zwischen den Elektroden, besitzen die Elektronenwellenfunktionen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit (vgl. Abb. 2.2, Seite 10, unten). Überlappen sich deren Wellenfunktionen, tunneln Elektronen aus besetzten Zuständen nahe der Fermi-Energie von der einen Seite in freie Zustände der anderen Elektrode (typisch 0.1 nA – 10 nA bei 10 mV bis 1 V). Damit lassen sich phänomenologisch schon folgende Abhängigkeiten feststellen: Der Tunnelstrom I ist von der Elektronen-Zustandsdichte ρ an der Oberfläche, dem lateralen Ort (x,y) , dem Abstand d , der Potentialdifferenz U_0 und von den Austrittsarbeiten Φ_S, Φ_P beider Elektroden abhängig. Darüber hinaus sind diese Größen nicht unabhängig voneinander.

Dieses Kapitel soll die prinzipiellen physikalischen Abhängigkeiten der erwähnten Größen aufzeigen. Es gibt verschiedene theoretische Modelle, die eine Vorhersage des Tunnelstroms für viele Spitzen- und Probenoberflächen erlauben. Zur Zeit existiert jedoch kein Modell, das die Abhängigkeiten ohne starke Einschränkungen erfassen kann. Die gebräuchlichste und im folgenden skizzierte Theorie (Kap. 2.1.2, Seite 9) beruht auf zeitabhängiger Störungsrechnung mit einer speziellen Austauschmatrix, die in der Literatur auch "Transfermatrix" genannt wird. Weitere Modellansätze verwenden eine "Green's"-Funktion [Nog 96] oder verfolgen einen streu-

theoretischen Ansatz [Doy 96] [Gar 83]. Der Transmissionsansatz, der mit Hilfe der quasiklassischen Näherung (nach Wentzel, Kramers und Brillouin auch WKB-Methode genannt) aus den Transmissionswahrscheinlichkeiten der Elektronen den Tunnelstrom I berechnet, wird in Kapitel 2.1.1, Seite 6 vorgestellt. Mit diesem Modell können die erwähnten Abhängigkeiten besonders gut veranschaulicht werden.

2.1 Modelle zum Tunnelstrom

In Abbildung 2.2, Seite 10 sind die Verhältnisse für den eindimensionalen Tunnelkontakt skizziert. Für eine dreidimensionale Betrachtung müssen die Modelle mit Zusatztermen und anderen Normierungsfaktoren erweitert werden, die jedoch nichts an den qualitativen Abhängigkeiten ändern. Ziel ist es, einen formalen Ausdruck für den Tunnelstrom zu erhalten, der die Einwirkungen der Meßparameter verdeutlicht.

Für die vorgestellten Modelle werden einige Näherungen und Voraussetzungen angesetzt:

Die Betrachtungen sind zunächst nur für Metalle bei $T = 0$ K gültig. Alle Elektronenzustände bis zur Fermi-Energie sind deshalb voll besetzt. Das Elektronensystem jeder Elektrode ist immer im Gleichgewicht. Der Tunnelabstand soll ca. 1 nm betragen. Bei kleineren Distanzen würden sich die Elektronenwellen zu stark überlappen, so daß eine störungstheoretische Behandlung von ungestörten Wellenfunktionen nicht mehr gerechtfertigt wäre [Che 96]. Auch die WKB-Näherung ist dann ungültig. Sie gilt nur, wenn die de Broglie-Wellenlänge klein ist gegen die Längenskala, auf der sich das Potential ändert [Hei 89]. Zum Tunnelstrom tragen nur Elektronen bei, die einen freien Zustand gleicher Energie in der anderen Elektrode vorfinden. Inelastisches Tunneln soll wegen der viel geringeren Wahrscheinlichkeiten vernachlässigt werden [Bar 84]. Unter einem inelastischen Tunnelprozeß versteht man die Abgabe von Elektronenenergie an elementare Anregungen in den Elektroden oder in der Barriere. Elektronen mit Wellenvektoren parallel zur Probenoberfläche tragen nicht zum Tunnelstrom bei [Bar 84]. Die Potentialdifferenz U zwischen beiden Elektroden soll zum Ausschluß von Feldemissionseffekten nicht mehr als 10 mV betragen. Die Teilchen-Wellenfunktionen werden aus dem Modell freier Elektronen in einem Potentialtopf abgeleitet.

Für die theoretischen Betrachtungen werden die Tunnelbedingungen teilweise so stark idealisiert, daß sie im Experiment selten umgesetzt werden können. Dennoch

erweisen sich die vorgestellten Modelle als brauchbar, die Abhängigkeiten im Tunnelkontakt richtig zu beschreiben und die Meßdaten vorherzusagen.

2.1.1 Transmissionsansatz

Mit diesem Ansatz wird die stationäre Schrödinger-Gleichung bzw. die Durchtrittswahrscheinlichkeit für ein freies Elektron der Energie E_F berechnet, dessen Teilchenwelle auf ein Kastenpotential der Höhe V_0 und Breite d zuläuft (vgl. Abb. 2.1).

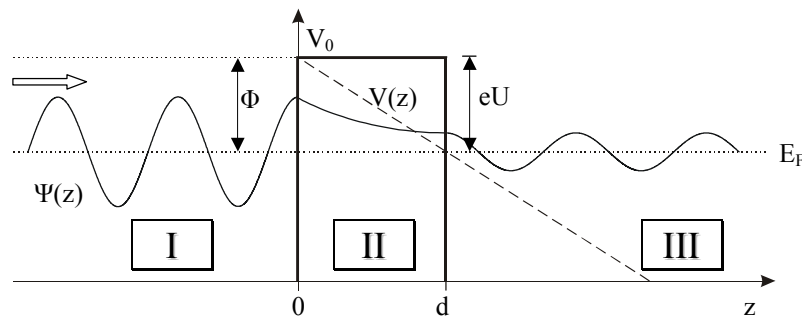


Abb. 2.1: Kastenpotential und Potentialform in äußeren elektrischen Feld, Wellenfunktion $\Psi(z)$ exemplarisch für die Energie E_F

Die Schrödinger-Gleichung für Energien $< V_0$ in den Gebieten I, III ($V = 0$) und dem Gebiet II ($V = V_0$) lautet

$$\frac{\partial^2 \Psi(z)}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0] \Psi(z) = 0. \quad (2.1)$$

Die Lösungen für $\Psi(z)$ sind die ein- und auslaufenden Wellen

$$\Psi_n(z) = A_n e^{ik_n z} + B_n e^{-ik_n z} \quad \text{für } n=I, II, III \quad (2.2)$$

mit den Wellenvektoren

$$k_I = k_{III} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}; \quad k_{II} = i \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [V_0 - E]}. \quad (2.3)$$

In Gebiet II ist der Aufenthalt eines klassischen Teilchens verboten. k_{II} ist deshalb ein imaginärer Ausdruck. Aus den Forderungen der Anschlußbedingungen auf bei-

den Seiten des Potentialsprungs nach Stetigkeit der Wellenfunktion und deren Ableitung an der Sprungstelle können die Koeffizienten A_n und B_n berechnet werden. Es soll weiterhin gelten, daß die Welle beim Übertritt in Gebiet III nicht reflektiert wird ($B_{II}=0$) und die Anfangsintensität zu $A_I=1$ definiert ist. Die gesuchte Größe T , der Durchtritts- oder Transmissionskoeffizient, läßt sich als das Verhältnis der Stromdichten von durchgelassenen zu einfallenden Teilchen schreiben. T ist zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons innerhalb der Barriere proportional und damit das gesuchte Maß für den Tunnelstrom [Daw 87].

$$T(E) = \frac{|A_{III}|^2}{|A_I|^2} = |A_{III}|^2 \quad (2.4)$$

Nach Berechnung von A_{III} und Umformung ergibt sich für den Transmissionskoeffizienten:

$$T(E) = c(k_{I,II,III}) \cdot \exp\left[-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[V_0 - E]}\right] \quad (2.5)$$

Mit dem Wellenvektor $k(E) = (2m[V_0 - E]/\hbar^2)^{1/2}$, der auch als Dämpfungskonstante bezeichnet wird und $c(k_{I,II,III}) \approx 1$ können die Verhältnisse im Tunnelkontakt abgeschätzt werden. Die Austrittsarbeiten der als Tunnelnadel verwendeten Metalle betragen für Wolfram 4.5 eV und für Platin 5.65 eV [Eas 70]. Mit $V_0 - E_F = \Phi \approx 4$ eV folgt für ein Elektron an der Fermi-Kante $k_F \equiv k(E_F) = (2m\Phi/\hbar^2)^{1/2} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Wird der Tunnelabstand um 0.1 nm vergrößert, folgt mit $k_{II} = ik_F$ und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der von links nach rechts laufenden Elektronenwelle ($B_{II} = 0$) am Ort z innerhalb der Barriere mit $|\Psi_{II}(z)|^2 = e^{-2k_F z}$:

$$\frac{|\Psi_{II}(z + 0.1\text{nm})|^2}{|\Psi_{II}(z)|^2} = e^{-2k_F \cdot 0.1\text{nm}} \approx 0.1 \quad (2.6)$$

Die Vergrößerung des Abstandes um 0.1 nm verringert den Tunnelstrom um eine Größenordnung. Mit dieser Abschätzung werden die hohe vertikale Auflösung eines Rastertunnelmikroskops aber auch die Anforderungen an die zeitliche Stabilität des Tunnelabstandes deutlich [Rau 93].

In den Formeln (2.5), (2.6) ist die für den Tunneleffekt typische exponentielle Abstandsabhängigkeit zu erkennen. Für unterschiedlich geformte Potentiale ändert sich das explizite Aussehen des Exponenten. Änderungen, wie sie z. B. durch äußere Felder oder Bildladungseffekte zu Stande kommen, kann mit der quasiklassischen Näherung Rechnung getragen werden (WKB-Näherung). Aus (2.5) wird dann mit $c(k_{I,II,III}) \approx 1$

$$T(E) \approx \exp \left[-2 \int_0^d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [V(z) - E]} dz \right]. \quad (2.7)$$

Mit dieser Vorgehensweise berechneten Fowler und Nordheim den Emissionsstrom von Elektronen in starken elektrischen Feldern (kalte Emission) [Fow 28]. Im Metall hat das Elektron die Energie $E < V_0$, wenn V_0 die potentielle Energie des Elektrons außerhalb des Festkörpers ist. Ein Elektron mit der Fermi-Energie E_F muß die Austrittsarbeit Φ überwinden, um das Metall verlassen zu können. Wird ein äußeres Feld E_z angelegt, muß die potentielle Energie eines Elektrons außerhalb des Metalls um den Term $(-eE_z z)$ erweitert werden. Der sich damit ergebende Potentialverlauf ist in Abbildung 2.1, Seite 6 gestrichelt dargestellt. Der Verlauf wird zur Vereinfachung der Rechnung idealistisch als eine Gerade angenommen. Mit $U = E_z \cdot d$ gilt für $V(z) = E_F + \Phi - e(U/d)z$, eingesetzt in (2.7) folgt dann für ein Elektron an der Fermi-Kante:

$$T(E) \approx \exp \left[-2 \int_0^d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left[\Phi - e \frac{U}{d} z \right]} dz \right] \quad (2.8)$$

Die von Simmons hergeleitete Tunnelstromdichte folgt für hohe Tunnelspannung ($eU > \Phi$) der Gesetzmäßigkeit aus (2.8). Das Tunnelregime bestand aus zwei planparallelen, supraleitenden Metallen, die mit einer 20 nm dicken Oxidschicht getrennt waren [Sim 63] [Sim 64]. Von Garcia et al. wurde das Verfahren weiterentwickelt und auf den Vakuumtunnelkontakt in einem Rastertunnelmikroskop angewendet [Gar 83].

Die wesentlichen Änderungen zum Ansatz in Abbildung 2.1, Seite 6 sind die Erweiterungen für die dreidimensionalen Betrachtungen. Dazu müssen alle besetzten k -Werte mit ihrer senkrecht zur Grenzfläche gerichteten Komponente gewichtet und

aufsummiert werden. Das Integral erstreckt sich dabei nur auf den Rand der Fermi-Kugel der Breite $E_F - eU$. Aus dem Ansatz

$$\mathbf{j} = n \cdot \mathbf{e} \cdot v_z = e \int_0^{v_m} v_z n(v_z) T(E_z) dv_z, \quad (2.9)$$

mit der Elektronendichte n , der Teilchengeschwindigkeit v_z in z -Richtung, dem Transmissionskoeffizienten T , der Maximalgeschwindigkeit $v_m = (v_F^2 - v_{\parallel}^2)^{1/2}$, wobei v_F die Fermi-Geschwindigkeit und v_{\parallel} die Geschwindigkeitskomponente parallel zur Oberfläche darstellt, erhält Simmons mit der Substitution $v_z = \hbar^{-1} dE/dk_z$ und Integration eine Abschätzung für die Tunnelstromdichte (für sehr kleine Spannungen $U \approx 10$ mV):

$$j = \frac{3}{2} \left(\frac{e}{\hbar} \right)^2 \sqrt{2m\Phi} \left(\frac{U}{d} \right) \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \Phi} \right] \quad (2.10)$$

Die Austrittsarbeiten beider Metalle sind dabei als gleich vorausgesetzt. Die Formel besitzt eine Ohmsche Charakteristik. Der exponentielle Anteil entspricht dem Transmissionskoeffizienten aus (2.5) für Elektronen mit Fermi-Energie. Aus (2.5) folgt weiterhin, daß die Transmissionswahrscheinlichkeit für Elektronen mit Fermi-Energie am größten ist. Diese Energieabhängigkeit ist in Abbildung 2.2, Seite 10 durch verschieden große Pfeile angedeutet.

2.1.2 Transferansatz

Als erster setzte Oppenheimer die Methode der zeitabhängigen Störungsrechnung (Transferformalismus, "Fermi's Golden Rule") zur Berechnung des Feldionisationsstroms von Wasserstoffatomen in elektrischen Feldern ein [Opp 28]. Bardeen machte sich die vom semiklassischen Ansatz losgelöste Methode zu Nutze [Bar 61] und erhielt durch die Anwendung auf den damals gerade entdeckten Tunneleffekt zwischen zwei Supraleitern erste Erfolge [Gia 60]. Nach verschiedenen Modifikationen konnte der Transferformalismus von Tersoff und Hamann auf die Vorgänge eines Vakuum-Tunnelkontakts zwischen einer metallischen Spitze und einer leitenden Ebene angewendet werden [Ter 83] [Bar 84].

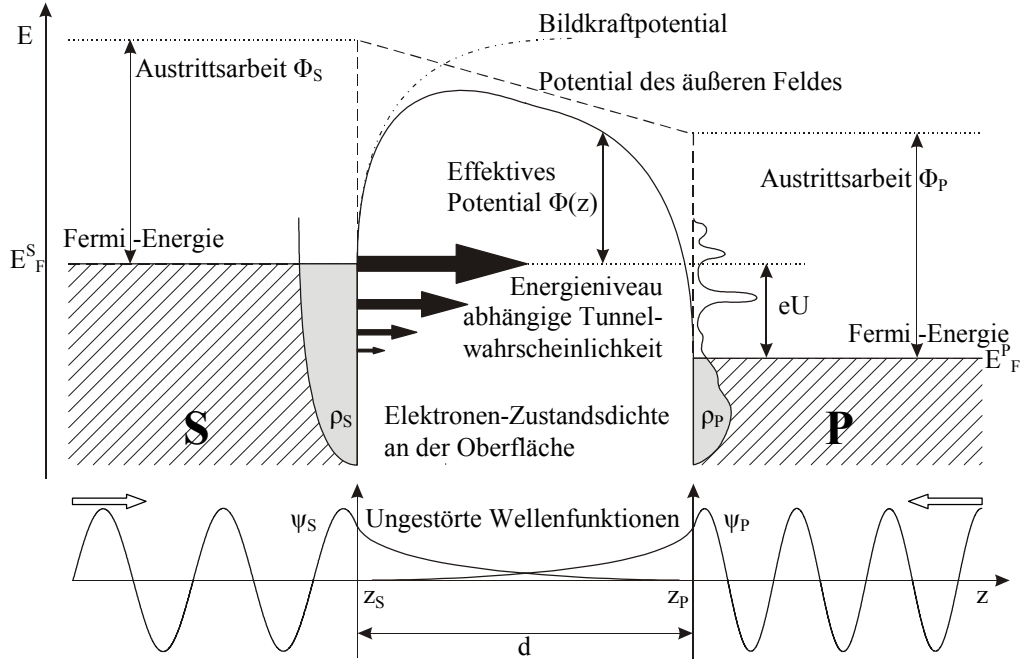


Abb. 2.2: Modellparameter und Potentialverlauf im eindimensionalen Tunnelkontakt zwischen den Materialien S und P (skizziert)

Im Transferansatz wird die Tunnelregion zunächst als ein von der Umgebung unabhängiger Raum betrachtet. Der vollständige quantenmechanische Zustand wird durch die Linearkombination der Wellenfunktionen im Tunnelkontakt der beiden ungestörten Systeme (Spitze, Probe) konstruiert (vgl. Abb. 2.2, unten). Die Wellenfunktionen erhält man aus den Lösungen der Schrödinger-Gleichung für eine in ein unendlich ausgedehntes Potential propagierende Teilchen-Welle. Mit dem Vakuumpotential $V_0 = E_F + \Phi$ werden die Rechnungen analog zu denen im Transmissionsansatz durchgeführt. Für kleine Störungen ($d = 1 \text{ nm}$, $U \ll \Phi$) und identische Materialien kann die Linearkombination der ungestörten Lösungen Ψ_S , Ψ_P (Vielteilchen-Wellenfunktionen) als ein vollständiger Funktionensatz angesehen werden und beschreibt die Gesamtwellenfunktion im Tunnelkontakt. Mit den stationären Lösungen zur Zeit $t_0 = 0$: $\Psi_S(z)$, $\Psi_P(z)$ kann man die Gesamtwellenfunktion Ψ_{Tunnel} entwickeln:

$$\Psi_{\text{Tunnel}}(z, t) = \sum_S a_S(t) \Psi_S(z) + \sum_P a_P(t) \Psi_P(z) \quad (2.11)$$

Die Wellenfunktionen werden so normiert, daß sie am Ort der Gegenelektrode verschwinden. Setzt man Ψ_{Tunnel} in die Schrödinger-Gleichung ein, erhält man nach zeitabhängiger Störungsrechnung 1. Ordnung die Lösungen für alle Koeffizienten $a_S(t)$, $a_P(t)$. Befindet sich ein Elektron zur Zeit $t_0 = 0$ in einem der Zustände von Ψ_S ,

kann man die Wahrscheinlichkeit berechnen, das Elektron zur Zeit $t > t_0$ in einem Zustand von Ψ_P vorzufinden. Das Matrixelement $M_{S,P}$ (auch "Transfermatrix"), das diesen Übergang (Tunnelvorgang) beschreibt, wurde von Bardeen angegeben [Bar 61]:

$$M_{S,P} = \int \Psi_S^* (H - E^P) \Psi_P d^3r \quad (2.12)$$

Mit der Näherung $E^P \approx E^S$, Umformung, Erweiterung und dem Gaußschen Integralsatz erhält man für $M_{S,P}$:

$$M_{S,P} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_A (\Psi_S^* \vec{\nabla} \Psi_P - \Psi_P \vec{\nabla} \Psi_S^*) \vec{dA} = -i\hbar \hat{j} \quad (2.13)$$

Die Integration erfolgt dabei über eine beliebige und vollständige Fläche innerhalb des Tunnelkontakts. Der Beziehung (2.13) kann auch mit Hilfe des Operators der Wahrscheinlichkeitsstromdichte \hat{j} ausgedrückt werden. Die Definition dieses Operators folgt aus einer Umformung der Kontinuitätsgleichung der Quantenmechanik. Diese besagt, daß die zeitliche Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb eines Volumens gleich dem Wahrscheinlichkeitsstrom durch dessen Oberfläche ist [Nol 94]. Weiterhin gilt allgemein, daß die Übergangswahrscheinlichkeit w_{SP} pro Zeit für den elastischen Übergang von einem Zustand im Material S in einen von Material P proportional zu $|M_{SP}|^2$ ist. Wird der Ausdruck $e \cdot w_{SP}$, mit e = Elementarladung, über alle Energiezustände aufsummiert [Ter 83], dann erhält man den Tunnelstrom I_{SP} :

$$I_{SP} = -\frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{S,P} f(E^S) [1 - f(E^P + eU)] |M_{SP}|^2 \delta(E^S - E^P) \quad (2.14)$$

Wegen des speziellen Ausdrucks mit Fermi-Funktionen $[f(E)]$ tragen nur Energiezustände zur Summation bei, für die $E_F^P < E < E_F^P + eU$ gilt (E_F = Fermi-Energie). Der Ausdruck der Deltafunktion berücksichtigt die Energieerhaltung beim Elektronenübergang. E^S und E^P sind die Energiezustände irgendeines Zustands der ungestörten Wellenfunktionen Ψ_S und Ψ_P , über deren Gesamtheit summiert wird.

Der Vorteil des Transferansatzes besteht darin, daß der speziellen Form eines Tunnelkontakts durch Anpassung der Wellenfunktionen in der Übergangsmatrix Rechnung getragen werden kann. Zur Berechnung von M_{SP} wurde die Tunnelspitze als radialsymmetrische s-Einteilchenwellenfunktion mit dem Radius R angesetzt (vgl. Abb. 2.3, Seite 14). Der Vektor in das Zentrum der Kugel wird im folgenden als \vec{r}_0 bezeichnet. Die Kugel-Wellenfunktion Ψ_s fällt mit $R^{-1} \cdot \exp(-k_F R)$ ab, wobei $k_F = (2m\Phi/\hbar^2)^{1/2}$ die Dämpfungskonstante (oder auch inverse Abschirmlänge) darstellt (vgl. (2.6), Seite 7). Der Ansatz, nur das vorderste Atom der Spitze mit einer Wellenfunktion zu modellieren, ist wegen (2.6) gerechtfertigt. R kann in den meisten Fällen mit $(k_F/2)^{-1}$ angenähert werden [Ter 85]. Die Oberfläche der Probe (x,y -Ebene) wird als eine Linearkombination von Blochwellen angesetzt. Der Abfall der Gesamtwellenfunktion im Vakuum wird für jeden Summanden in der Form $\exp(-[k_F^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2]^{1/2}z)$ berücksichtigt. k_\parallel ist der Oberflächen-Blochwellenvektor des jeweiligen Zustands. Der reziproke Gittervektor wird mit G bezeichnet. Werden die Austrittsarbeiten beider Materialien gleichgesetzt und die beiden Vielteilchen-Wellenfunktionen mit den gleichen Funktionen entwickelt, dann ergibt sich für die Übergangsmatrix $M_{SP} = C \cdot R \cdot \exp(k_F R) \Psi_p(\vec{r}_0)$. Dabei ist $\Psi_p(\vec{r}_0)$ die Wellenfunktion der Probe im Zentrum des s-Orbitals der Tunnelspitze und C eine Konstante. Mit (2.14) folgt damit im Grenzfall $T \rightarrow 0$, $U \rightarrow 0$ der gesuchte Ausdruck für den Tunnelstrom [Ter 85]:

$$I_{SP} = -\frac{32\pi^3 e^2}{\hbar k_F^4} \Phi^2 U \rho_s(E_F^S) R^2 e^{2k_F R} \sum_p |\Psi_p(\vec{r}_0)|^2 \delta(E^p - E_F^p) \quad (2.15)$$

Vergleicht man den Ausdruck für I_{SP} mit dem Äquivalent aus dem Transmissionsansatz (vgl. (2.10), Seite 9), bestätigt sich die Proportionalität zur Tunnelspannung U . Zur Verifizierung der exponentiellen Abhängigkeit muß der Summationsterm genauer betrachtet werden. Man summiert die Wahrscheinlichkeiten, daß sich Elektronen mit Fermi-Energie am Ort \vec{r}_0 aufhalten und definiert hier die lokale Zustandsdichte mit $\rho_p(\vec{r}_0, E_F^p) \equiv \sum |\Psi_p(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_p - E_F^p)$. Weil $|\Psi_p(\vec{r}_0, E_F^p)|^2 \sim \exp(-2k_F[R+d])$ ist, folgt mit (2.15) für $U \ll \Phi$ der gesuchte exponentielle Verlauf:

$$I_{S,P} \sim U \cdot \exp\left[-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\Phi}\right] = U \cdot \exp[-2dk_F] \quad (2.16)$$

Mit dem Transferansatz folgt, daß der Tunnelstrom zwischen den Materialien S und P eine exponentielle Abstandsabhängigkeit besitzt und zur Tunnelspannung sowie zu den lokalen Zustandsdichten ρ_S , ρ_P proportional ist. Weiterführende Ansätze verfeinern (2.15), indem die Näherung für kleine Tunnelspannungen aufgehoben wird [Sel 85] [Lan 86b] [Lan 86c]. Für diesen Fall müssen die Tunnelwahrscheinlichkeiten energieabhängig mit einem Transmissionskoeffizienten $T(E,U)$ gewichtet und integriert werden. Feenstra erhält für den eindimensionalen (planaren) Fall den Ausdruck [Fee 89]:

$$I_{SP} = C \cdot \int_{E_F}^{E_F+eU} \rho_S(E^S - eU) \exp\left[-2d\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left[\Phi - (E^S - E_F^S) + e\frac{U}{2}\right]}\right] \rho_P(\bar{\epsilon}_0, E^P) dE \quad (2.17)$$

Aus dem exponentiellen Ausdruck des Transmissionskoeffizienten folgt, daß für Elektronen mit Fermi-Energie die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelvorgang am größten ist (vgl. Pfeile in Abb. 2.2, Seite 10). Der zugehörige maximale Wellenvektor erhält die Form $k_{\max} = (2m[\Phi - eU/2]/\hbar^2)^{1/2}$.

In (2.17) wurde das trapezförmige Tunnelpotential in WKB-Näherung angesetzt (vgl. punktierte Verbindung von Φ_S und Φ_P in Abb. 2.2, Seite 10). Im allgemeinen unterscheiden sich jedoch die Austrittsarbeiten der beteiligten Materialien. Für die quantitative Berechnung im Modellansatz wird Φ mit dem arithmetischen Mittel $\frac{1}{2}(\Phi_S + \Phi_P)$ angenähert. Das wirkliche (effektive) Tunnelpotential $\Phi(z)$ setzt sich aber aus den Austrittsarbeiten, dem elektrischen Potential und den Einflüssen von Bildladungen zusammen. Die daraus resultierende Potentialform ist in Abbildung 2.2, Seite 10 skizziert. Weiterführende Angaben über das effektive Tunnelpotential finden sich z. B. bei Binning et al. [Bin 84b].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch über den Transferansatz eine exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms aufgezeigt werden konnte. Darüber hinaus wird in diesem Ansatz der Tunnelprozeß maßgeblich durch die Form der lokalen Zustandsdichten ρ_S , ρ_P beeinflusst. Weil die Zustandsdichte der Tunnelspitze ρ_S nicht vom Meßort auf der Probe abhängt, stellen die Bilder des Rastertunnelmikroskops Abbildungen konstanter Proben-Oberflächenzustandsdichte ρ_P dar. Trotz

der einfachen und determinierten Form metallischer Zustandsdichten können diese theoretischen Ansätze auch diese "simplen" Materialkombinationen nicht exakt modellieren [Lan 85] [Lan 86b]. Die Näherungsverfahren setzen eine Spitzen- und Proben-temperatur von $T = 0$ K voraus. Für $T > 0$ K bleibt der Beitrag für den richtungs-umgekehrten Tunnelprozeß I_{PS} im Tunnelstrom unberücksichtigt [Ter 85]. Die größte Schwierigkeit eines theoretischen Ansatzes liegt in der Unkenntnis der genauen atomaren Verhältnisse im Tunnelkontakt [Bai 92]. Die Annahme eines s-Orbitals ist nur eine grobe Näherung der tatsächlichen Verhältnisse, die sich schon zwischen zwei Messungen erheblich unterscheiden können. Das kann zu großen Fehlern im Ansatz der Transfermatrix M (vgl. (2.13), Seite 11) und damit im Tunnelstrom führen.

2.2 Auflösungsvermögen

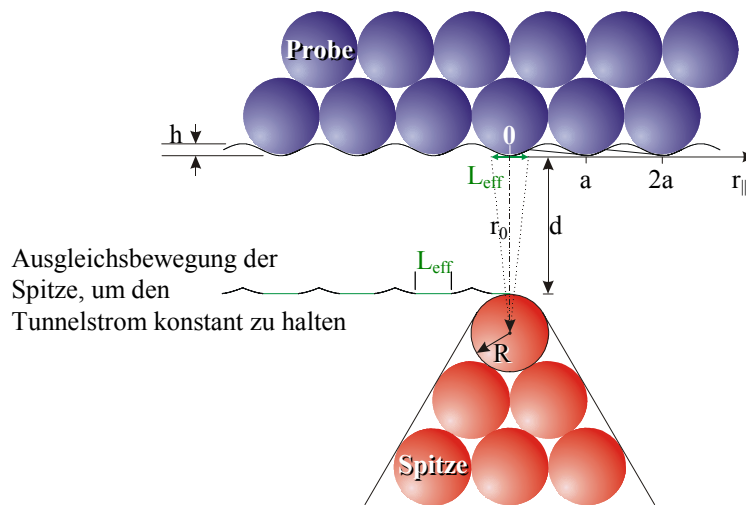


Abb. 2.3: Parameter im Modellansatz des Tunnelkontakts, Ausgleichsbewegung an der Auflösergrenze

Eine erste Abschätzung des vertikalen Auflösungsvermögens wurde bereits mit (2.6), Seite 7 für eine Stufe zwischen zwei glatten Oberflächenplateaus angegeben. Daraus folgt, daß für einen auf 2 % konstant geregelten Tunnelstrom der Tunnelabstand auf 0.001 nm genau gehalten werden kann [Han 87]. Für die meisten Rastertunnelmikroskope liegt diese physikalische Auflösergrenze jedoch unterhalb der apparativen Meßgrenze. Die Meßgenauigkeiten der Strommessung, thermische Störungen und Vibrationen beeinflussen die Messung in stärkerem Maße und stellen

den auflösungslimitierenden Faktor dar (vgl. Kap. 4.2, Seite 71). Das gilt nicht für die laterale Auflösungsgrenze. Hier liegen die physikalischen Limitierungen in der Größenordnung der apparativen Meßgrenze. Wird die Rasterfläche und -geschwindigkeit genügend klein gewählt, dann wird die laterale Auflösungsgrenze L_{eff} nicht durch die elektronischen Limitierungen von ADC und DAC bestimmt.

Um L_{eff} abzuschätzen zu können, wird die Probenkorrugation (Welligkeit) durch eine Cosinus-Funktion mit der Amplitude $h/2$ und einer Periodenlänge gleich der Gitterkonstante a angenähert (gültig für große d , so daß $k_F \cdot h \ll 1$, mit $h = \text{Amplitude}$ [Ter 83]). Die Tunnelspitze wird als eine Halbkugel mit dem Radius R angenommen. Im stationären Zustand wird ein Tunnelstrom I gemessen. $j(r_{\parallel} = 0)$ sei die Stromdichte an der Probenoberfläche und innerhalb einer Kreisfläche mit dem Durchmesser L_{eff} konstant (vgl. Abb. 2.3), dann gilt [Gar 83]:

$$I = \pi \left(\frac{L_{\text{eff}}}{2} \right)^2 j(r_{\parallel} = 0) \quad (2.18)$$

Aus der Berechnung von I (vgl. (2.17), Seite 13) für die oben angeführte Parametrisierung erhalten Tersoff und Hamann [Ter 85]

$$L_{\text{eff}} \cong \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{R+d}{k_F}} \quad \text{mit} \quad k_F = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}. \quad (2.19)$$

L_{eff} kann als die Halbwertsbreite der gaußförmigen lateralen Stromdichteverteilung $j(r_{\parallel})$ identifiziert werden. Die laterale Auflösung wird durch den Spitzenradius und den Tunnelabstand bestimmt. Für $R \gg d$ wird L_{eff} durch den Spitzenradius begrenzt (für $k_F^{-1} < 0.1 \text{ nm}$). Die Auflösung ist nie kleiner als R selbst. Im Falle einer atomaren Tunnelspitze ($R \ll d$) wird L_{eff} durch den Abstand bestimmt und hängt dann von der Genauigkeit der elektrischen Parameter ab. Eine Auflösungsverbesserung von 20 % wird durch eine Verkleinerung des Abstands von 0.6 nm auf 0.4 nm erreicht. Das führt bei konstanter Tunnelspannung zur Vergrößerung des Tunnelstroms um das 200-fache. Für die experimentellen Parameter $d \approx 0.3\text{-}0.4 \text{ nm}$, $I = 1 \text{ nA}$, $U = 10 \text{ mV}$, $\Phi = 5 \text{ eV}$ ergibt sich eine laterale Auflösung von $L_{\text{eff}} = 0.4 \text{ nm}$ [Bar 84]

Die vertikale Auflösung eines Rastertunnelmikroskops kann jetzt in Abhängigkeit des lateralen Auflösungsvermögens beschrieben werden und ändert sich für un-

terschiedliche Topographien. Stoll erhält für die cosinusförmige Approximation der Oberflächenzustandsdichte (s.o.) eine vertikale Auflösung [Sto 84] von

$$\Delta d = h \cdot \exp\left[-\frac{4L_{\text{eff}}}{a^2}\right]. \quad (2.20)$$

In Abbildung 2.3, Seite 14 ist die Ausgleichsbewegung einer Tunnelspitze für den Fall eines konstanten Tunnelstroms eingezeichnet. Als Beispiel ist die Korrugationslinie der Oberfläche abgebildet, wie sie mit der eingezeichneten Auflösungsgrenze L_{eff} gemessen werden würde. Die oben gegebenen Abschätzungen gelten für "glatte" Oberflächen. Bei Betrachtung einer stark gewellten Probe mit Krümmungsradien in der Größenordnung des Tunnelabstandes kann sich die Auflösung auf den doppelten Wert $2L_{\text{eff}}$ verschlechtern, weil z. B. in Oberflächentälern seitliches Tunneln in die Spitze möglich wird. [Wil 85]

2.3 Tunnel-Spektroskopie

Der Tunnelstrom ist zum Integral der Proben-Oberflächenzustandsdichte ρ_P in den Grenzen E_F bis $E_F + eU$ proportional (vgl. (2.17), Seite 13). In der Abbildung 2.2, Seite 10 wird ersichtlich, daß bei einer Variation der Tunnelspannung (± 1 V) immer neue Plateaus von Zustandsdichten der Probe in das Tunnelfenster ein- bzw. austreten. Durch die Messung der Änderung des Tunnelstroms dI/dU besteht damit die Möglichkeit, ρ_P zu spektroskopieren. Der Einfluß der Spitzen-Zustandsdichte ρ_S wird in guter Näherung für metallische Spitzen als energieunabhängig angesetzt und bleibt deshalb unberücksichtigt. Mit der Tunnel-Spektroskopie kann der topographischen Oberflächeninformation auch die jeweilige lokale Zustandsdichte der Probe zugeordnet werden.

Mit einem der in dieser Arbeit verwendeten Rastertunnelmikroskope "easyScan" der Firma NANOSURF können $I(U)$ -Kennlinien aufgenommen werden. Die Probenoberfläche wird zunächst abgerastert und als Grauwertbild dargestellt. Auf dem Bild werden die zu spektroskopierenden Orte auf der Probe markiert. Im nächsten Schritt werden die Punkte nacheinander angefahren und für die Dauer der $I(U)$ -Messung der Regelkreis aufgetrennt. In dieser Zeit wird die Spitze auf dem letzten geregelten Tunnelabstand gehalten. Ein aktiver Regelkreis würde den Tunnelabstand wegen der

Spannungsvariation nachführen und im Spannungs-Nulldurchgang die Spitze in mechanischen Kontakt mit der Probe bringen. Eine Meßzeit von einigen Sekunden sollte nicht überschritten werden, weil die thermischen Driften den Abstand stören und so den Tunnelstrom beeinflussen können.

Für kleine Spannungen $eU \ll \Phi$ nähert man Gleichung (2.17), Seite 13 mit

$$I_{SP} = C \cdot \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left[\Phi - e \frac{U}{2} \right]} \right] \cdot \int_{E_F}^{E_F + eU} \rho_P(\vec{r}_0, E) dE. \quad (2.21)$$

Dabei entspricht der Wurzel-Ausdruck dem maximalen Wellenvektor $k_{\max} = (2m[\Phi - eU/2]/\hbar^2)^{1/2}$. Das Intergral wird in der Literatur oft auch als I_0 bezeichnet. Gleichung (2.21) erhält dann die Form $I_{SP} = C \cdot I_0 \cdot \exp[-2dk_{\max}(U)]$. Mit der Darstellung dI/dU gegen U wird die Form der Proben-Oberflächenzustandsdichte ρ_P ersichtlich [Kuk 89]. Die Größe dI/dU muß bei dem "easyScan" nach der Messung numerisch aus der $I(U)$ -Kennlinie berechnet werden. Andere Rastertunnelmikroskope können durch die Lock-In-Technik während der Topographiemessung die Ableitung dI/dU für jeden Ort direkt als Meßgröße aufnehmen. Bildet man die Größe $d(\ln I)/d(\ln U)$, wird auch die exponentielle Spannungsabhängigkeit eliminiert. Man muß beachten, daß im Nulldurchgang der $I(U)$ -Kennlinie die exponentielle Spannungsabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten (vgl. Exponentialausdruck in (2.21)) den Tunnelstrom derart verkleinert, daß das Tunnelstromsignal im Rauschen verschwinden kann. Untersuchungen von ρ_P um die Fermi-Energie der Probe sind dann unmöglich. Allerdings kann für kleine Spannungen der Transmissionskoeffizient abgeschätzt werden und der Exponent erhält die vereinfachte Form $-(2k_F d[1 - eU/4\Phi])$. Wird das piezokeramische Stellglied, auf dem die Spitze befestigt ist, während der Messung durch eine zusätzliche Rampenspannung verfahren, kann der Transmissionskoeffizient konstant gehalten und die Fermikante untersucht werden [Fee 89]. Im Falle von spektroskopischen Untersuchungen an Halbleitern ist die Voraussetzung $eU \ll \Phi$ der oben aufgeführten Näherungen nicht mehr erfüllt. Um z. B. das Leitungsband zu untersuchen, müssen die Tunnelspannungen über der Bandlückenenergie liegen (meistens > 1 eV). Damit wird $eU \approx \Phi$ und eine Interpretation von dI/dU schwierig, weil der Transmissionskoeffizient in (2.21) nicht mehr als energieunabhängig betrachtet werden kann. Allerdings kann die exponentielle Energieabhängigkeit von I_{SP} mit der über den gesamten Bereich gemittelten Leitfähig-

keit I/U abgeschätzt und in der Darstellung $[dI/dU]/[I/U] \approx d(\ln I)/d(\ln U)$ gegen U eliminiert werden [Fee 87a].

Neben der Spektroskopie steht in der Rastertunnelmikroskopie eine weitere Untersuchungsmethode, die Messung der Austrittsarbeit, zur Verfügung. Dabei wird der Tunnelabstand an einem festgehaltenem Probenort (x,y) mit einer Amplitude bis zu 0.1 nm in vertikaler Richtung variiert. Aus der Ableitung von (2.10), Seite 9 fanden Binnig und Rohrer den Zusammenhang [Bin 86d]

$$\frac{\partial(\ln I)}{\partial z} \approx \sqrt{\Phi} + 0.5\sqrt{\Phi} \frac{\partial\Phi}{\partial z}. \quad (2.22)$$

Die logarithmischen Terme von z sind vernachlässigt. Die Größe $\partial(\ln I)/\partial z$ ist in 1. Näherung unabhängig von der Topographie. Der Ausdruck $\partial\Phi/\partial z$ berücksichtigt den ortsabhängigen Verlauf des effektiven Potentials innerhalb des Tunnelkontakts (vgl. Abb. 2.2, Seite 10).

Werden die Messungen des Rastertunnelmikroskops bei konstantem Strom als topographische Information gedeutet, wird angenommen, daß sich die Austrittsarbeit auf der untersuchten Oberfläche nicht ändert. Stromänderungen folgen aber auch aus der Änderung der Austrittsarbeit z. B. an Korngrenzen und an Dotieratomen in der Probenoberfläche. Topographisch verursachte Stromänderungen können im Vergleich zu Messungen der gleichen Stelle mit moduliertem Anstand $c\partial(\ln I)/\partial z$ identifiziert werden [Lan 86c]. Ist man an der absoluten Austrittsarbeit interessiert, ist zu berücksichtigen, daß im Falle einer Verkippung der Tunnelspitze zur Oberflächennormalen die Werte etwas unterschätzt werden [Bin 83a]. Manche Rastertunnelmikroskope können mit Hilfe der Lock-In-Technik Topographie und Austrittsarbeit gleichzeitig messen [Ena 94]. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Geräten konnten keine abstandsmodulierten Messungen durchgeführt werden.

3

Meßapparaturen

Für die Rastertunneluntersuchungen wurde ein neues Mikroskop konstruiert (vgl. Kap. 3.2, Seite 27), mit dem sowohl an Luft als auch im Vakuum Oberflächen bis zu maximal $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ untersucht werden können.

Zur Überprüfung der ersten Meßergebnisse wurde ein einfaches, kalibriertes Praktikums-Rastertunnelmikroskop der Firma NANOSURF beschafft. Es ist nur an Luft und nur in kleinen Rasterbereichen bis maximal $500 \times 500 \text{nm}^2$ einsetzbar (vgl. Kap. 3.3, Seite 57). Allerdings wurden damit schnelle und exakte Voruntersuchung der Proben ermöglicht.

Das im Institut vorhandene Rasterkraftmikroskop [Bet 96] wurde im Laufe dieser Arbeit verbessert (vgl. Kap. 3.4, Seite 58). Mit dem Rasterkraftmikroskop konnten ergänzende Messungen auch an schlecht leitenden oder sehr verschmutzten Oberflächen durchgeführt werden.

3.1 Entwicklung der Rastersondenmethoden

A. Das Rastertunnelmikroskop

Um die Feldemission von Elektronen in starken elektrischen Feldern zu beschreiben benutzen 1928 Fowler und Nordheim zum ersten Mal das Modell des quantenmechanischen Tunneleffekts [Fow 28]. Experimentell konnte der Tunneleffekt erst 29 Jahre später und zunächst nur an einem p-n Halbleiterübergang [Esa 57] und dann an supraleitenden Metall-Oxid-Metall Grenzflächen [Gia 60] nachgewiesen werden. In dem für Modellrechnungen viel günstigeren Metall-Vakuum-Metall Tunnelregime gelang es zunächst nicht, den mechanischen Abstand im Sub-Nanometerbereich konstant zu halten.

Vibrationen waren 1971 die Hauptursache für das Scheitern von Young [You 71]. Der "Topografiner" war ein Mikroskop, das die Topographie von Metalloberflächen abbilden konnte. Eine auf einer piezokeramisches Stellglied montierte Metallspitze konnte durch zwei dazu orthogonal angeordnete piezokeramische An-

triebe über die Probe gerastert werden. Zwischen Probe und Spitze wurde eine Spannung angelegt, so daß bei geringem Abstand ein Feld-Emissions-Strom fließen konnte. Mit dem Feld-Emissions-Strom als Regelgröße in einem elektronischen Regelkreis und dem piezokeramischen Aktuator als Stellglied konnte der Spitzen-Proben-Abstand konstant gehalten werden. Wegen des großen gerätetypischen Spitzen-Proben-Abstandes von 10 nm besaß der "Topografiner" eine vertikale Auflösung von 3 nm und von 400 nm in lateraler Richtung. Der Versuch mit kleineren Spitzen-Proben-Spannungen zu arbeiten, und damit den Tunnelstrom als Regelgröße zu verwenden, mißlang [You 72].

Erst die Vibrationsdämpfung durch eine magnetische Lagerung der Tunnelapparatur und die fortgeschrittene Entwicklung von elektronischen Bauteilen in Steuerungs- und Meßgeräten ermöglichten Binnig und Rohrer 1981 die erfolgreiche Entwicklung einer Apparatur zur Messung des Metall-Vakuum-Metall Tunneleffekts. Jetzt war es möglich, eine Tunnelspitze bis unter 1 nm an eine Oberfläche anzunähern und die Position auf ± 0.01 nm exakt zu halten [Bin 81b]. Mit dieser Apparatur konnte die Vorhersage des Fowler-Nordheim-Modells, die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzen-Proben-Abstand bewiesen werden [Bin 81a].

Die Apparatur von Binnig und Rohrer glich in ihrem prinzipiellen Aufbau dem "Topografiner". Das Rastertunnelmikroskop wurde zudem mit supraleitenden Stromleitern in einem Schwebezustand gehalten und von den Vibrationen seiner Umgebung isoliert. Die den Tunnelstromänderungen proportionalen Stellsignale des Regelkreises wurden mit einem Speicheroszilloskop sichtbar gemacht und fotografiert. Das Rastertunnelmikroskop besaß eine bis dahin unerreichte Auflösung. Erstmals konnten atomare Ausdehnungen im Realraum abgebildet werden. Atomare Stufen auf (110)-Goldoberflächen [Bin 82c] oder die Entdeckung der (7x7) Anordnung von Siliziumatomen an freier Oberfläche [Bin 83b] zählten zu den ersten Erfolgen.

Der unschlagbare Vorteil dieser Methode war die atomare Auflösung kleiner und nicht periodischer Oberflächenbereiche, die mit Beugungsverfahren nicht sichtbar gemacht werden konnten. Das Rastertunnelmikroskop bestach durch seine einfache Konstruktionsidee und wurde in den folgenden Jahren mit nur wenigen Änderungen in seiner Handhabung wesentlich verbessert:

- Das apparativ aufwendige, magnetische Schweben des Mikroskops wurde zunächst durch mechanische Federung und Wirbelstrombremse ersetzt [Bin 82d].

Die heutigen Mikroskop-Meßköpfe stehen auf gestapelten Metallplatten, die durch Vitonstücke voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 3.6, Seite 37) [Ger 86].

- Das orthogonale Piezodreibein als Rastereinheit bekam 1986 ein Piezoröhrchen mit vierfach segmentierten Elektroden als Konkurrenz (vgl. Kap. 3.2.2, Seite 32) [Bin 86b]. Die Vorteile lagen in der Kompaktheit und in den viel höher angesiedelten Resonanzfrequenzen (\sim kHz).
- Bis heute werden immer neue Methoden zur Grob- (Millimeterbereich) und Feinannäherung (Mikrometerbereich) von Probe und Tunnelspitze entwickelt. Sie hängen von dem jeweiligen Verwendungszweck und der Bauart des Rastertunnelmikroskops ab. Das Konstruktionsproblem fast aller Mechanismen besteht in ihrer Vakuum-Funktionsfähigkeit. Zum einen existieren Inertialantriebe, die die Massenträgheit und die Differenz von Gleit- und Haftreibung zur Fortbewegung nutzen [Ren 90]. Zum anderen werden differentielle Gewinde- [Tea 86] oder Federanordnungen verwendet [Hei 89] [Dem 86]. Die ersten Rastertunnelmikroskope besaßen piezokeramische Antriebe durch die sich die gesamte Probenplattform raupenartig bewegen ließ [Bin 82c] [Bur 99a]. Für das in dieser Arbeit verwendete Rastertunnelmikroskop wurde ein neuer Fein- und Grobannäherungsmechanismus mit Getriebeübersetzung konstruiert (vgl. Kap. 3.2.2, Seite 32).

Neben den apparativen Veränderungen konnten mit neuen Methoden und Meßmodi in der Datenaufnahmetechnik weitere Verbesserungen erzielt werden. Eine genauere Beschreibung der Meßmodi und der speziellen Probleme bei Tunnelexperimenten im Vakuum und an Luft wird im Kapitel 4.1.2, Seite 67 gegeben.

B. Das Rasterkraftmikroskop

Israelachvili et al. entwickelten 1972 den "*surface force apparatus*", ein Gerät zur Vermessung von van der Waals Kräften zwischen zwei planparallelen Micaoberflächen im Vakuum und in Flüssigkeiten [Isr 72] [Isr 76]. Während die eine Probe starr mit der Apparatur verbunden war, wurde eine zweite Micaoberfläche auf einem metallischen Hebelarm (Federkonstante ≈ 1 mN/m) darüber positioniert. Der Hebelarm bzw. die Probe wurde zunächst mit einem mechanischem Annäherungsmechanismus, dann durch einen piezokeramischen Aktuator bis auf wenige Nanometer mit der zweiten, ortsfesten Probe zusammengebracht (Positioniergenauigkeit 0.1 nm). Die Wechselwirkungskräfte zwischen den transparenten Proben verursachte eine Auslenkung des Hebelarms. Die Auslenkung konnte durch Mehrstrahlinterfe-

rometrie so genau detektiert werden, daß Kräfte bis zu einer Größenordnung von 10^{-7} N meßbar waren. [Isr 71]

Auch Binnig et al. nutzten die Kraftwechselwirkung des mechanischen Kontakts. Eine Diamantspitze, die auf einen Hebelarm geklebt war, wurde mit einer Kraft von einigen Nanonewton auf eine Oberfläche aufgesetzt. Der Hebelarm war auf die Rastereinheit eines Rastertunnelmikroskops montiert (vgl. Abb. 3.1b, Seite 24). Die Auslenkung des Hebelarms konnte während des Rastervorgangs aus der Änderung des Tunnelstroms zwischen der metallischen Rückseite des Hebelarms und der Tunnelnadel bestimmt werden [Bin 86a]. Wegen der großen Abstandsempfindlichkeit des Tunnelstroms konnte die Probenoberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop in einer vertikalen Genauigkeit von 0.1 nm abgebildet werden. Mit der Hilfe der Rasterkraftmikroskopie konnten erstmals auch Atome von nicht leitenden Oberflächen abgebildet werden.

Die Form und das Material des Hebelarms sind für das Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops von zentraler Bedeutung. Der Hebelarm wird immer durch thermische Wechselwirkungen zu Eigenschwingungen angeregt. Die vertikale Schwingungsachse besitzt die kleinste Resonanzfrequenz und die größte Amplitude (bis zu einigen 0.1 nm) [Bin 86a]. Damit ist die vertikale Auflösung eines Rasterkraftmikroskops limitiert. Wenn der Hebelarm während des Rasterns im Kontakt mit der Probe zu Eigenschwingungen angeregt wird, wirkt sich das ebenfalls störend auf die Topographiemessungen aus. Hohe Steifigkeit und Materialhärte sowie eine rigide Konstruktion mit hoher Resonanzfrequenz sind die Anforderungen an einen guten Hebelarm. Eine spitze Auflagefläche mit sehr kleinem Krümmungsradius gewährleistet zudem eine hohe laterale Auflösung. Ein Rasterkraftmikroskop erreicht laterale Auflösungen von weniger als 0.1 nm.

Die darauffolgenden apparativen Weiterentwicklungen konzentrierten sich deshalb zunächst auf die Verbesserungen des Hebelarms und der Kontaktspitze. Neben an Hebelarmen (≈ 25 μm dicke Goldfolien) befestigten Diamantsplittern [Bin 86a] benutzte man V-förmig verklebte Quarz- und Kohlefasern von einigen hundert Mikrometern Länge und ca. 5 μm Durchmesser [Hei 89]. Angeätzte Wolframdrähte besaßen zwar einen Spitzenradius von $r \approx 5$ nm [Mar 88], aber eine sehr niedrige Resonanzfrequenz. Fast alle heute verwendeten Rasterkraftsensoren werden mit gängigen Verfahren der Mikrostrukturierung aus einem Stück hergestellt. Pyramiden mit Spitzenradien zwischen 20 nm und 300 nm sind auf einem Ende von rechteckigen

oder V-förmigen Stegen aus Si_3N_4 oder SiO_2 aufgewachsen [Bin 87] [Alb 88]. Typische Stegausdehnungen sind $H \times B \times L = 1.5 \times 40 \times 140 \mu\text{m}^3$ bei Spitzenhöhen von einigen Mikrometern (vgl. Abb. 3.13, Seite 59).

Mit einem Rasterkraftmikroskop wird die Kraftwechselwirkung zwischen Probe und Hebelarm gemessen. Auflagekräfte in der Größenordnung 10^{-13} N bis 10^{-4} N sind detektierbar. Konventionelle Profilometer können nur Kräfte $> 10^{-4}$ N messen [Sca 95]. Zur Bestimmung der Hebelarmauslenkung, d.h. der auf ihn wirkenden Kraft, werden sensible Methoden benötigt, mit denen sich eine kleine Verbiegung exakt bestimmen läßt. Verschiedene Meßanordnungen sind in Abbildung 3.1, Seite 24 dargestellt.

Die sensibelste Detektion der Auslenkung ist die Messung des Tunnelstroms zwischen der leitenden Rückseite eines Hebelarms und einer metallischen Tunnelspitze (vgl. Abb. 3.1b). Die Änderung des Abstandes um 0.1 nm führt zu einer Verstärkung des Tunnelstroms um eine Größenordnung. Dieser Aufbau eignet sich bevorzugt zur Messung kleinster Auslenkungen bis unter 0.001 nm und für "Echtzeit"-Beobachtungen, also Messungen mit Rasterfrequenzen im Bereich von einigen kHz. Allerdings stören die thermischen Driften im Tunnelregime den Meßbetrieb empfindlich. Ebenfalls zu berücksichtigen, sind die Wechselwirkungskräfte zwischen Tunnelnadel und Hebelarm. Dürig et al. bestimmten diese Kräfte in der Größenordnung von einigen 10^{-9} N [Dür 86]. Absolute Kraftmessungen sind mit dieser Art der Auslenkungsdetektion nur bedingt durchführbar.

Mit der Lichtzeigermethode werden vertikale Auflösungen von ca. 0.01 nm erreicht (vgl. Abb. 3.1a). Dabei wird ein Laserstrahl auf die Rückseite eines Hebelarms gerichtet und der reflektierte Strahl mit einer vierfach segmentierten Photodiode detektiert. Aus der Differenz der vier Photodiodensignale kann die Hebelarmauslenkung genau bestimmt werden [Mey 88]. Wird der Hebelarm senkrecht zu seiner Längsachse über die Probe gerastert, kann aus den Photodiodensignalen neben der Topographie gleichzeitig die Reibung zwischen der Meßspitze und der Oberfläche ermittelt werden. Der Abstand des Sensors zum Hebelarm ist nur von untergeordneter Wichtigkeit und läßt einen einfachen und damit anwenderfreundlichen Wechsel des Hebelarms zu. Die Lichtzeigermethode ist eine robuste und sehr vielseitig verwendbare Sensorik. Sie wird daher in fast allen kommerziellen Rasterkraftmikroskopen als Abstandsensor benutzt. Diese Geräte besitzen allerdings einen Laserfokusdurchmesser von einigen Mikrometern. Das limitiert den Miniaturisierungsgrad

der Hebelarme. Außerdem können Teilstrahlen an der Probenoberfläche reflektiert werden. Die resultierenden Interferenzen an der Photodiode stören die Messungen erheblich. Die Aufheizung des Kraftsensors durch den Laserstrahl verhindert die Verwendung der Lichtzeigermethode für Messungen bei tiefen Temperaturen.

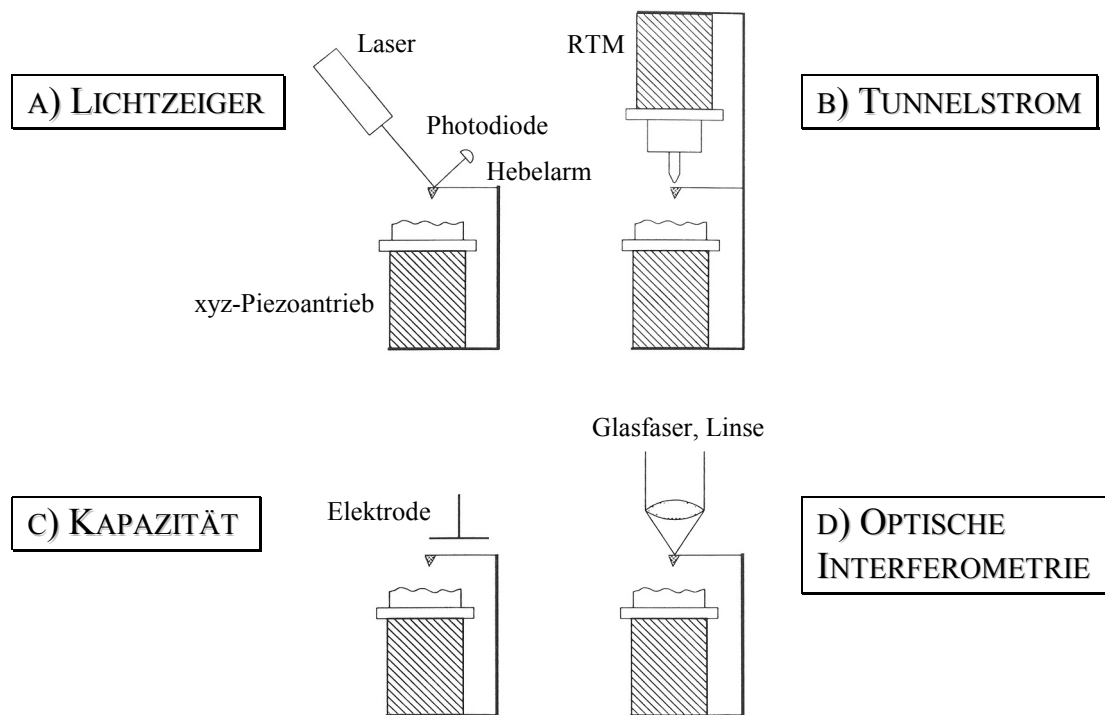


Abb. 3.1: Verschiedene Auslenkungssensoren (vgl. [Mey 89])

Eine ebenfalls optische Methode, ist die interferometrische Abstandsdetektion (vgl. Abb. 3.1d) in einer speziellen Bauart des Michelson-Interferometers. Sowohl die mit dieser Methode erreichbaren Auflösungen als auch die meßtechnischen Vor- und Nachteile entsprechen denen der Lichtzeigermethode. Reibungskontraste lassen sich aus den interferometrisch gewonnenen Meßdaten aber nur schwer ableiten. Wie in einem Farby-Perot-Resonator wird der einfallende Lichtstrahl durch eine Glasfaser [Rug 88] oder ein Linsensystem [Mar 87a] fast senkrecht auf den Hebelarm geführt. Der reflektierte Anteil wird durch dasselbe optische System zurück geführt und mit einem Referenzstrahl auf einer Photodiode zur Interferenz gebracht. In einem Linsensystem wird das Referenzsignal über einen Strahlteiler aus dem Eingangsstrahl gewonnen. Werden Glasfasern verwendet, benutzt man den an der Austrittsfläche (Glas/Luft) zurück reflektierten Anteil als Referenz. Das meßtechnische Problem dieser Methode liegt darin, das schwache Interferenzsignal von dem viel intensitäts-

stärkeren Referenzstrahl zu trennen und meßbar zu machen. Bei linsenoptischen Systemen kann das durch Polarisierung getrennte Strahlengänge und Prismenstrahlteiler geschehen [Erl 88]. Das in dieser Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop hingegen benutzt eine spezielle Richtkopplertechnik aus Glasfasern (vgl. Abb. 3.14, Seite 60).

Eine weitere Methode zur Auslenkungsdetektion ist die Kapazitätsänderung zwischen der metallischen Hebelarmrückseite und einer darüberliegenden Metallplatte (vgl. Abb. 3.1b). Die Metallplatte sitzt zur besseren Feinpositionierung auf einer Piezokeramik (Arbeitspunkt: ca. 100 nm Abstand zum Hebelarm) [Göd 90]. Aufgrund der Systemträgheit führen topographischen Stufen zu plötzlichen Auslenkungen der Meßspitze und damit zur Zerstörung des Kondensatordetektors. Zwar erlaubt diese Methode, Auslenkungen bis 0.1 nm zu detektieren, jedoch stören die im Kondensator auf den Hebelarm wirkenden Kräfte eine absolute Kraftmessung erheblich. Außerdem werden spezielle elektrolytisch polierte Hebelarme benötigt [Sch 92].

Mit dem im Rasterkraftverfahren können im allgemeinen keine so hohen Auflösungen wie mit dem Rastertunnelmikroskop erreicht werden. Die langreichweitigen Wechselwirkungskräfte im mechanischen Kontakt (bis zu einigen 10 nm) und der in Luft auftretende Adsorbatfilm auf der Oberfläche verhindern bzw. erschweren eine laterale atomare Abbildung. In UHV-Umgebung führen, bis auf einige Ausnahmen, die sehr großen Reibungskräfte zu einer Zerstörung von Probe und Spitze. Zunächst konnten nur wenige Oberflächen im UHV abgebildet werden [Mey 90]. Erst mit der Einführung der verschiedenen Nicht-Kontakt-Meßmodi (vgl. Kap. 4.1.3, Seite 68) konnte das Rasterkraftmikroskop problemlos an die Vakuumumgebung adaptiert werden.

C. Weitere Rastersondenverfahren

Die Weiterentwicklung und Etablierung der Rastertechnik ist die Voraussetzung für die Erfindung neuer Rastersondenverfahren. Durch genaues Positionieren verschiedener miniaturisierter Meßsonden können lokale Experimente an einzelnen Atomen (aber innerhalb von Atomverbänden) zerstörungsfrei durchgeführt werden. Verschiedene Wechselwirkungen zwischen einer Oberfläche und der sehr dicht herangebrachten Nanosonde können zu neuen Rastersondenverfahren führen. Im folgenden werden einige Beispiele beschrieben.

Aus der Kraft zwischen den magnetischen Dipolen einer ferromagnetischen Spitze (Fe, Ni, Co) und dem Probenmaterial kann eine magnetische Landkarte der

Probe erstellt werden (MFM = **M**agnetic **F**orce **M**icroscope) [Mar 87b]. Kräfte von bis zu 10^{-11} N sind meßbar. Die lateralen Auflösungen liegen im Bereich von mehreren Nanometern. Eine Abbildung atomarer Strukturen scheidet zur Zeit noch an der Herstellung von Ein-Dipol-Spitzen.

An Luft kann auch der Wärmeaustausch zwischen Spitze und Probe zur Oberflächenabbildung dienen. Mit einem kombinierten Ätz und Bedampfungsprozeß ist es möglich, einen Thermospannungskontakt in den Dimensionen von 100 nm auf der Spitze eines Kraftsensors herzustellen (S_{Th}M = **S**canning **T**hermal **M**icroscope). Hält man den Hebelarm auf einer konstanten und höheren Temperatur als die der Probe, können die abstandsabhängigen Wärmeströme zwischen Spitze und Oberfläche gemessen werden (max. $\Delta T = 0.1$ mK). Lateral können Strukturen bis minimal 100 nm abgebildet werden. Vertikal erreicht man eine Auflösung von 3 nm [Wil 86].

Das optische Licht kann ebenfalls in einer Rastersondentechnik, der Rasternahfeldmikroskopie verwendet werden (SNOM = **S**canning **N**ear **F**ield **O**ptical **M**icroscope) [Poh 84]. Beugungsbedingte Auflösungsgrenzen ($\approx \lambda/2$) können durch das Mikroskopieren im Nahfeldregime umgangen werden: Die sehr kleine Licht-Sonde, eine Glasfaser mit einer Austrittsöffnung von wenigen Nanometern Durchmesser, wird sehr nahe (wenigstens 100 nm) an die Probe herangebracht und über die Oberfläche gerastert. Die laterale Auflösung der Nahfeldoptik hängt von dem benutzten Meßaufbau ab, liegt aber meistens in der Größenordnung der Blendenöffnung ($\approx \lambda/200$). Das Rasternahfeldmikroskop kann mit verschiedenen Meßmodi, der Reflexion, Absorption und Brechung von Licht, unterschiedliche Probenparameter wie Topographie, optisch angeregte Oberflächenplasmonen oder ortsaufgelöste Fluoreszenz messen [Har 86].

Das Zukunftspotential der Rastersondenmethoden liegt in der Verbesserung und der Etablierung der Verfahren. Die Methoden der Mikrostrukturierung werden so weit entwickelt, daß ein einzelner Nano-Sensor verschiedene Wechselwirkungen detektieren kann. Zur Zeit sind schon bedampfte und gehärtete Rasterkraftspitzen kommerziell erhältlich, die sowohl für Kraft als auch für Tunnelstrom-Messungen geeignet sind [Stu 96]. Im Versuchsstadium existieren bereits kombinierte Sensoren, die sowohl eine Si-Ti Schottky Diode als auch eine wenige Nanometer große Blendenöffnung zur Nahfeldmikroskopie in der Spitze tragen. Gleichzeitig ist dieser Sensor auch für Rasterkraftmessungen verwendbar [Lei 98]. Bringt man piezoresistive Beschichtungen auf die Rückseite des Hebelarms, so kann seine Auslenkung aus

den resultierenden Spannungsänderungen in dieser Schicht bestimmt werden. Der Abstandsensor wäre dann ebenfalls im Hebelarm integriert.

3.2 Konstruktion eines Vakuum-Rastertunnelmikroskops

Mit der Neukonstruktion eines Rastertunnelmikroskops wird der am I. Physikalischen Institut bestehende Apparaturenverbund der Vakuum-Festkörperanalysemethoden ESCA (Electron Spectrometry for Chemical Analysis) und SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) erweitert werden. Die sich durch den Zusammenschluß ergebenden Randbedingungen waren in der Konstruktion des Mikroskops zu berücksichtigen.

In einem Rastertunnelmikroskop wird eine im Idealfall atomar spitze Metallnadel an die zu untersuchende leitfähige Oberfläche angenähert und über die Probe gerastert. Zwischen Spitze und Probe liegt eine Spannung an (typischerweise zwischen 10 mV und 4 V), so daß bei sehr kleinen Abständen ein Tunnelstrom fließen kann. Während des Rastervorgangs wird der Spitze-Proben-Abstand so geregelt, daß der Tunnelstrom einen konstanten Wert annimmt. Ein Computer speichert das Regelsignal für jeden Meßort (x,y) ab. Mit entsprechender Software (vgl. Kap. 3.2.4, Seite 50) kann daraus auch die Topographie der Probe dargestellt werden (vgl. Abb. 3.2).

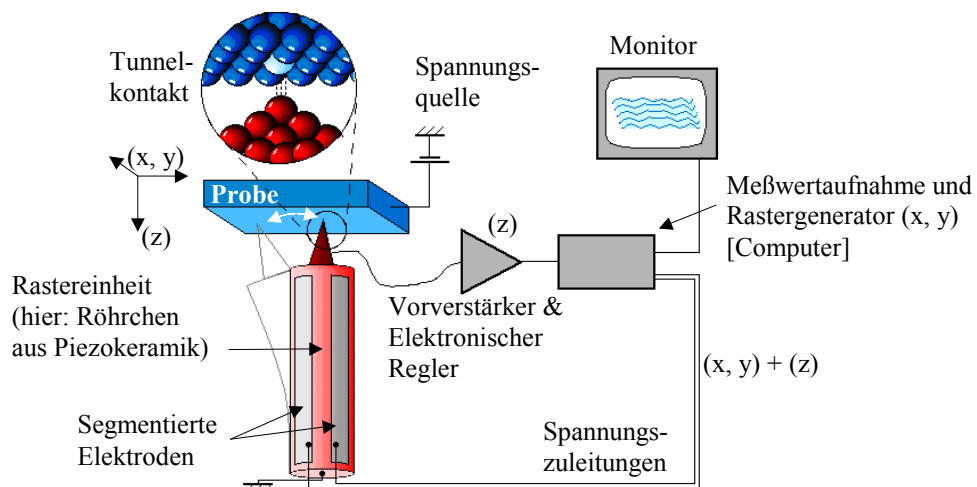


Abb. 3.2: Prinzipieller Aufbau eines Rastertunnelmikroskops (vgl. [Tuw 99])

Das Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Es bildet Ebenen konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit ab. Die Abbildung kann zunächst als Topographie interpretiert werden. Störungen der Gitterstruktur (Dotieratome, Gitterfehlplätze) oder Verunreinigungen können aber ebenfalls zur Veränderung der Tunnelwahrscheinlichkeiten führen. In den folgenden Erläuterungen wird angenommen, daß sich der Tunnelstrom nur mit dem Tunnelabstand verändert. Die Probleme und Fehlinterpretationen in der Rastertunnelmikroskopie sowie deren Lösungsmöglichkeiten durch zusätzliche Meßgrößen werden in Kapitel (vgl. Abb. 4.1A, Seite 64) beschrieben.

Der Tunnelstrom hängt exponentiell vom Spitzen-Proben-Abstand ab (vgl. Formel 2.16, Seite 13). Damit können schon Gebäudeschwingungen das Auflösungsvermögen stark beeinflussen. Experimentell nutzbare Tunnelströme liegen in der Größenordnung von einigen zehn Picoampere und werden erst unter ca. 1 nm Entfernung zur Oberfläche erreicht. Mit der elektronischen Regelung wird der Tunnelstrom und damit der Spitzen-Proben-Abstand während der Rastermessung konstant gehalten. Es muß darauf geachtet werden, daß der Mikroskopaufbau während der Messung nicht in seinen mechanischen Eigenresonanzen zu Schwingungen angeregt werden kann.

Das hohe Auflösungsvermögen verdankt das Rastertunnelmikroskop der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms. Eine Abstandvariation von 0.1 nm verändert den Strom um eine Größenordnung. Voraussetzung für die Abbildung atomarer Strukturen ist die Sauberkeit der Oberfläche. Unter normalatmosphärischen Bedingungen wird die Probe immer durch einen wasserhaltigen Adsorbatfilm bedeckt, der die Verhältnisse im Tunnelkontakt beeinflußt und die Auflösung verschlechtert. Das Rastertunnelmikroskop sollte deshalb im UHV aufgebaut werden. Die Reinheit der Probenoberfläche ist auch in einer Vakuum-Messung Voraussetzung und kann durch geeignete Maßnahmen z. B. durch chemisch Säuberung, Ionenätzen oder Spalten im Vakuum hergestellt werden.

Mit den bisher erwähnten Abhängigkeiten lassen sich für die Neukonstruktion eines Rastertunnelmikroskops folgende Randbedingungen formulieren:

- 1.) Aufbau des Rastertunnelmikroskop im UHV und Ultrahochvakuumtauglichkeit aller verwendeten Bauteile und Materialien
- 2.) Hohe Eigenresonanz durch kleinste Abmessungen des Meßkopfes

- 3.) Geschickte Anordnung der mechanischen Komponenten und damit ein Proben- und Tunnelnadelwechsel ohne Apparaturbelüftung
- 4.) Eine Vibrationen absorbierende Bauweise des gesamten Aufbaus
- 5.) Schnelle, störungsunempfindliche elektronische Regelung und Steuerung

Wie diese Randbedingungen in der Auslegung der mechanischen Komponenten und der Vakuumkammer berücksichtigt sind, wird im folgenden beschrieben. Die vibrationsdämpfende Konstruktion des eigentlichen Mikroskop-Meßkopfes wird in Kapitel 3.2.2, Seite 32 erläutert. In Kapitel 3.2.3, Seite 39 werden alle elektronischen Komponenten und ihre speziellen Funktionen beschrieben. Dort befindet sich auch eine Einführung in Modellbetrachtungen von Regelkreisen und deren Optimierung. Kapitel 3.2.4, Seite 50 beschreibt den computergesteuerten Meßablauf und die in IDL (**I**nteractive **D**ata **L**anguage) programmierte Software zur Bildbearbeitung.

3.2.1 Vakuumkammer

Die Vakuumkammer muß eine Vakuumumgebung schaffen, die den Mikroskop-Meßkopf aufnimmt und alle Instrumente zur Tunnelnadel- und Probenhandhabung bereitstellen. Die elektrischen Zuleitungen müssen vakuumgerecht installiert und eine visuelle Kontrolle der Tunnelmikroskopiezone möglich sein. Gleichzeitig stellt die Vakuumkammer und ihre Aufhängung die erste wichtige Instanz in der Vibrationsdämpfung dar.

Gebäudeschwingungen können im Bereich von wenigen bis zu ca. 200 Hz liegen. Schwingungsamplituden von bis zu einigen 10 Mikrometern können auf das Mikroskop übertragen werden [Sen 90]. Die Folge ist eine Störung des Tunnelnadel-Proben-Abstandes mit gleicher Amplitude und die Limitierung der Mikroskopauflösung in dieser Größenordnung.

Drei Maßnahmen sind für einen konstanten und stabilen Tunnelabstandes entscheidend:

- 1.) Die Vakuumapparatur muß schwingungsfähig mit einer tiefen Resonanzfrequenz gelagert sein. Das System wirkt damit als mechanischer Tiefpaß gegenüber den Gebäudeschwingungen.
- 2.) Der Mikroskop-Meßkopf soll eine hohe Eigenresonanz besitzen.
- 3.) Schutz der Tunnelregion vor Luftschall und elektrischen Einstreuungen durch andere Meßgeräte oder Beleuchtungseinrichtungen.

Der mechanische Tiefpaß ist durch eine Luftdämpfung realisiert. Die gesamte Kammer wird von einem drachenförmigen Gestell (Länge 185 cm, Breite 60 cm) aufgenommen und liegt an 4 Punkten auf Luftdämpfern (SWD C40 der Firma MICROPLAN) auf (vgl. Abb. 3.3). Die Grenzfrequenz dieses mechanischen Filters hängt vom Luftdruck im Balgzylinder des Dämpfers und somit von der Beladungsmasse ab. Die maximale Belastung je Dämpfer beträgt 200 kg. Nach Angaben des Herstellers absorbiert das System alle über den Boden übertragenen Frequenzen oberhalb von 1-2 Hz [Mic 99]. Die Luftdämpfer sind auf 4 Betonzylinder (Höhe = 74 cm, $\varnothing=15$ cm) montiert, die wegen ihrer Masse von je ca. 30 kg zur Vibrationsdämpfung beitragen.

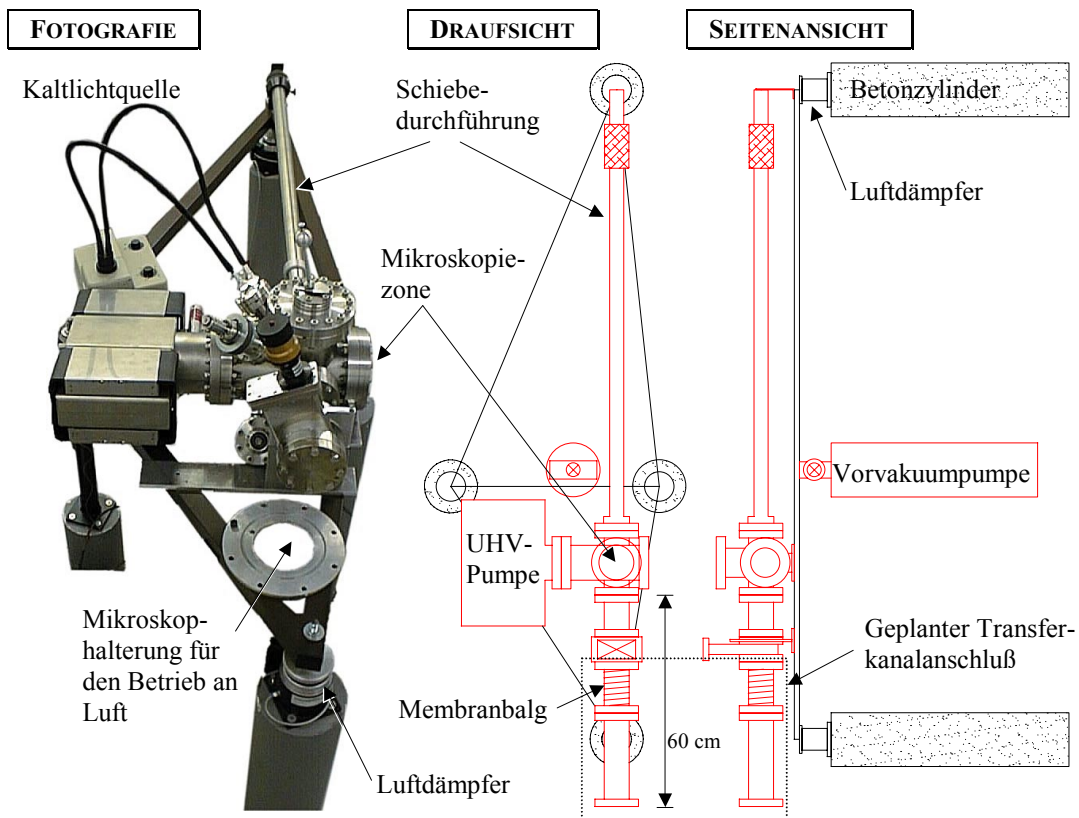


Abb. 3.3: Vakuumapparatur mit Haltegestell

Das Rastertunnelmikroskop steht im Untergeschoß des Gebäudes und ist noch nicht an den Transferkanal des Apparaturenverbundes mit ESCA und SIMS (im 2. Stockwerk) angeschlossen. Wegen des zu erwartenden Bodenschalls durch diese Geräte, wird das Mikroskop auf einer passend angefertigten Betonplatte (Länge 210 cm, Breite 74 cm, Höhe 11 cm) stehen, die auf einem Sandbett lagert. Des weiteren soll-

len die über den Vakuumanschluß mit dem Transferkanal übertragenen Schwingungen durch einen Federbalg (Länge 15.3 cm, CF63) abgedämpft werden.

Die Vakuumkammer wurde als Sonderanfertigung von der Firma PROVAC gefertigt (vgl. Abb. 3.4). Den Kern bildet ein 25.5 cm langes Rohr aus V2A-Stahl mit einem Innendurchmesser von 10 cm. Die Tunnelregion befindet sich ca. 1 cm exzentrisch zur Längsachse und 9 cm von der Stirnseite des Zylinders entfernt. 8 der insgesamt 12 Flansche sind axial auf diesen Punkt ausgerichtet. Von den übrigen werden die zwei CF16-Flansche zur Zeit nicht benutzt. Mit den beiden CF40-Flanschen wird über ein Ventil das Vorvakuumssystem, eine Sorptionspumpe (BALZERS) angeschlossen und mit einer Kaltkathoden-Meßröhre das Vorvakuum bestimmt. Die Sorptionspumpe ist an der Mittelstrebe des Drachengestells befestigt und kann so keine Gebäudeschwingungen auf die Vakuumkammer übertragen.

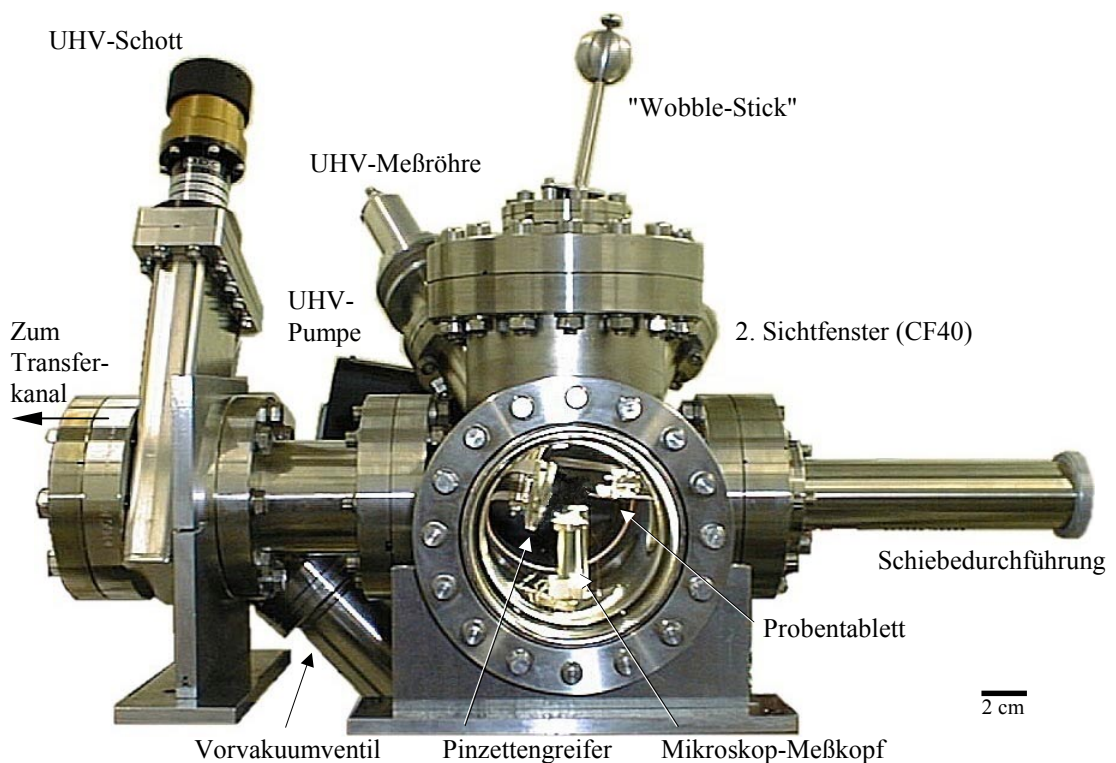


Abb. 3.4: *Vakuumkammer mit Mikroskop-Meßkopf*

An einem CF100-Flansch schließt die Ionen-Getter-Pumpe (VARIAN, 60 l/s), die in der Mikroskopzone ein UHV erzeugt, den Zylinder auf einer Seite ab (vgl. Abb. 3.3, Seite 30). Auf der gegenüberliegenden Stirnseite (CF100-Flansch) ist ein Fenster aus Quarzglas ($\varnothing = 8$ cm, PFEIFFER) montiert, über das die gesamte Tiefe

des Zylinders einsehbar ist. Ein zweites Fenster ist auf der Oberseite der Kammer mit einem CF40 Flansch auf die Mikroskopiezone ausgerichtet. Mit einer Kaltlichtquelle (SCHOTT) wird hierdurch der Innenraum beleuchtet. Beide Sichtfenster können mit Messingkappen abgedeckt werden. Daneben befindet sich ein weiterer, ausgerichteter Flansch (CF40), an dem die Kaltkathoden-Vakuum-Meßröhre (Inverted Magnetron) montiert ist. Beide Röhren sind über eine Kaltkathoden-Steckkarte an das Multi-Gauge-Meßgerät der Firma VARIAN angeschlossen. Das Gerät besitzt die Möglichkeit, ein Vakuum zwischen 10^{-1} Pa und $2 \cdot 10^{-9}$ Pa zu messen.

Der Probenaustausch verläuft horizontal und senkrecht zur Längsachse der Vakuumkammer. Auf einem speziellen Probenblett (vgl. Abb. 3.7, Seite 39) können Tunnelnadeln und Probenhalter mit einer magnetisch gekoppelten Dreh-Schiebe-Durchführung (CF63, VG) stufenlos bis zum Transferkanal transportiert werden. Der maximale Hub beträgt 91.4 cm. Nach dem Probenaustausch wird die Kammer mit einem UHV-Schott (Innendurchmesser $\varnothing=6$ cm) von der Firma MDC verschlossen.

Senkrecht zur Transport- und Längsachse der Vakuumkammer ist ein "Wobble-Stick" der Firma VG auf einem CF100-Flansch montiert. Der Pinzettengreifer erlaubt es, Gegenstände im Vakuum linear bis maximal ± 2 cm und radial bis maximal $\pm 22^\circ$ zu bewegen. Senkrecht zur Greifachse ist eine diskontinuierliche Rotation um 360° in 90° -Schritten erlaubt. Die Pinzettenfläche ist für einen verbesserten Tunnelnadelwechsel (Durchmesser der Tunnelnadel 0.5 mm) mit einer 0.2 mm tiefen Nut versehen.

Alle elektrischen und mechanischen Komponenten sind bis 230° C ausheizbar. Dazu wird die gesamte Apparatur unter Aluminiumfolie mit zwei flexiblen Heizbändern (je 460 W, HOTFOIL) drei Tage lang beheizt. Die Kammer ist im aktuellen Aufbau auf maximal $2.9 \cdot 10^{-8}$ Pa evakuierbar. Wegen der unvermeidbaren Verunreinigungen in der Entwicklungsphase erreicht das komplette Vakuum-Rastertunnelmikroskop mit eingebautem Meßkopf einen Druck von minimal $1.2 \cdot 10^{-7}$ Pa.

3.2.2 Meßkopf

Der Meßkopf ist vertikal auf einen CF63-Flansch aufgebaut und stellt das eigentliche Rastertunnelmikroskop dar. Mit einer elektrisch gesteuerten Grob- und Feinannäherung können Tunnelnadel und Probe aus mehreren Millimetern Entfernung mit Ängströmgenauigkeit zusammengebracht werden. Die zwei konzentrisch

ineinander angeordneten piezokeramischen Röhren besitzen unterschiedliche Funktionen. Der äußere Aktuator trägt den Probehalter, dient als (x,y)-Tisch und kann Schiefelage und thermischen Driften der Probe korrigieren. Über das innere Röhren wird der Tunnelstrom konstant gehalten und die Tunnelnadel in einer Rasterbewegung über die Probe geführt.

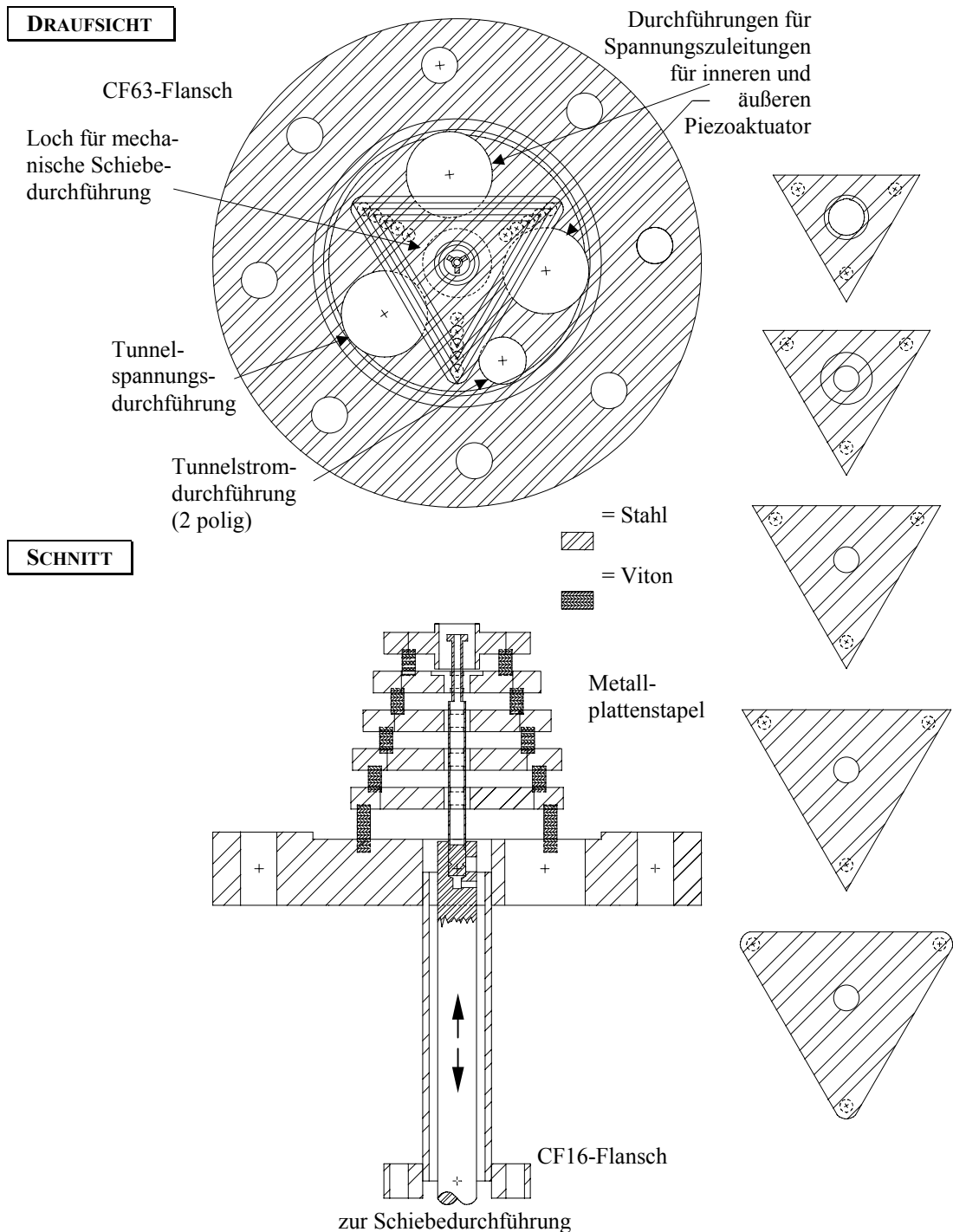


Abb. 3.5: Konstruktionszeichnung CF-63 Flansch und Metallplattenstapel (Maßstab 1 : 1.75)

Im folgenden Abschnitt werden die konstruktiven Details und die spezielle Funktionsweise des gesamten Aufbaus näher erläutert. Sowohl die Anordnung der Aktuatoren als auch der zur Vibrationsdämpfung vom Gehäuse entkoppelbare Annäherungsmechanismus stellen innovative Neuerungen dar, die in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal vorgestellt werden. Im Anhang, Seite 120 ist der Meßkopf fotografisch abgebildet.

Der gesamte Annäherungsmechanismus und die piezokeramischen Röhren sind zusammen mit allen elektrischen Zuleitungen für die Aktuatoren und den Tunnelkontakt im Flansch integriert. Das Mikroskopieren an Luft ist damit auch im ausgebauten Zustand sehr leicht realisierbar.

Ein CF63-Blindflansch der Firma PFEIFFER dient als Basisplattform. Er ist an verschiedenen Stellen für vier elektrische und eine mechanische Vakuumdurchführung durchbohrt (vgl. Abb. 3.5, Seite 33). Die elektrischen Durchführungen der Firma MDC bestehen jeweils aus einer verschweißbaren Kupplung und dem zugehörigen Stecker. Vakuumseitig müssen die elektrischen Kontakte verklebt werden. Der Spezialklebstoff H37-MP der Firma Polytec ist wegen seines hohen Silberanteils sehr gut leitfähig und für UHV-Bedingungen ausgelegt. Sowohl die 2-polige Tunnelstromdurchführung als auch die drei Hochspannungsdurchführungen (7-polig und 5-polig) sind in maximalem Abstand und exzentrisch zur Flanschachse eingebaut. Die Flanschmitte ist in einem Radius von 8 mm durchbohrt. Das Loch nimmt ein Stahlrohr auf (Wandstärke 1.2 mm), das ca. 60 mm auf der Luftseite herausragt und mit einem CF16-Flansch abschließt.

Der CF63-Flansch besitzt vakuumseitig drei 3 mm tiefe Bohrungen ($\varnothing = 3$ mm). Darin sind die Standfüße des Metallplattenstapels verklebt. Als Klebemittel dient der Spezialklebstoff H77 der Firma POLYTEC. Er genügt zum einen den UHV-Anforderungen und ist zum anderen thermisch gut leitend und gleichzeitig elektrisch isolierend. Für alle elektrisch isolierenden Verklebungen der Apparatur ist dieser Klebstoff verwendet worden. Der Metallplattenstapel besteht aus fünf übereinander gestapelten dreieckigen Platten mit je 5 mm Dicke (vgl. Abb. 3.5, Seite 33). Die Ebenen werden jeweils durch drei Vitonstäbchen (Länge = 6 mm, $\varnothing = 3$ mm) voneinander getrennt. Die Metallplatten besitzen auf jeder Seite drei 1 mm tiefe Bohrungen, die den Klebstoff aufnehmen und die Position der Vitonstäbchen fixieren. Die Metallplatten sind über einen dünnen Platindraht ($\varnothing = 100$ μ m) mit dem Apparaturpotential elektrisch verbunden. Der Plattenstapel hat die Aufgabe, den Tunnelkontakt

gegen externe Vibrationen mit Frequenzen in der Größenordnung von 100 Hz oder höher zu isolieren [Oka 87]. Diese Aufgabe wird durch die spezielle Konstruktionen der Metallplatten unterstützt. Die dreieckige Form besitzt die wenigsten Eigenresonanzen aller planaren Flächen. Mit jeder Ebene nimmt die geometrischen Ausdehnung der Dreiecke sukzessive ab. Damit verschiebt sich auch die Lage der tiefsten Eigenresonanz einer Platte zu höheren Frequenzen hin. Die Vitonstäbchen stehen in ihrer vertikalen Anordnung nicht übereinander, was die Amplitude der tiefsten kollektiven Stapelanregung reduziert.

Über ein dünnes Metallröhrchen ($\varnothing = 4 \text{ mm}$), das die fünf Metallplatten in ihrem Schwerpunkt vertikal durchbricht, kann die Piezokeramik inklusive Tunnelnadel an die Probe angenähert werden. Die Hubstange der Schiebedurchführung nimmt das Röhrchen in einer Bohrung ($\varnothing = 4.5 \text{ mm}$) auf einer Länge von 6 mm auf. Unterhalb befindet sich eine Querbohrung ($\varnothing = 1.5 \text{ mm}$), so daß auch der durch das Röhrchen verschlossene Bereich in der Hubstange evakuiert werden kann. Mit drei Madenschrauben ($\varnothing = 3.5 \text{ mm}$) wird das Röhrchen fixiert. Gleichzeitig kann es für die Zentrierung im Metallplattenstapel in seiner vertikalen Achse um maximal 0.5 mm verschoben werden. Jedes Metalldreieck der unteren vier Ebenen ist in seinem Schwerpunkt mit einem Durchmesser von 6 mm aufgebohrt, so daß das Röhrchen bis zur obersten Platte hindurchreicht. Am Ende verjüngt sich das Röhrchen auf einer Länge von 16 mm um einen halben Millimeter im Radius. Es wird mit einem zentrierten Metallring (Innendurchmesser 2 mm, Außendurchmesser 5 mm, Dicke 1.5 mm) abgeschlossen. Die Scheibe ist derart ausgefräst, daß, wie in der Draufsicht zu erkennen, drei Nasen von je 1.25 mm Breite stehenbleiben, die jeweils einen Winkel von 120° einschließen (sternförmige Anordnung, vgl. Abb. 3.5, Seite 33).

Um den Rasteraktuator, der fest mit einem metallischen Schlitten verbunden ist, aufnehmen zu können, ist die oberste Platte des Dreieckstapels in ihrem Schwerpunkt in einem Durchmesser von 10.35 mm durchbohrt. Ein in der Bohrung fixierte Metallzylinder (1 mm Wandstärke) steht oberhalb 2 mm und unterhalb der Dreiecksplatte 3.5 mm heraus (vgl. Abb. 3.6, Seite 37). Ein beweglicher metallischer Schlitten in der Form eines Hohlzylinders ist darin eingepaßt. Er wird durch die Reibung von drei Cu-Be-Federn gehalten, die gegen die Wand der Dreiecksplatte drücken. Die Federn sind auf einer horizontalen Ebene auf der äußeren Schlittenwand gleichmäßig verteilt. Der Schlitten (Wandstärke 0.5 mm) ist vertikal bis zu 5 mm verschiebbar. Eine Federnut verhindert das Verdrehen des Schlittens gegenüber der Me-

tallplatte während eines Hubvorgangs. Der Schlitten ist aus Silberbronze gefertigt, da zwei Teile des gleichen Materials, die im Hochvakuum aufeinander reiben, miteinander "verschweißen" können. Auf der Innenseite des Schlittens, etwas oberhalb der halben Zylinderhöhe, befinden sich drei Kreissegmente, die 0.85 mm senkrecht zur Längsachse hervorstehen. Je zwei Segmente schließen einen Winkel von 120° ein. Das Röhrchen zur Übertragung der Vertikalbewegung wird vor der Fixierung in der Schiebedurchführung durch die Lücken zwischen den Kreissegmenten hindurchgeschoben (vgl. Abb. 3.6, Seite 37). Wird es um 60° in seiner Längsachse gedreht, ragen die Nasen über die Kreissegmente. Damit kann durch Herunterfahren des Röhrchens der Schlitten ebenfalls herunterbewegt werden. Wird das Röhrchen aufwärts bewegt, stößt es gegen einen Vollzylinder aus Makor ($\varnothing = 7.35$ mm, Höhe = 5.5 mm), der mit dem Schlitten fest verklebt ist. Das Spiel zwischen Röhrchen und Schlitten beträgt in jede Bewegungsrichtung 0.5 mm. In Mittelstellung des Röhrchens ist die oberste Metallplatte von der Schiebedurchführung und somit vom Rest der Apparatur mechanisch entkoppelt. Ein Röhrchen aus Piezokeramik ist auf den Makorzylinder aufgeklebt. Die thermische Ausdehnung von Makor gleicht der des piezokeramischen Materials, was zur Verminderung von Driften beiträgt [Stu 96]. Außerdem wirkt der Makorzylinder als elektrische Isolation (spez. Widerstand $10^{14} \Omega\text{m}$) zwischen den Elektroden und der geerdeten Metallplatte.

Beide piezokeramischen Aktuatoren (PI CERAMIC) haben die Form von Hohlzylindern und eine Höhe von 30 mm. Der modifizierte Bleizirkonat-Bleititanat-Werkstoff PIC 155 besitzt eine hohe Curietemperatur von 320°C und hält damit den Temperaturen beim Ausheizen der Apparatur stand. Mit den Außendurchmessern 10 mm bzw. 6.35 mm und den Wandstärken 0.5 mm bzw. 0.6 mm wurden die radialen Ausdehnungen so gewählt, daß die Rastereinheiten ineinander aufgestellt werden können, ohne sich zu berühren. Beide Piezokeramiken sind auf der Innenseite vollflächig mit Silber bedampft. Die segmentierten Quadrantenelektroden auf der Außenseite (vgl. Abb. 3.2, Seite 27) bestehen aus einer Cu-Ni-Legierung. Alle Elektroden sind über dünne Platindrähte ($\varnothing = 100 \mu\text{m}$) mit den elektrischen Vakuumdurchführungen im Flanschboden verbunden. Die sehr dünnen und weichen Platindrähte können keine Vibrationen auf die Piezokeramiken übertragen. Wird eine Spannung zwischen Innenelektrode und einem Außensegment angelegt, neigt sich wegen des piezoelektrischen Effekts die Längsachse des piezokeramischen Zylinders je nach Spannungspolarität gegen oder in Richtung der Segmentfläche. Die Neigung wird

verstärkt, in dem an die gegenüberliegende Elektrode eine Spannung gleichen Betrags mit umgekehrter Polarität angelegt wird. Mit einer bestimmten Ansteuerungssequenz (vgl. Abb. 3.11, Seite 52) kann man die Längsachse ein mäanderförmiges Raster abfahren lassen. Die Bewegung wird wegen der sehr kleinen Auslenkungen (μm) als zweidimensional angesehen. Wird allen vier Außenelektroden eine feste Spannungen gleichermaßen hinzuaddiert, verkürzt oder verlängert sich der gesamte Zylinder. Das zweidimensionale horizontale Neigen des piezokeramischen Röhrchens kann so mit einer vertikalen Bewegung überlagert werden [Bin 86b]. Die piezokeramischen Aktuatoren besitzen einen Ausdehnungskoeffizienten in Längsachsenrichtung von $70 \text{ \AA}/\text{V}$ (inneres Röhrchen) und $-84 \text{ \AA}/\text{V}$. Die Aktuatoren besitzen eine elektrische Kapazität von 18 nF (innerer) und 35 nF .

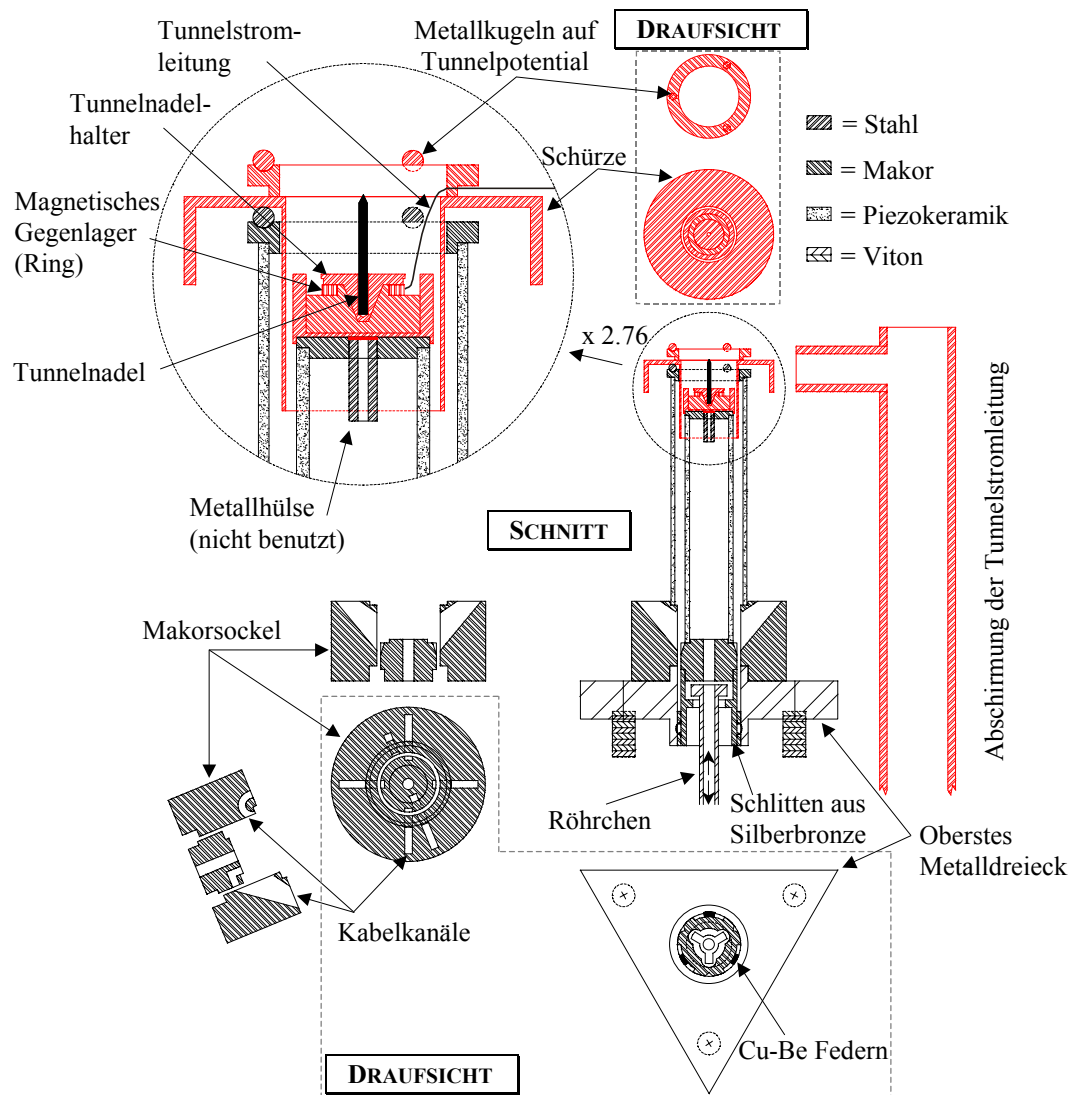


Abb. 3.6: Detailzeichnung der piezokeramischen Rastereinheiten und des Annäherungsmechanismus (Maßstab 1 : 1). Rot gezeichnet: Maßnahmen zum Schutz gegen elektrische Einstreuungen in den Tunnelstrom

Beide piezokeramischen Röhrrchen sind auf Makorsockeln fixiert. Die Sockel sind teilweise durchbohrt, um die Elektroden beider Aktuatoren kontaktieren zu können (vgl. Abb. 3.6). Die Spannungszuleitungen und Kabelkanäle sind so ausgelegt, daß sie der Annäherungsbewegung des inneren piezokeramischen Röhrrchens (maximaler Hub 5 mm) folgen können. Beide piezokeramischen Röhrrchen sind auch an ihrer Oberseite mit einem Stück Makor abgeschlossen (ein Ring oder eine Scheibe), so daß die darauffolgenden Teile elektrisch isoliert aufgebaut werden können.

Der äußere piezokeramischen Aktuator trägt den Probenhalter mit Probe. Die zu untersuchende Oberfläche zeigt dabei in das Röhrrcheninnere. Der metallische Probenhalter liegt auf 3 Metallkugeln ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) auf, die elektrisch mit dem Tunnelpotential verbunden sind. Die Tunnelnadel sitzt im Tunnelnadelhalter, der magnetisch auf dem inneren Aktuatorröhrrchen fixiert ist. Zu Beginn der Messung wird die innere Piezokeramik an die Probe herangefahren, bis ein Tunnelstrom meßbar ist. Die starken, fluktuierenden elektrischen Felder zwischen den Röhrrchenelektroden können während des Rastervorgangs zusätzliche Ströme in der Tunnelstromleitung induzieren und eine Messung unbrauchbar machen. Deshalb ist die gesamte Tunnelregion mit zwei metallischen Schilden, die mit dem Apparaturpotential verbunden sind, abgeschirmt: Zum einen sitzt der Tunnelnadelhalter in einem konusförmigen Loch eines Makorblocks, der in einem metallischen Topf ($\varnothing = 7.7 \text{ mm}$, Höhe = 3.0 mm) untergebracht ist. Zum anderen reicht eine zylindrische Schürze auf 9 mm Länge in den Zwischenraum von äußerem und innerem Röhrrchen hinein. 4 mm weit und 4.5 mm tief überlappt die Schürze hutkrempenähnlich auch die Außenseite der probentragenden Piezokeramik (vgl. Abb. 3.6). Der Tunnelstromdraht, der an dem magnetischen Gegenlager des Tunnelnadelhalters elektrisch leitend verklebt ist, wird in einer halben Schleife aus der Tunnelregion geführt. Durch ein Loch im Makorring auf der Schürze gelangt der kaptonisolierte versilberte Kupferdraht in eine 3 mm entfernte Rohröffnung (vgl. Abb. 3.5). Das metallische Rohr steht senkrecht zum Flansch zentrisch um die elektrische Vakuumdurchführung und ist elektrisch mit dem Apparaturpotential verbunden. Elektrische Störungen durch die Sichtfenster der Apparatur werden durch abnehmbare Messingabdeckungen verhindert.

Sowohl die Probe als auch die Tunnelnadel in ihrem Halter können im Vakuum gewechselt werden. Mit der manuellen Lineardurchführung wird das Probentablett in der Wirkungsbereich des Pinzettengreifers über den Meßkopf geschoben. Bis zu acht Probenträger ($\varnothing = 14 \text{ mm}$) können darauf gelagert werden (vgl. Abb. 3.7). Seitliche

Bohrungen nehmen bis zu fünf Tunnelnadeln mit Halter auf. Der Tunnelnadelhalter ist aus härtbarem Stahl gefertigt und nach der Härtung in einem 1 T starken Feld magnetisiert worden. Die Nadel mit Halter wird mit einem Pinzettengreifer dicht über die innere Piezokeramik geführt und der Pinzettengriff gelöst. Eine Auswölbung in der Pinzette verhindert die Zerstörung der atomar spitzen Tunnelnadel. Durch seine konische Form wird der Tunnelnadelhalter in das Gegenlager aus Automatenstahl geführt und magnetisch fixiert. Als Tunnelnadel dient ein 0.5 mm dicker Wolframdraht. Der Draht wird auf etwa 5 mm Länge an einer Seite schräg abgezwickt und mit der Gegenseite in die Bohrung des Halters geklemmt.

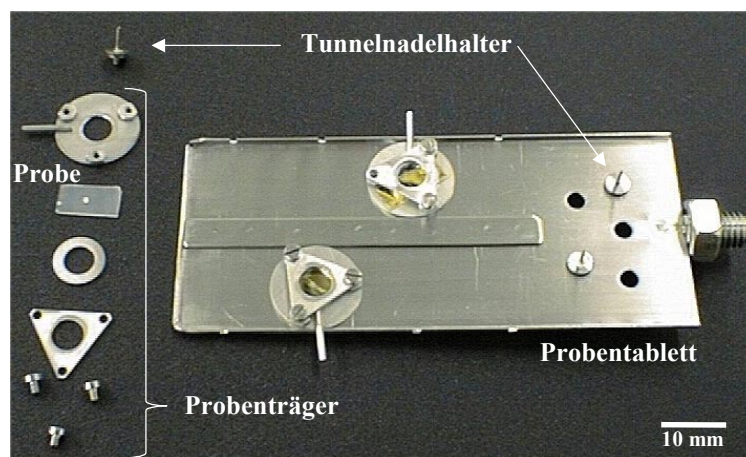


Abb. 3.7: Probentablett, -träger und Tunnelnadelhalter

3.2.3 Steuer- und Regelungselektronik

Die Steuer- und Regelungselektronik wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und aufgebaut (vgl. Abb. 3.8). Die zentrale Aufgabe der Regelungselektronik besteht in der Überwachung des Tunnelkontakts während des Rastervorgangs. Daneben übernimmt das elektronische System eine Reihe weiterer Funktionen. So werden z. B. die thermischen Driften der Probe über einen Regelkreis korrigiert. Die Fein- und Grobannäherung der Tunnelnadel zu Beginn der Messung ist vollständig automatisiert. Mit Hilfe von verschiedenen Meßinstrumenten und Kontrollanzeigen lassen sich Zustand und Qualität der Messung bestimmen. Die Probe kann in der Beobachtungsebene durch einen Inertialantrieb bewegt werden. Über eine Ein- und Ausgabe-Schnittstelle (Wandlerkarte) koordiniert die Software (vgl. Kap. 3.2.4, Seite 50) des Computers den Rastervorgang und zeichnet die Meßdaten auf. Alle beschriebe-

nen Funktionen lassen sich über ein spezielles Bedienpult steuern und überwachen. Die gesamte elektronische Aufbau findet zusammen mit dem Computer auf einem angepaßten Tisch Platz.

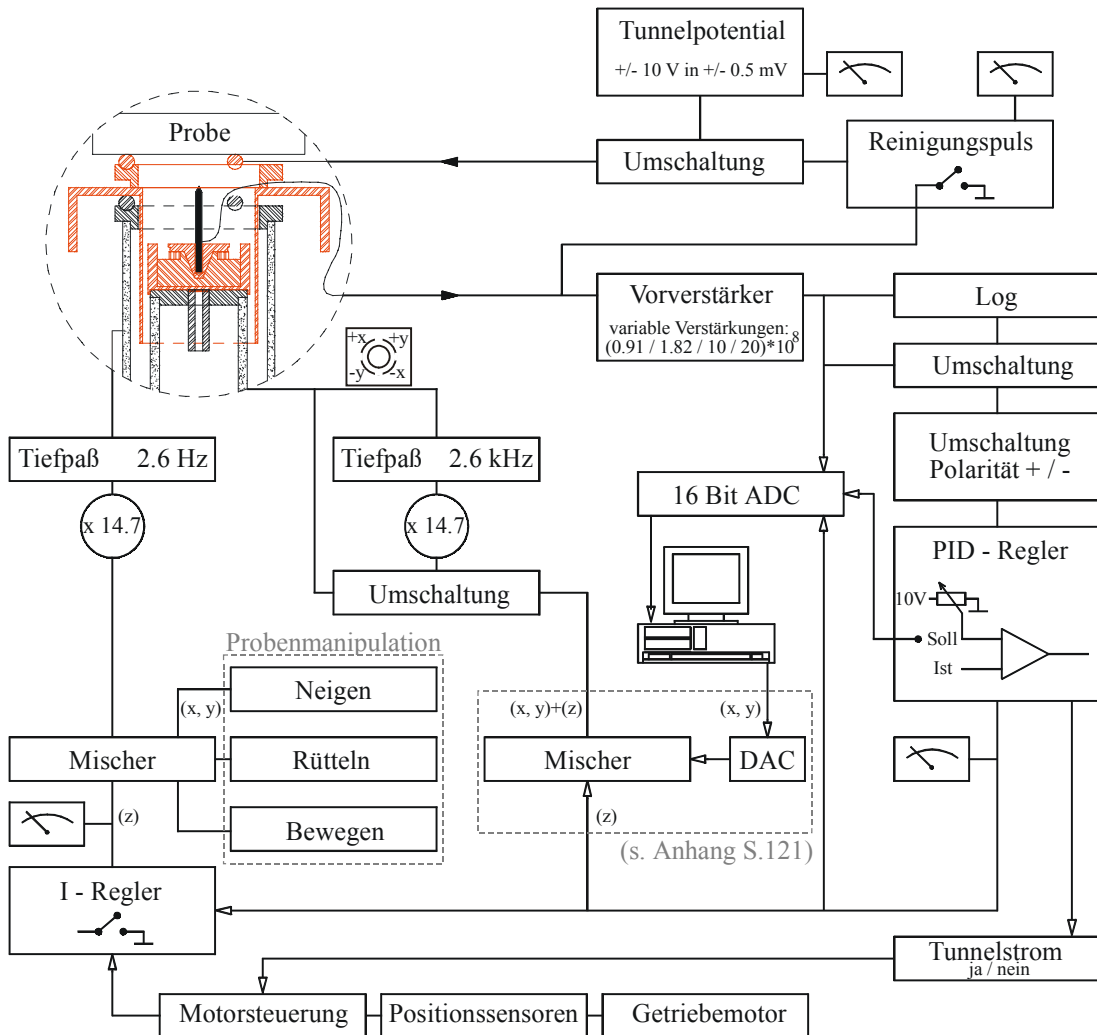


Abb. 3.8: Blockdiagramm der elektronischen Schaltung

Die Steuer- und Regelungselektronik besteht aus insgesamt 38 Platinen. Fast alle Platinen sind einzeln in abgeschirmten Gehäusen untergebracht. Der modulare Aufbau erleichtert die Fehlererkennung und die Funktionserweiterung der Schaltungen. Die Module werden in zwei 19"-Rahmen beidseitig eingeschoben und sind über ein internes Bussystem miteinander verbunden. Kontrollleuchten und Anschlüsse für externe Verbindungen sind auf den Frontplatten der Einschübe angebracht. Die analogen Steuer- und Meßleitungen sind abschirmende $50\ \Omega$ Koaxialkabel, die mit BNC-Steckern abschließen. Die Verbindungskabel zum Mikroskopflansch besitzen eine Länge von drei Metern. Mehrpolige Flachbandkabel verbinden das Bedienpult und

den Computer mit dem Bussystem der Elektronik. An den IBM PC/AT-kompatiblen Computer (CPU 80486 / 50 MHz / 16MB RAM) ist ein 14" VGA-Bildschirm angeschlossen.

Der Nachweis von Tunnelströmen in der Größenordnung von 100 pA erfordert eine störungsarme Verarbeitungselektronik. Durch andere elektrische Geräte können Ströme dieser Größenordnung in geschlossenen Kabelschleifen induziert werden. Die Masseleiter der Steuer- und Regelungselektronik laufen deshalb, bis auf eine Masseleitung, sternförmig in einen Knotenpunkt auf dem Mikroskopflansch zusammen. Dort werden die Platinenmassen der Elektronik über den Vorverstärker mit dem Erdpotential verbunden. Ein zweiter, nicht vermeidbarer Knotenpunkt befindet sich auf der ADC-Steckkarte im Computer. Die Karte kann ohne diese Masseanbindung keine Daten aufnehmen. Eine versuchsweise Trennung dieser Schleife erzielte aber keine meßbare Veränderung der Entstörung.

In Abbildung 3.8 ist die komplexe elektronische Schaltung als Blockdiagramm dargestellt. Die Spannungsversorgungen, das gesamte interne Bussystem, die Leiterführungen der digitalen und analogen Massen, der aus vier Platinen bestehende Aufbau der digitalen Motorsteuerung, das Bedienpult und die Details zur Steuerung der Probenmanipulation sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht im Blockdiagramm abgebildet. Im folgenden werden Funktionen der Bausteine vorgestellt und erklärt.

A. Tunnelspannung & Reinigungspuls

Zum Aufbau der zum Tunneln notwendigen Potentialdifferenz kann der Probenhalter relativ zur Tunnelnadel, die mit dem Erdpotential verbunden ist, auf diskrete Spannungswerte zwischen ± 10 V gebracht werden. Ein 16 Bit DAC (Typ AD669) unterteilt diesen Bereich in 65536 Einstellungen. Die Genauigkeit beträgt jeweils ± 0.5 mV. Der Spannungswert wird über einen 4-stelligen hexadezimalen Code auf dem Bedienpult ausgewählt (Dip-Schalter) und angelegt. Hier befindet sich auch das Drehspulinstrument zur Spannungskontrolle (Meßbereich 2 V/5 V). Daneben sind die Anzeigen und Bedienelemente zur Spannungseinstellung des Reinigungspulses angebracht (vgl. Abb. 3.10, Seite 49). Damit ist es möglich, die Probe mit einem Spannungspuls von maximal ± 30 V anzusteuern. Auf der Frontplatte kann die Pulsdauer diskret zwischen 50 ns und 100 μ s eingestellt werden. Die Schaltungselektronik zur Pulserzeugung befindet sich in einem separaten Einschub. Die Tunnelnadel

kann durch die hohen Feldstärken an der Spitze von ihrem Adsorbatfilm befreit werden [Mül 51].

B. Vorverstärker

Der Vorverstärker besteht aus drei einzelnen Verstärkerschaltungen, die kaskadiert aufeinanderfolgen. Der am Eingang anliegende Tunnelstrom wird auf Masse abgeleitet. Ein Strom–Spannungswandler (Typ OPA637) erzeugt eine dem Strom proportionale und verstärkte Spannung (Faktor: $-2 \cdot 10^6$). Die Rückkoppelwiderstände und damit die Verstärkungsfaktoren der beiden folgenden invertierenden Verstärkerschaltungen können auf der Platine variiert werden (Jumper). Die vier möglichen Gesamtverstärkungen des Vorverstärkers betragen $(0.91, 1.82) \cdot 10^8$, $(1.0, 2.0) \cdot 10^9$. Mit zwei Potentiometern können Offset-Spannungen der Verstärkerstrecke auf Null abgeglichen werden. Wegen elektromagnetischer Einstreuungen ist der Vorverstärker in einer verschlossenen Aluminiumhülle (Wandstärke=1.7 mm) untergebracht. Ein Kondensator in der Rückkoppelschleife des Strom–Spannungswandlers begrenzt den Verstärkungsbereich auf Frequenzen unterhalb 2 kHz. Der Vorverstärker sitzt auf der Außenseite des Mikroskopflanschs 20 cm hinter der elektrischen Vakuumdurchführung. Damit wird die Einstreuung von Induktionsströmen in den Bereich vor der ersten Verstärkerstufe verringert.

C. Regelkreise

Während des Rastervorgangs wird der Tunnelabstand ständig durch äußere Einflüsse wie Topographie, Drift, Verschmutzungen etc. gestört. Damit variiert auch der Tunnelstrom (= Regelgröße), der selbst elektromagnetischer Einstreuungen unterliegt. Die elektronische Regelung hat die Aufgabe, den Tunnelstrom (= Istwert) über die piezokeramischen Aktuatoren (= Stellglied) durch Veränderung des Tunnelabstandes auf einem vorgegebenen Betrag (= Sollwert) zu halten.

Jeder Regler bildet zunächst die Differenz von Sollwert und Istwert, um ein Maß für die Störung zu erhalten. Die Differenz wird dann in geeigneter Weise verstärkt und als Stellgröße auf die Regelstrecke bzw. das Stellglied zurückgegeben.

Im einfachsten Fall, dem Proportional-Regler, wird die Regelabweichung proportional und zeitunabhängig verstärkt. D.h., im eingeschwungenem Zustand verstärkt der P-Regler die Regelabweichung um den Faktor g und gibt sie als Stellsignal U_A sofort auf die Regelstrecke (vgl. Abb. 3.9, Seite 44). Die Verstärkung/Dämpfung der Regelstrecke sei vernachlässigt. Dann ergibt sich

$$(S-U_A) \cdot g = U_A \quad (3.1)$$

mit S = Sollwert, U_A = Ausgangsspannung des Reglers (Stellgröße). Durch Umformung von 3.1 ergibt sich eine relative Regelabweichung Δ von

$$\Delta \equiv \frac{S-U_A}{S} = \frac{1}{1+g} \quad (3.2)$$

Aus 3.2 folgt, daß die relative Regelabweichung Δ genau dann verschwindet, wenn die Verstärkung g unendlich groß wird. Damit kann eine P-Reglung zwar unverzögert auf eine Störung reagieren, sie hinterläßt aber immer eine Regelabweichung.

In realen Regelkreisen ist die Größe g eine komplexe frequenzabhängige Größe. Zur Gesamtverstärkung einer Regelschleife $g_{\text{Gesamt}}(\nu)$ trägt neben der Reglerverstärkung auch die Regelstrecke bei. Sie ist das Produkt der Einzelverstärkungen $g_{\text{Gesamt}}(\nu) = g_{\text{Regler}}(\nu) \cdot g_{\text{Strecke}}(\nu)$. Alle Regelstrecken und Regelverstärker weisen ein frequenzabhängiges Tiefpaßverhalten auf [Roh 87]. Besonders die Stellglieder kommen den raschen Änderungen der Stellgröße nicht nach. Es kommt zu Phasensprüngen in der Schleife. Liegt eine Phasenverschiebung von -180° in der Schleife vor und ist die Gesamtverstärkung $g_{\text{Gesamt}}(\nu_0) \geq 1$, wird aus der Gegenkopplung eine Mitkopplung. Es entsteht eine ungedämpfte Schwingung. Die Wahl von g leitet sich damit nicht nur nach Gleichung 3.2 ab, sondern auch aus der Forderung nach einer ausreichenden Phasenreserve ($\approx 60^\circ$) [Tie 93]. Mit dem P-Regler alleine läßt sich also offenbar keine hohe Regelgenauigkeit erzielen.

Beachtet man, daß die Glieder der Regelschleife ein Tiefpaßverhalten zeigen, so wäre eine große Regelverstärkung g_{Gesamt} zumindest bei niedrigen Frequenzen erlaubt. Durch einen Integralregler (I-Regler) kann eine zur Frequenz reziproke Regelverstärkung realisiert werden. Seine Verstärkung steigt bei bestehender Regelabweichung linear mit der Zeit an. In einem I-Regler ist g also eine zeitabhängige Größe. Für Störungsfrequenzen, die gegen Null gehen, wird g unendlich groß. Aufgrund seiner Verschaltung beträgt die Phasendrehung durch den Regler selbst -90° [Tie 93].

Die Kombination aus beiden Reglern, der PI-Regler, zeigt bei hohen Frequenzen Proportionalverhalten. Unter einer bestimmten Grenzfrequenz $\nu_I = (2\pi R_I C_I)^{-1}$, beginnt der I-Anteil die verbleibende Regeldifferenz aufzuintegrieren. Mit einem PI-Regler ist es jetzt möglich, die Regelabweichung komplett zu beseitigen.

Für den Bereich der hochfrequenten Störungen ist die Differential-Reglung (D-Regler) prädestiniert. Ihre Regelverstärkung ist um so größer, je größer die Änderungsgeschwindigkeit der Regelgröße ist. Der D-Regler reagiert also auf die Ableitung der Regelabweichung (vgl. Abb. 3.9). Die Phasendrehung dieses Reglers beträgt $+90^\circ$ [Ele 96].

In einem Verbund der drei Reglertypen (PID-Regler, vgl. Abb. 3.9) wirkt die Schaltung oberhalb einer Grenzfrequenz $\nu_D=(2\pi R_D C_D)^{-1}$ wie ein reiner D-Regler. Die für einen D-Regler typische Phasenvoreilung kann den negativen Phasensprung der Regelstrecke teilweise kompensieren. Eine Erhöhung der Proportionalverstärkung und damit eine Verbesserung des Einschwingverhaltens ist so möglich. Im mittleren Frequenzbereich liegt ein Proportionalverhalten der Regelung vor. Die langsamen Störungen werden durch den I-Regler aufintegriert.

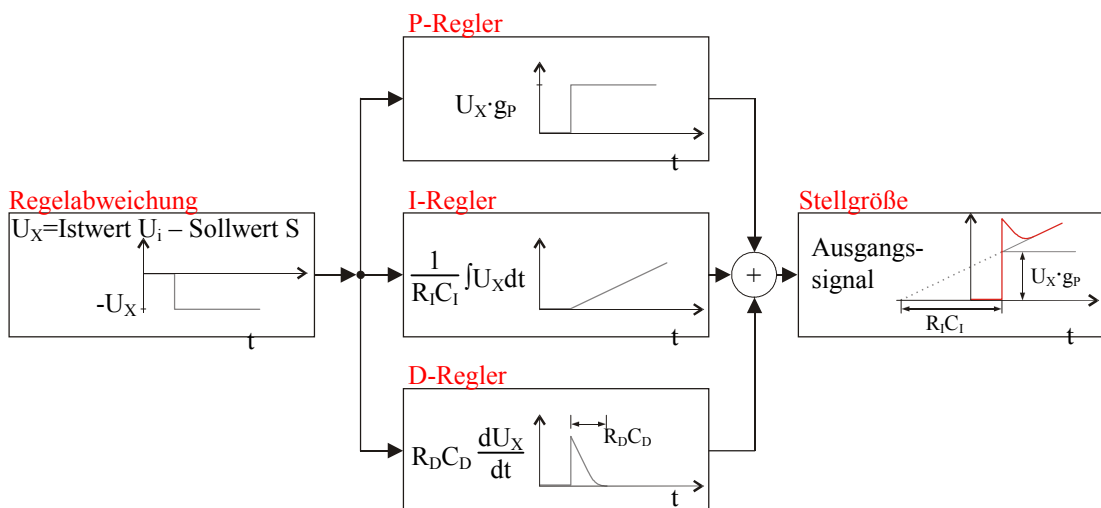


Abb. 3.9: Prinzip der PID-Reglung (vgl. [Ele 96], [Tie 93])

Der Tunnelstrom ändert sich exponentiell mit dem Abstand. Die Voraussetzung einer linearen Regelstrecke ist also nur für kleine Regelabweichungen gültig. Für große Rastergeschwindigkeiten oder bei starken Korruptionen der Probenoberfläche können die Regelabweichungen aber sehr groß werden. Dem Regler kann deshalb ein Logarithmierer vorgeschaltet werden. Diese Schaltung ist auf der PID-Regler-Platine integriert und so aufgebaut, daß der Sollwert ebenfalls umgerechnet wird. Weiterhin kann dem Regelkreis eine Offsetspannung aufgeprägt werden. Für eine Regelabweichung von $\Delta = 0$ wurde damit die Ausgangsspannung des Reglers auf 75 V eingestellt. Das entspricht der Hälfte des maximalen Stellbereichs des piezoke-

ramischen Aktuators. Dadurch ist gewährleistet, daß das Stellglied seinen Dynamikbereich maximal ausnutzt.

Auf der Frontplatte der Reglerplatine können der Sollwert, die Proportionalverstärkung g_p und die Grenzfrequenz ν_1 des I-Reglers eingestellt werden. Die Verstärkung des D-Reglers (R_D) kann über ein Potentiometer auf der Platine angepaßt werden. Wird die Polarität der Tunnelspannung vor einer Messung geändert, ändert der Tunnelstrom seine Fließrichtung. Das Vorzeichen des Istwertes wechselt. Mit der Polaritätsumschaltung auf der Frontplatte kann der PID Regler der Änderung angepaßt werden. Für positive Tunnelspannungen muß die Eingangspolarität auf "+" gestellt werden. Mit einem dreistufigen Umschalter (①: "Regler", ②: "neutr.", ③: "Rück.") kann zwischen normalem Regelbetrieb (①) und geöffneter Regelschleife gewechselt werden. Stellung ② öffnet den Regelereingang. Die letzte Ausgangsspannung und somit der Tunnelnadel-Proben-Abstand wird über den Kondensator des Integrators einige Sekunden lang konstant gehalten. In dieser Zeit kann der Reinigungspuls ausgelöst werden. In Stellung ③ werden an den Eingang des Reglers 10 V angelegt. Das Piezoröhrchen zieht sich dadurch maximal zusammen. Die Tunnelnadel kann so vor einer ungewollten Berührung mit der Probe geschützt werden, wenn der Schlitten nach einer Messung zurückgezogen wird.

Zum Abfangen der langsamen thermischen Driften der Probe ist ein zweiter Regler (I-Regler) aufgebaut. Sein Ausgang ist über einen Hochvoltverstärker mit den vier Elektroden des äußeren Piezoröhrchens verbunden. Der I-Regler kann damit die vertikale Ausdehnung des äußeren Aktuators, der die Probe trägt, beeinflussen. Der Tunnelnadel-Probenabstand wird aber nur verändert, wenn die Ausgangsspannung der PID-Reglers im zeitlichen Mittel von einigen Sekunden variiert. Störungen oberhalb einer Grenzfrequenz ν_1 werden ignoriert. Die Grenzfrequenzen von $\nu_1 = 7.3$ mHz bis 2.8 Hz sind diskontinuierlich auf der Frontplatte einstellbar. Wird ein großer Rasterbereich abgefahren (Meßdauer in Minutengrößenordnung), dann wird durch diesen Mechanismus eine Schräglage der Probe ebenfalls ausgeglichen. Während der Grobannäherungsphase wird der I-Regler automatisch durch ein Relais überbrückt. Die Schaltung arbeitet dann als "schneller" P-Regler und unterstützt den inneren Aktuator bei der Aufgabe, einen Zusammenstoß von Tunnelnadel und Probe zu vermeiden.

D. Analog-Digital-Konverter (ADC)

Die Ausgangsspannung des PID-Reglers wird zum einen auf den inneren Aktuator geführt. Zum anderen wird sie als z-Signal an den Meß-Computer geleitet. Zur Analog-Digital-Wandlung dieser Größe besitzt der Meß-Computer eine ADC-Steckkarte (ADVANTECH PCL-816) als Ein- und Ausgabeschnittstelle. Die Eingabeschnittstelle besteht aus 16 Kanälen, die im Multiplexing-Verfahren ausgelesen werden. Jeder Kanal hat eine Auflösung von 16 Bit mit einer maximalen Wandlungsrate von 100 kHz. Allerdings kann die Meßsoftware nur 15-Bit-Wörter verarbeiten. Spannungen im Bereich zwischen ± 9.994 V können mit einer Genauigkeit von 0.6 mV aufgelöst werden. Die Signale werden auf der Frontplatte des PID-Gehäuses abgenommen und über Koaxialkabel an den ADC-Eingang geführt. (Belegung: Kanal 0 = PID-Regler-Ausgang / Kanal 4 = Sollwert / Kanal 7 = Tunnelstrom [Istwert])

E. Digital-Analog-Konvertierung (DAC) und Signalmischung

Neben Größe und Position des Bildausschnitts generiert die Meßsoftware das x- und y-Rastersignal als schnelle Folge digitaler 16-Bit-Wörter (vgl. Kap. 3.2.4, Seite 50). Diese digitalen Befehle werden gemäß TTL-Standard (Transistor-Transistor-Logik) auf 16 Ausgabekanälen parallel an den DAC im 19"-Elektronikgehäuse übertragen. Jedes Signalwort wird zunächst von einer DAC-Schaltung interpretiert und als analoge Spannung an einen "Mischer" weitergegeben. Die Mischstufe ist auf derselben Platine untergebracht. Hier wird aus den Rasterspannungen (x, y) zusätzlich das Komplement (-x, -y) erzeugt. Danach wird das Stellsignal des PID-Reglers (z-Signal) den vier Spannungen gleichermaßen hinzuaddiert $[(x, -x, y, -y) + z]$ (vgl. Seite 36). Die vier aus Raster- und Korrektursignal gemischten Spannungen werden über das interne Bussystem an den Hochvoltverstärker weitergeleitet. Von dort werden sie zum Mikroskopflansch und weiter auf die vier Außenelektroden des inneren Raster-Piezoröhrchens geführt.

Die Interpretierung der 16-Bit-Wörter erfolgt durch drei 12-Bit-DAC-Bausteine (Typ 8221GP). Drei Bits codieren die Information, ob es sich um einen x oder y Wert handelt und welcher DAC-Baustein angesprochen werden soll. Die übrigen 12 Bit definieren einen bestimmten Anteil einer Eingangsspannung des DACs. Je ein DAC-Baustein ist für eine der Konvertierungsaufgaben ①="Rastersignal", ②="Zoom" und ③="Ort des Bildausschnitts im maximalen Rasterbereich" zuständig. Jeder Konvertierungsbaustein kann den Bereich zwischen 0 V und seiner Ein-

gangsspannung in maximal 2^{12} Teile zerlegen. Die DACs ② und ③ unterteilen einen Bereich von 0 bis 10 V einer 10 V-Referenzquelle (LH0070). Der Ausgang des DAC ② dient als Eingangsspannung von DAC ①. Mit dieser "Fenster-Verschaltung" bleibt die kleinste Unterteilung von DAC ① nicht, wie bei DAC ② und ③ auf einen absoluten Wert beschränkt. Das laterale Auflösungsvermögen ist damit in jedem Bildausschnitt gleich und rechnerisch nicht durch die Ausgabegenauigkeit beschränkt. Die Verschaltung von PC, PID-Regler, DACs und Mischer ist explizit in einem Blockschaltbild im Anhang auf Seite 121 skizziert.

Eine zweite Mischstufe steht im Regelkreis (I-Regler) des äußeren Piezoröhrchens, das für die Probenmanipulation zuständig ist (vgl. Abb. 3.8, Seite 40). Die dynamischen Driftkorrekturen (z-Signal) werden hier mit den Signalen zur Verkipfung oder zum Bewegen der Probe gemischt und über einen Hochvoltverstärker an die Außenelektroden des Aktuators geführt. Bei starker Schiefelage der Probenoberfläche zur Rasterebene (x, y), kann mit dem äußeren Piezoröhrchen der Probenträger getrennt in x- oder y-Richtung geneigt werden. Ein bestimmter Spannungsbetrag wird dann jeweils auf den gegenüberliegenden Elektroden subtrahiert bzw. addiert. Die Neigung kann auf dem Bedienpult durch Schiebpotentiometer eingestellt werden.

In der gleichen Weise kann ein Sägezahn-Signal auf den x- und y-Elektrodenpaaren angelegt werden. In der flachen Flanke des Sägezahns (≈ 3.3 ms) wird der Aktuator langsam in eine Richtung geneigt. Mit der steilen Flanke wird er auf dem gleichen Weg aber sechs mal so schnell wieder zurückgeführt (≈ 0.5 ms). Der Probenträger kann wegen seiner Trägheit der schnellen Bewegung nicht folgen und verändert damit seine Position relativ zur Tunnelnadel. Die Probe kann mit diesem Trägheitsantrieb in Mikrometer-Schritten verrückt werden. Die Sägezahn-Signale werden für x- und y-Richtung in je einem Einschub erzeugt. Auf der Frontplatte können Amplitude, Frequenz und Flankensteigung eingestellt werden. Die Bewegungsrichtung wird durch vier Taster für die Richtungen (x, -x, y, -y) auf dem Bedienpult bestimmt.

Mit einem dritten Einschub besteht die Möglichkeit, ein symmetrischen Sägezahn zu erzeugen (≈ 360 Hz). Die Probe wird damit nicht fortbewegt, aber die Reibung zwischen Probenträger und den drei Metallkugeln, die auf Tunnelpotential liegen, verbessert den elektrischen Kontakt. Dieses "Rütteln" wird auf einer Einschub-Frontplatte für x- und y-Richtung getrennt ausgelöst.

F. Hochvoltverstärker

Zwei Transformatoren-Einschübe generieren positive und negative 150 V Gleichspannung. In den beiden sich anschließenden Netzteilplatinen wird die Spannung gesiebt über das Bussystem an die Hochvolt-Operationsverstärker (Typ 3582J) auf den beiden Endstufenplatinen geleitet. Jede Endstufe verstärkt die vier vom Mischer ausgegebenen Signale $[(x, -x, y, -y) + z]$ um den Faktor 14.7. Die Hochvoltverstärkung des inneren Rasteraktuators kann über eine Relaisschaltung vom Bedienpult aus überbrückt werden. Mit der Umschaltung kann der Rasterbereich elektronisch verkleinert werden. Das Ausgangsrauschen der Endstufen ohne angeschlossene Piezokeramik beträgt ca. 1 mV_{SS} . Die Verstärkerschaltungen zeigen Tiefpaßverhalten und dienen als Abschlußfilter. Die Grenzfrequenzen betragen 2.6 kHz für den inneren Aktuator und 2.6 Hz für den äußeren. Die Spannungen werden über vier BNC-Buchsen auf der Frontplatte ausgegeben. Koaxialkabel führen die gemischten und verstärkten Spannungen zum Mikroskopflansch und weiter zu den Piezoröhrchen.

G. Bedienpult

Auf dem Bedienpult der Steuerungs- und Regelungselektronik sind außer den Reglereinstellungen alle Kontrolleinheiten und Instrumente zur Bedienung der Anlage untergebracht (vgl. Abb. 3.10). Zusammen mit dem Meß-Computer kann die Messung von hier aus gestartet, kontrolliert und beendet werden.

Für einen maximalen Rasterbereich muß vor dem Anschalten der Elektronik auf dem Bedienpult der Kipp-Schalter der Hochvoltverstärkung in x14-Stellung gebracht werden (Verstärkung: 14.7). Die über den DIP-Schalter vorgewählte Tunnelspannung wird mit Drücken des "Laden"-Knopfes an den Probenträger angelegt und auf einem Drehspulinstrument angezeigt. Die Tunnelkontaktanzeige leuchtet rot. Die Zeiger für die Ausgangsspannungen der beiden Regler stehen auf 0 (PID-Regler) und auf 10 (I-Regler). Das bedeutet, daß der innere Rasteraktuator maximal gestreckt und die probetragende äußere Piezokeramik zusammengezogen ist. Treten die Zeiger während der Messung in diese Maximalstellung, sind die Ausgangsspannungen der Operationsverstärker sehr ungenau und verrauscht. Die Aktuatoren können der Probenoberfläche nicht mehr folgen. Das Experiment muß wiederholt werden.

Die Bedienelemente zur Grobannäherung der Tunnelnadel befinden sich auf der rechten Seite des Pults. Mit der Taste Annähern wird der an der Schiebedurchführung installierte Motor gestartet. Eine fünfstellige Digitalanzeige $[0000.0 \times 0.49 \mu\text{m}]$

zeigt den zurückgelegten Hub in Mikrometern an. Nach spätestens 3000 Zählern ist die Spitze soweit angenähert, daß der Tunnelstrom den Sollwert übersteigt. Die Motorelektronik stoppt den Motor mit einer Gleichspannung (kein Nachlaufen) und legt den Ausgang des I-Reglers durch eine Relaisschaltung auf 10 V. Der äußere Aktuator dehnt sich mit der Probe maximal aus. Die grobe Annäherungsbewegung der Nadel ($3 \mu\text{m/s}$) wird durch diese Schutzschaltung abgefangen. Die Tunnelnadel wird so vor dem Hineinstoßen in die Probe geschützt.

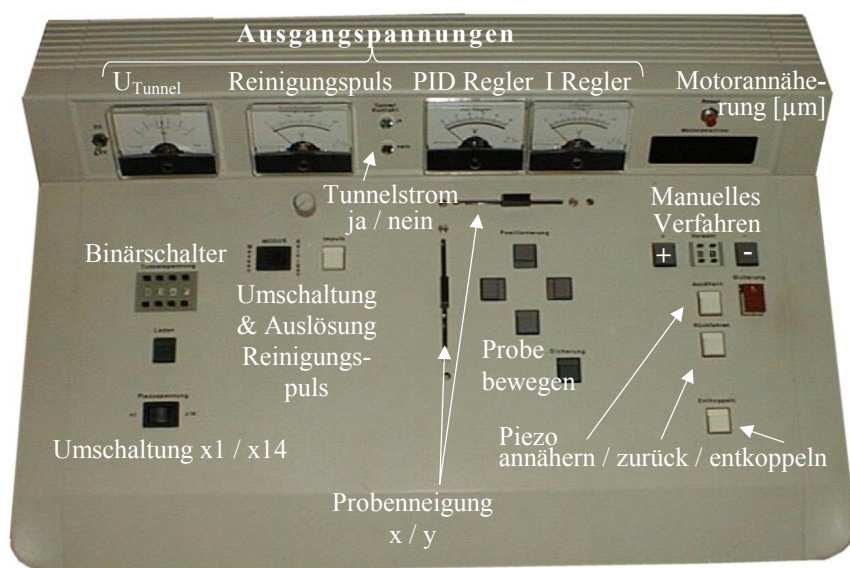


Abb. 3.10: Bedienpult der Steuer- und Regelungselektronik

Die anschließende Feinannäherung geschieht automatisiert. Das Öffnen des Relais schließt den Regelkreis. Der I-Regler zieht das äußere Röhrchen solange zusammen (einige 10 nm/s) bis sich ein Tunnelkontakt eingestellt hat. Die Tunnelkontaktanzeige wechselt jetzt sehr schnell zwischen grün und rot. Je niedriger die Wechselfrequenz, desto stabiler ist der Tunnelkontakt. Zur Verbesserung der Stabilität, kann jederzeit ein Reinigungspuls ausgelöst werden. Die positive oder negative Spannung zwischen Probe und Tunnelnadel kann über ein Potentiometer auf dem Bedienpult stufenlos bis maximal 30 V eingestellt werden. Damit der PIDRegler die starken Stromschwankungen durch die Feldentladung ignoriert, muß zuvor der Regelmodus ② ("neutr.") auf der Frontplatte eingestellt worden sein. Über ein Relais wird mit Auslösen der Pulse der Vorverstärkereingang mit dem Masseleiter verbunden und so vor einer Zerstörung geschützt (vgl. Abb. 3.8, Seite 40).

Vor dem Meßbeginn wird die mechanische Verbindung zwischen Plattenstapel und Apparatur getrennt. Mit der Taste "Entkoppeln" fährt der Motor die Hubstange eine feste Distanz zurück. Das Metallröhrchen, das den Hub überträgt, kommt in einer Zwischenstellung zum stehen, ohne den Schlitten zu berühren (vgl. Abb. 3.6, Seite 37). Die Messung wird über das Meßprogramm vom Computer aus gestartet.

Auf der Rückseite des Bedienpults hat jedes Drehspulinstrument analoge Ausgänge. Bei Bedarf können die Spannungen mit externen Meßgeräten exakt bestimmt werden. Mehrere Schaltungen der Steuer- und Regelungselektronik, wie die Motorsteuerung, die Tunnelspannung oder der Trägheitstisch wurden mit DACs und TTL-Logik auf eine Computersteuerung vorbereitet.

3.2.4 Software zur Apparatursteuerung und Datenaufnahme

Zur Steuerung des Mikroskops und für die Aufnahme und Bearbeitung der Meßdaten werden verschiedene Softwarepakete benötigt. Die beiden Programme decken drei Aufgabenbereiche ab. Das Programm SCAN sendet die erforderlichen Meßparameter, wie z. B. gewünschter Rasterbereich oder Rastergeschwindigkeit an die Elektronik. Gleichzeitig übernimmt diese Software die Speicherung der gemessenen Daten. Die Bildverarbeitung ist der dritte Aufgabenbereich und beginnt nach der abgeschlossenen Messung. Die Meßdaten können mit dem Programm CLAUS entsprechend dargestellt, ausgewertet und abgespeichert werden.

A. SCAN

Das in C++ geschriebene Programm SCAN wurde von C. Bach für den Einsatz an Rastersondenmikroskopen entwickelt. Die Software realisiert auf dem Betriebssystem MS-DOS 6.22 einen "Multitasking"-Betrieb. D.h. Meß- und Steuerungsfunktionen sowie Tastatureingaben werden gleichzeitig bearbeitet. Die monochrome Ausgabe der Informationen auf dem Bildschirm besitzt eine Auflösung von 640x480 Pixeln in 255 Graustufen.

Auf 2/3 des Bildschirms werden die Meßdaten während der Messung dargestellt. Die Darstellung kann als Schnitt der aktuellen Rasterzeile oder als zweidimensionales Grauwertbild erfolgen. In dem Menü am rechten Bildrand stehen alle Darstellungsfunktionen zur Verfügung. Kontrast- und Helligkeitseinstellung, lineare Verkippung der Grauwertdarstellung, Invertierung, Wechsel zwischen Oszilloskop-,

Ableitungs- oder Topographiedarstellung sind reine Anzeigeparameter und verändern die abgespeicherten Meßdaten nicht. Für jeden der ersten acht ADC-Eingänge steht ein solches Einstellungs Menü zur Verfügung. Die Signale des ersten ADC-Eingangs werden in den Anzeigemenüs "Kanal 1" und "Regelkreis" dargestellt. Während der Messung kann zwischen Kanälen gewechselt werden (Belegung: "Kanal 5" = Sollwert / "Kanal 8" = Tunnelstrom / "Regelkreis" = PID-Regler-Ausgang). Wird im jeweiligen Anzeigemenü die Einstellung "speichern" gewählt, erscheinen neben allen im Programm wählbaren Meßparametern auch der Datensatz dieser Meßgröße in der abgespeicherten Datei. Jeder Datensatz besteht aus 300 x 300 Bildpunkten, weil die nachfolgende Bildbearbeitungssoftware CLAUS ausschließlich dieses Format verarbeiten kann. Jeder Meßwert (z. B. der z-Wert) wird durch ein 3-Bit-Wort mit der Basis 64 codiert ($64^3 > 2^{16} = 16 \text{ Bit ADC}$) und sequentiell im ASCII-Format gespeichert. Die Speichersequenz eines Datensatzes (Bild) beginnt links oben (0,0) und endet rechts unten (x_{300}, y_{300}). Eine Messung kann durch SCAN sowohl unterbrochen und fortgesetzt als auch neu gestartet werden. Vor der Messung werden Rasterbereich und -geschwindigkeit eingestellt. Es ist möglich, den Rasterbereich durch Eingabe eines Offsetparameters zu verschieben. Nach Anschalten der Steuer- und Regelungselektronik können die DAC-Bausteine Maximalspannung an den Rasteraktuator liefern. Vor Beginn der Grobannäherung der Nadel müssen deshalb alle DAC-Ausgänge durch einfaches Aufrufen des SCAN-Menüs "Annähern" auf 0 V gesetzt werden.

Der ADC stellt einem Programm-Modul von SCAN in Abständen von 10 μs den einen aktualisierten z-Wert zu Verfügung. Gleichzeitig wird in einem anderen Programm-Modul die Spannung am Ausgang des Raster-DACs kontinuierlich um einen Schritt erhöht. Dabei werden nur die mittleren 2890 der 2^{12} (=4096) möglichen Schritte zum Rastern benutzt. Die fehlenden 30% zur maximalen Ausgangsspannung sind für die z-Auslenkung des Aktuators reserviert. Die Menüeinstellung der Rastergeschwindigkeit in SCAN wird als 100% definiert, wenn nach jedem DAC-Schritt ein ADC-Wert ausgelesen wird. Die Rastergeschwindigkeit hängt damit von der Rechenleistung des Computers ab. Bei einer Rastergeschwindigkeit von 100% besitzt jeder Rasterbereich intern 2890 x 2890 Meßpunkte. Die Reduktion auf die erforderlichen 300 x 300 Bildpunkte erfolgt durch Mittelung. 200% Rastergeschwindigkeit bedeutet, daß nur zu jedem zweiten Schritt ein Meßwert aufgenommen wird. Die Rasterzeile wird fast doppelt so schnell durchlaufen.

Während einer Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop müssen Störungen und Vibrationen vermieden werden. Ein sägezahnförmiges Rastersignal würde an den Umkehrpunkten den Meßkopf zu Eigenresonanzen anregen. Die Richtungs- umkehrungen des Rasteraktuators werden deshalb durch quadratische Funktionen er- wirkt (vgl. Abb. 3.11). Das Rückfahren wird aus dem selben Grund in gleicher Ge- schwindigkeit durchgeführt. Dabei werden aber keine Meßdaten aufgenommen. Dar- über hinaus verbessern die abgebremsten Übergänge das Einschwingverhalten des Regelkreises. Die piezokeramischen Aktuatoren besitzen Hysterese-Eigenschaften und kein völlig lineares Ausdehnungsverhalten. Die Aufnahme von Meßwerten er- folgt deshalb immer nur in einer Rasterrichtung. Nicht lineare Ausdehnungen können durch eine Kalibrierung reduziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ab- gebremsten Übergänge durch verschiedene Polynome 2. Grades realisiert, getestet und im C++-Quelltext des Meßprogramms implementiert.

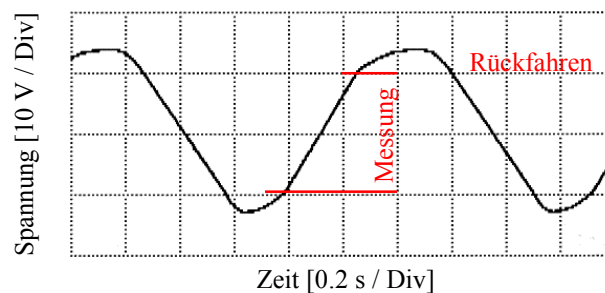


Abb. 3.11: Rastersignal in x-Richtung ($v_x = 200\%$)

B. CLAUS

Das Bildverarbeitungsprogramm CLAUS wurde ursprünglich von C. Schwarz- kopf in der Programmiersprache IDL 3.1 für das Betriebssystem SOLARIS (SUN) programmiert. Wegen der Syntax-Änderungen mehrerer System- und IDL-Befehle auf den zur Verfügung stehenden Plattformen war das Programm weder auf einer AIX-Workstation in IDL 4.1 noch unter MSWindows 98 und IDL 5.0 funktionsfä- hig. Durch umfangreiche Programmänderungen im Rahmen dieser Arbeit ist CLAUS jetzt in beiden IDL-Versionen einsatzfähig. Einige Module wurden neu program- miert, so daß die SCAN-Datenfiles für CLAUS lesebar und interpretierbar sind.

Mit CLAUS werden die Meßdaten der drei Sondenmikroskope dargestellt und ausgewertet. Das Programm liest ausschließlich quadratische Rasterbereiche mit 300 x 300 Bildpunkten ein. In einem Hauptfenster und zwei kleineren Nebenfenstern

können bis zu drei Datensätze (=ADC-Kanäle) aus einer Messung dargestellt werden (z. B. PID-Regler-Ausgangssignal und Tunnelstrom = 2 Datensätze). Die drei Datensätze können frei wählbar gewichtet im Hauptfenster verschmolzen werden. Alle Bearbeitungs- und Analysefunktionen sind menügeführt. Bis auf drei Ausnahmen (Vergrößern, Spiegeln, Ausschneiden) beziehen sich alle Bildoperationen nur auf den aktuellen Datensatz im Hauptfenster. Keine Bearbeitungsfunktion kann rückgängig gemacht werden, für viele Operationen existiert aber eine Voransicht. Die Ausgabe der Bearbeitungsergebnisse erfolgt als PCL- oder TIFF-Datei in verschiedenen Größen und Farbformaten.

Im folgenden soll in die Funktionsweise der Bilddarstellung und -bearbeitung eingeführt werden, weil die Kenntnis der verschiedenen Operationsmethoden von CLAUS für die richtige Interpretation der Bilddaten unerlässlich ist. Durch einige Funktionen werden erhebliche Veränderungen der Meßdaten vorgenommen, deren Ergebnisse mit der Anfangs-Meßgröße nichts mehr gemeinsam haben.

Soll ein Datensatz **zweidimensional** dargestellt werden, wird zunächst gezählt, wie oft ein jeder z-Wert gemessen wurde. Trägt man die Häufigkeiten gegen den gesamten z-Wertebereich auf erhält man ein z-Wert-Histogramm. Es existieren ein minimaler und maximaler z-Wert. Diesem Bereich wird nun ein Grauwertbereich zugeordnet. Der Grauwertbereich besteht aus 256 Grauwerten (zunächst äquidistanten Schritten) zwischen Schwarz (= z_{\min}) und Weiß (= z_{\max}). Die Zahlentripel (x,y,z) werden dann zusammen mit den (x,y)-Skalierungsachsen und einem Grauwertverlaufsbalken zur Höhenzuordnung als zweidimensionales Bild im Hauptfenster dargestellt.

Befände sich ein einzelner, hoher z-Wert (z. B. elektrische Störung) auf einer sonst "glatten" Ebene, stünden nicht genügend Grauwerte zur Verfügung, die Topographie der Ebene kontrastreich darzustellen. Im **Kontrastmenü** besteht deshalb die Möglichkeit, die Werte z_{\min} und z_{\max} in dem z-Wert-Histogramm des Datensatzes manuell einzustellen. Mit Aktivierung der Einstellung "Kappen" wird der Datensatz auch in der 3D-Darstellung nur zwischen z_{\min} und z_{\max} dargestellt.

Der Grauwertebereich ist nicht immer eine Abstufung zwischen Schwarz und Weiß in 256 äquidistanten Schritten. Handelt es sich bei wenigen hohen z-Werten um eine wahre, topographische Spitze, stehen durch eine logarithmische Unterteilung des Grauwertbereichs zur Darstellung der darunterliegenden Ebene deutlich mehr Grauwerte zu Verfügung. Diese Einstellung kann im Menüpunkt "**Farben**" unter

"Gamma Correction" vorgenommen werden. Mit "Transfer Function" kann die lineare Zuordnung eines Grauwerts zu einem z -Wert verändert werden. Durch eine stückweise lineare Zuordnungsvorschrift (Äquidistenmethode [Hab 89]) werden mehreren z -Werten (wählbare Bereiche) ein Grauwert zugeordnet. Damit können äquipotentiale Flächen, die wegen Meßungenauigkeiten jeweils um einen mittleren z -Wert streuen, in je einem Grauwert dargestellt werden. Im Menü Farben besteht weiterhin die Möglichkeit, andere Farbverläufe zu wählen. Für die Abbildungen in dieser Arbeit wurde der Bereich von z_{\min} = Schwarz über Orange bis hin zu z_{\max} = Weiß in 256 Werte unterteilt.

Hinter dem Menüpunkt "**Leveln**" verbirgt sich eine weitere Möglichkeit, die gewünschten Bildinformationen kontrastreicher erscheinen zu lassen. Allerdings werden durch diese Methode die Rohdaten der Messung verändert. Zunächst wird die Oberflächenstruktur durch analytische Funktionen (Polynome) angepaßt ("Surfacefit"). Der Polynom-Grad reicht von eins bis drei, $z' = f(x^i, y^j)$, $i, j (\leq 3)$ und richtet sich dabei nach der ausgewählten Operation "Leveln 1-3". Die errechneten z' -Werte werden vom Datensatz subtrahiert ($z - z'$). Mit "Leveln 1" wird eine Ebene subtrahiert und eine Schräglage des Bildes zur Bildschirmfläche eliminiert. Mit "Leveln 2,3" können Texturen auf gekrümmten Oberflächen sichtbar gemacht werden. Die Rohdaten werden mit jeder "Level"-Operation durch einen neuen Datensatz ersetzt, was bei der Interpretation aller folgenden Operationen (z. B. bei Statistik- und Histogrammfunktionen, s.u.) zu beachten ist.

Neben den bis hierhin vorgestellten Methoden, den Punktoperatoren, benutzen lokale Operatoren nicht nur den ursprünglichen z -Wert. Sie verwenden zusätzlich Informationen aus dessen nächster Umgebung, um den neuen Bildpunkt zu berechnen. Solche Filtertypen dienen sowohl der Bildglättung als auch der Kantensuche. Kanten sind Intensitätsgradienten oder Intensitätsdiskontinuitäten in einer Grauwertdarstellung [Brä 95]. Texturen oder Korngrenzen können gerade mit diesen Operatoren hervorgehoben werden. Die Filterrechnungen folgen immer dem gleichen Prinzip: $z_{\text{neu}} = f(z_{\text{alt}}, z_1, z_2, \dots, z_{m-1})$. Aus Gründen der Symmetrie werden meistens quadratische Umgebungen mit 3×3 , 5×5 etc. Bildpunkten gewählt. Der **Mittelwertfilter** für $m=3$ besitzt die Form:

Mittelwertmaske:

I	I	I
I	I	I
I	I	I

Dem zentralen Bildpunkt werden zunächst alle nächsten Nachbarn (jeder multipliziert mit 1) hinzuaddiert, die Summe durch $m^2 = 9$ dividiert und das Ergebnis als neuer z-Wert eingetragen. Bilder mit vielen Stufen wirken dann unscharf. Der **Median-Filter** hingegen ist ein Rangordnungsoperator. Der neue Bildpunkt wird nicht durch das arithmetische Mittel, sondern durch den mittleren Wert der geordneten Folge der umgebenden z-Werte ersetzt. Die Oberflächenstufen bleiben weitgehend erhalten, Punktstörungen werden beseitigt.

Kantenverstärkungen werden durch die Differenzoperatoren erreicht. In CLAUS werden dafür der Laplace- und der Sobeloperator verwendet:

Laplace-Maske:	<table style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td>0</td><td>-1</td><td>0</td></tr> <tr><td>-1</td><td>4</td><td>-1</td></tr> <tr><td>0</td><td>-1</td><td>0</td></tr> </table>	0	-1	0	-1	4	-1	0	-1	0		Sobel-X-Maske:	<table style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td>-1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>-2</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>-1</td><td>0</td><td>1</td></tr> </table>	-1	0	1	-2	0	2	-1	0	1
0	-1	0																				
-1	4	-1																				
0	-1	0																				
-1	0	1																				
-2	0	2																				
-1	0	1																				

Der **Laplaceoperator** hat eine punktsymmetrische Form und ist damit richtungsunabhängig. Er bildet die zweite totale Ableitung nach x und y. Die Operation ist anfällig gegenüber Bildstörungen und sollte nicht ohne vorherige Glättung durchgeführt werden. Angewendet auf eine beliebig geneigte Fläche liefert der Operator den Wert Null, obwohl die Gradienten der Fläche nicht notwendigerweise den Wert Null haben [Hab 89]. Der **Sobeloperator** bildet die erste Ableitung entweder in x- oder y-Richtung. Das Operatorprinzip besteht in der Subtraktion benachbarter z-Werte. Die Differenz ist damit ein Maß für die Stärke des Übergangs. Mit der abgebildeten Maske berechnet man die Ableitung in x-Richtung. Alle Kanten, die senkrecht zur x-Achse verlaufen, ergeben einen starken positiven oder negativen Differenzbetrag und erhalten damit einen extremalen Grauwert in der zweidimensionalen Darstellung. Wegen der Störanfälligkeit werden statt eines direkten Nachbarn jeweils drei gewichtete Werte der übernächsten Spalte (Zeile für die y-Ableitung) zur Differenzbildung herangezogen [Hab 89]. In CLAUS wird der Sobel-X-Operator zur dreidimensionalen Darstellung verwendet. Im "**Filter**"-Menü können quadratische Filtermasken der Ordnung 3, 5 und 7 frei definiert und angewendet werden.

Neben den Filtern, die im Ortsraum operieren, besitzt CLAUS auch einen Frequenzoperator, den **Fourierfilter**. Die Bildinformationen werden zunächst durch eine zweidimensionale Fourierreihe dargestellt. In einem separaten Fenster wird das zugehörige Koeffizientenspektrum als Grauwertbild abgebildet. Mit der Maus kann symmetrisch für beide Dimensionen ein Tiefpaß angelegt werden. Die Frequenzen oberhalb einer Grenzfrequenz stehen in der anschließenden Rücktransformation nicht

mehr zur Verfügung. Damit ist dieser Filter geeignet, systematische Störungen des Grauwertbildes zu entfernen. An der Form des Fourierspektrums können leicht periodische Strukturen (Texturen oder Periodizitäten des atomaren Gitters) erkannt und identifiziert werden.

Zur Visualisierung räumlicher Oberflächeninformationen können die Meßwerte in CLAUS auch **dreidimensional** dargestellt werden. Die dafür notwendigen Grauwertberechnungen können in CLAUS auf zwei Wegen realisiert werden. Zum einen als eine gewichtete Addition (wählbare Gewichte) der Höhen-Grauwertverteilung (vgl. 2D-Darstellung) mit den Grauwerten des Ableitungsbildes (Sobel-X-Operator). Zum anderen errechnet eine IDL-eigene Funktion die sich aus der Beleuchtung mit einer virtuellen Lichtquelle ergebenden Reflektionen und Schatten. Die x,y,z -Position der Lichtquelle ist frei wählbar. In beiden Funktionen kann der Ort des Betrachters um 180° in der (x,y) -Ebene und um 90° in der z -Ebene verschoben werden.

Zur quantitativen Oberflächencharakterisierung bietet CLAUS verschiedene Methoden an. Im "**Schnitt**"-Menü werden auf einem zweidimensionalen Grauwertbild der Oberfläche mit der Maus Schnitte eingezeichnet, die in einem zusätzlichen Graph dargestellt werden [z -Werte gegen Schnittweg in (x,y) -Ebene]. Mit der mittleren Maustaste können mehrere Querschnitte gleicher Länge addiert und gemittelt werden. Neben dieser lokalen Funktion, können im Menü "**Statistik**" mathematische Aussagen der gesamten Oberfläche gemacht werden. Dazu werden die zentralen Momente 1., 2., 3., 4. Grades der z -Wert-Verteilung (Histogramm) errechnet: Die "Ra-Roughness" ist die durchschnittliche Abweichung $\langle |x - \bar{x}| \rangle$ vom arithmetischen Mittelwert \bar{x} . Die Wurzel der Varianz, des quadratischen Moments $\langle (x - \bar{x})^2 \rangle$, ist die Standardabweichung ("RMS-Roughness") vom Mittel. Mit diesen beiden Größen können Aussagen über die Rauigkeit der Probe getroffen werden. Das 3. Moment $\langle (x - \bar{x})^3 \rangle$ wird als "Skewness" (deutsch=Schiefe) bezeichnet und wird wie auch das nächst höhere Moment dimensionslos in Einheiten der Standardabweichung angegeben. Dieser Parameter wird ungleich Null, wenn die Verteilung asymmetrisch ist und gibt Aufschluß über Unterschiede zwischen positiver und negativer Abweichung vom Mittelwert. Das vierte Moment vergleicht die z -Wert-Verteilung mit der Gauß-Normalverteilung und wird positiv, wenn das Histogramm *spitzer* ist [Bra 92]. Die Momente werden immer aus dem aktuellen Histogramm des Datensatzes im Hauptfenster berechnet. Das Statistikmenü bietet noch weitere Analysefunktionen zur "Cluster"-Erkennung (Operationen zur Morphologie- und Textur-Erkennung) die in dieser Arbeit aber nicht verwendet wurden.

3.3 Luft-Rastertunnelmikroskop "easyScan"

Das Rastertunnelmikroskop "easyScan" der Firma NANOSURF ist ein einfaches und robustes Gerät, das sich hervorragend für Ausbildungszwecke und zu Voruntersuchungen der Proben eignet. Weiter kann das Auflösungsvermögen der selbst präparierten Spitzen mit dem "easyScan" schnell an Luft überprüft werden. Die speziellen Präparationstechnik der Tunnelspitzen für beide Rastertunnelmikroskope wird in Kapitel (vgl. Kap. 4.1A, Seite 64) beschrieben.

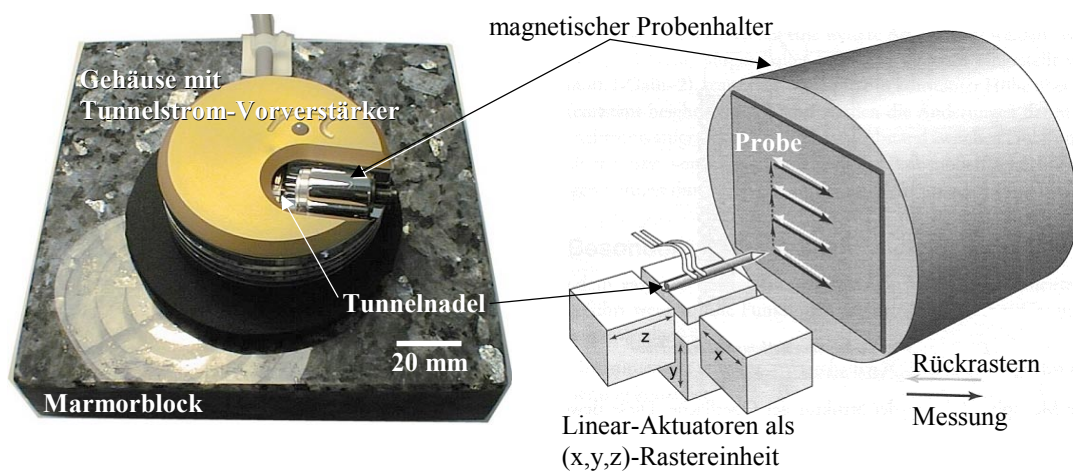


Abb. 3.12 Meßkopf des Rastertunnelmikroskops "easyScan"

Das Mikroskop ist in drei Funktionseinheiten unterteilt: die Steuerungssoftware, die elektronischen Steuerung und den Mikroskop-Meßkopf. Die mitgelieferte Software besitzt eine menügeführte Oberfläche, die es ermöglicht alle Raster- und Regelungseinstellungen über den Computer einzustellen. Gleichzeitig dient das Programm zur Darstellung der Meßergebnisse während der Messung. Die Datensätze werden mit allen Meßparametern in einem eigenen Format abgespeichert. Das Programm besitzt keine dreidimensionale Darstellungsmöglichkeit in der nachträglichen Meßdatenauswertung. Die Raster- und Steuerelektronik wird über eine serielle Schnittstelle (COM-Port) mit dem Computer verbunden. Wegen der langsamen seriellen Übertragung übergibt die Software nur die wichtigsten experimentellen Parameter. Die Elektronik interpretiert diese Befehle und generiert daraus das Rastersignal, die Tunnelspannung, den (x,y,z)-Offset usw. Die Meßgeschwindigkeit für 300 Meßpunkte beträgt ca. 140 ms. Die Raster- und Steuerelektronik besitzt keine Hochvoltendstufen, so daß mit 24 V (± 12 V) und den verwendeten piezokeramischen Aktua-

toren ein maximaler Rasterbereich von nur $500 \times 500 \text{ nm}^2$ erreichbar ist. Der maximale Hub in z-Richtung (=Topographie-Achse, vgl. Abb. 3.12, Seite 57) beträgt 200 nm. Der ADC löst den im Programm wählbaren z-Bereich mit 12 Bit auf. Das bedeutet, je kleiner der zu erwartende z-Bereich im Programm eingestellt wird, desto höher ist das Auflösungsvermögen. Die atomaren Strukturen einer HOPG (Graphit)-Oberfläche können erst unterhalb eines maximalen z-Bereichs von 2 nm aufgelöst werden. Bei Korugationen, die größer sind als der maximale Verfahrbereich in z-Richtung, kommt die Tunnelspitze mit der Probe in Kontakt und wird unbrauchbar. Zusammen mit dem niedrigen lateralen Rasterbereich sind das die Nachteile dieses Mikroskops. Weiterhin ist es nicht möglich, die Probe lateral zu verschieben, um benachbarte Stellen der Oberfläche untersuchen zu können.

Wegen des Verbindungskabels zum Meßkopf kann das Gehäuse der Raster- und Steuerelektronik höchstens 15 cm vom Mikroskop-Meßkopf entfernt aufgestellt werden. Der Vorverstärker ($V=10^8$, min. 10pA), die Rastereinheit und der Probenträger sind in einem elektrisch abgeschirmten, runden Gehäuse untergebracht. Zur Vibrationsdämpfung ist das Gehäuse auf einem Marmorblock befestigt, der auf vier Schaumstofffüßen steht. Am einen Ende eines Gehäuseeinschnitts kann die Tunnelnadel mit einer Pinzette an die Rastereinheit geklemmt werden (vgl. Abb. 3.12). Die Tunnelnadel ist mit dem Tunnelpotential verbunden (max. $\pm 10 \text{ V}$). Die Rastereinheit besteht aus drei Linear-Aktuatoren, die orthogonal mit einem Makorstück verklebt sind. Die Probe wird mit Leitsilber auf eine Metallscheibe ($\varnothing = 1 \text{ cm}$) geklebt. Die Scheibe wird vom Probenträger magnetisch fixiert. Der Probenträger wird manuell an die Probe angenähert und der Abstand mit einer Lupe kontrolliert. Die Feinannäherung ist durch einen Trägheitsantrieb verwirklicht. Es können verschiedene Schrittweiten im Computerprogramm eingestellt und die Annäherung gestartet werden. Bei Erreichen des Tunnelstrom-Sollwerts wird der Probenannäherung automatisch angehalten.

3.4 Luft-Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop wurde von Binnig, Quate und Gerber aus einem Rastertunnelmikroskop weiterentwickelt [Bin 86a]. Es greift dabei auf eine Technik zurück, die in dem von Teague et al. konstruierten "Stylus Profilometer" verwandt wurde [Tea 83]. Bei einem Rasterkraftmikroskop wird ein Hebelarm (Länge 0.2 mm)

mit einer feinen Spitze zeilenweise über eine Oberfläche hinwegbewegt. Ein Detektionssystem mißt die sich mit der Topographie der Probe verändernden Auslenkungen des Hebelarms. Ein Computer speichert diese z-Signale zusammen mit dem jeweiligen Ort (x,y) ab.

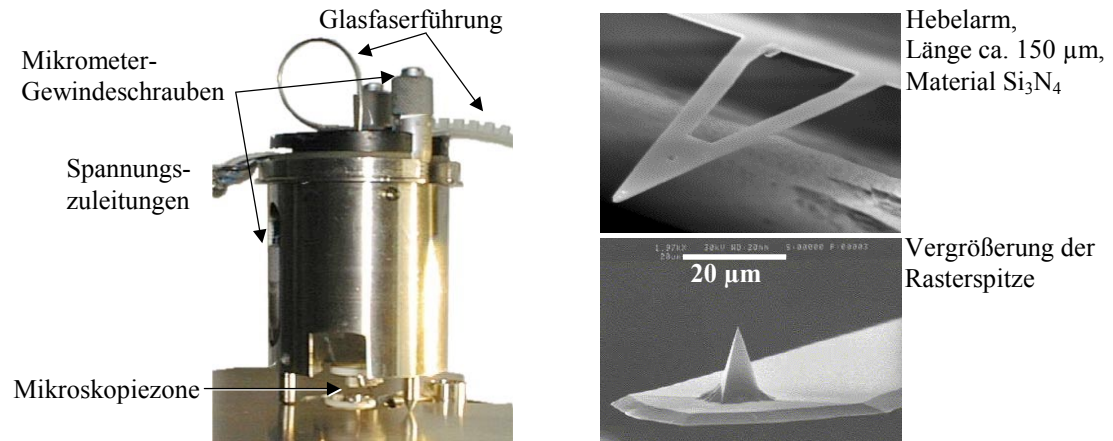


Abb. 3.13: Meßkopf des Rasterkraftmikroskops, REM-Aufnahmen von Hebelarm [Iph 00] und Rasterspitze [Nan 00]

Das verwendete Rastertunnelmikroskop wurde am I. Physikalischen Institut in Gießen mit einigen Verbesserungen nachgebaut [Bet 96] [Fra 99]. Der spezielle Funktionsmechanismus dieses Gerätes wurde zuvor am Institut für Angewandte Physik, Gießen entwickelt [Göd 94] [Bac 95]. Das Mikroskop besitzt einen kleinen Meßkopf mit hoher Eigenresonanz, der auf die zu untersuchende Probe aufgesetzt und über drei Mikrometerschrauben angenähert werden kann. Ein piezokeramisches Röhrchen ($\varnothing = 10$ mm, Wandstärke $s = 0.5$ mm, Höhe $h = 3.81$ mm, STAVELEY SENSORS), das mit segmentierten Außenelektroden versehen ist, dient als Rasteraktuator. Das untere Ende des Röhrchens ist mit dem Hebelarm aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) verklebt (Länge 220 µm, Dicke 0.6 µm). An dessen Ende ist eine Rasterspitze aufgebracht (Höhe 3 µm, Spitzenradius 50 nm, vgl. Abb. 3.13). Mit Hilfe eines Oszilloskops, das die Ausgangsspannung des I-Reglers anzeigt, kann über die Mikrometerschrauben der richtige Arbeitsabstand zur Oberfläche eingestellt werden. Die Messung wird mit einem IBM PC/AT-kompatiblen Computer (CPU 80486 / 66 MHz / 32MB RAM / 15" VGA-Bildschirm) und der Software SCAN (vgl. Kap. 3.2.4, Seite 50) gesteuert und aufgezeichnet. Das Gerät wurde durch einem separaten Probenstisch erweitert, mit dem die Probe über einen Trägheitsantrieb verfahren werden kann.

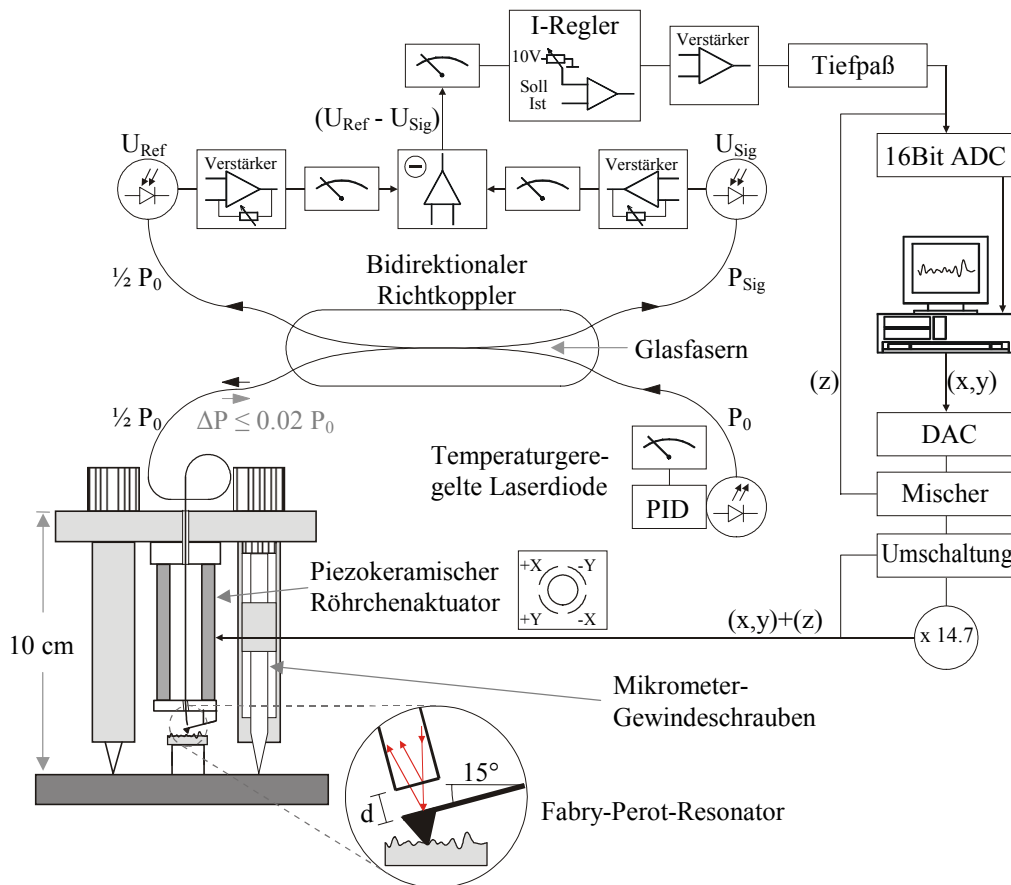


Abb. 3.14: Schaltbild des Rasterkraftmikroskops (skizziert)

Die Auslenkung des Hebelarms wird durch eine interferometrische Detektionsmethode gemessen (vgl. Abb. 3.1d, Seite 24). Wie in Abbildung 3.14 skizziert, wird das Laserlicht (780 nm) durch die GaAs-Halbleiterdiode erzeugt und in eine der beiden Glasfasern des Richtkopplers eingespeist. Der Richtkoppler besteht aus zwei Glasfasern, deren optische Kerne so dicht aneinanderliegen, daß etwa 50% der Strahlungsleistung in die benachbarte Glasfaser hinüberkoppeln können. Die Kopplungseigenschaften sind bei der verwendeten Geräteausführung richtungs- und polarisationsunabhängig (FUJIKURA cpl-s-sm 6/125). Eine Hälfte des Laserstrahls wird auf eine Referenzphotodiode geleitet. Durch Subtraktion des Referenzsignals vom Meßsignal können statistische Störungen der Laserleistung eliminiert werden. Der andere Teil der Laserlichtes tritt dicht (ca. $5\mu\text{m}$) über dem Hebelarm des Rasterkraftmikroskops aus der Glasfaser aus. Das von der goldbedampften Hebelarmrückseite reflektierte Licht interferiert nach Wiedereintritt in die Glasfaser mit dem Strahlenteil, der beim Austritt am Glas-Luft-Übergang zurückgeworfen wurde (Fabry-Perot-Resonator). Die Veränderung der Interferenzintensität bzw. des Zwischenraums d ist

ein Maß für die Auslenkung des Hebelarms. Der Hebelarm ist zur Horizontalen um 15° geneigt angebracht. Das verhindert, daß das von der Probe reflektierte Licht in den Farby-Perot-Resonator einstreuen kann. Nur etwa 4 % des einfallenden Lichts werden am Glas-Luft-Übergang zurückgeworfen. Interferenzen höherer Ordnungen aus mehrfach zwischen Glasfaser und Hebelarm reflektierten Anteilen können vernachlässigt werden. Der aus Intensitätsschwankungen zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz variierende Strom der Signal-Photodiode verändert sich um weniger als 2 %. Das stellt ganz besondere Anforderungen an den Detektionsmechanismus. Störungen des Interferenzsignals täuschen eine Hebelarmauslenkung vor. Die Temperatur der Laserdiodenanordnung inklusive Glasfaser wird über ein Peltier-element mit einem PID-Regler auf $\pm 0.2^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Damit werden die thermischen Driften zwischen Glasfaser und Laserdiode reduziert. Die Driften können zu Intensitätsveränderungen bei der Lichteinkopplung führen und die interferometrische Abstandsmessung beeinträchtigen. Die interferometrische Abstandsmessung erfordert außerdem für ein Auflösungsvermögen von unter 0.1 nm eine Wellenlängengenauigkeit von $\Delta\lambda/\lambda \leq 2 \cdot 10^{-5}$, die nur durch eine konstante Temperatur der Laserdiode gewährleistet werden kann [Sch 92].

Der reflektierte und durch Interferenz intensitätsmodulierte Lichtstrahl gelangt über die Glasfaser und den Richtkoppler zu einer Photodiode. Der Spannungsbetrag des Interferenzsignals wird mit Hilfe von Vorverstärkern manuell auf die Größenordnung des Referenzsignals angeglichen. Die Differenz beider Signale wird als Regelgröße in den nachfolgenden I-Regler geführt (vgl. Abb. 3.14).

Während der Messung wird der Abstand d zwischen Glasfaser und Hebelarm von der elektronischen Regelung konstant gehalten indem die Intensität des Interferenzsignals konstant gehalten wird. Das Stellsignal (z-Signal) gelangt parallel an das piezokeramische Röhrchen und einem ADC (16 Bit), der die Regelspannung konvertiert. Der Meßcomputer speichert diesen Wert als Topographieinformation zu jedem Rasterpunkt (x;y) ab (vgl. Abb. 3.14). Die Meßsoftware (SCAN) sowie die Schaltungen für die Datenaufnahme (ADC) und die Rastersignalausgabe (DAC, Mischer) sind nahezu mit denen des Rastertunnelmikroskops identisch (vgl. Kap. 3.2.3D, Seite 46). Wegen der langreichweitigen Kraftwechselwirkungen, dem Betrieb an Luft und einigen Resonanzen liegt das Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskops eine Größenordnung unter dem der Tunnelmikroskope.

4 Messungen

Die vorliegenden Untersuchungen von verschiedenen Dünnschichtsystemen wurden mit den in Kapitel 3 beschriebenen Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopen durchgeführt. Zur Kalibrierung der Mikroskope wurden zunächst Messungen an speziellen Proben bekannter Topographie vorgenommen (Kap. 4.2, Seite 71). An homo- und heteroepitaktischen GaN-Schichten sind umfangreiche Meßreihen durchgeführt worden, die mit SIMS-Messungen ergänzt werden konnten (Kap. 4.5, Seite 93). Zusammen mit den Ergebnissen anderer Meßmethoden konnten aus den Oberflächenabbildungen von dünnen Schichten der Materialsysteme ITO und VO₂ neue Erkenntnisse gewonnen werden (Kap. 4.4, Seite 84, Kap. 4.3, Seite 78). Im folgenden sollen zunächst die Besonderheiten von rastersondenmikroskopischen Meßdaten und die methodenspezifischen Einflüsse, die zu Fehlinterpretationen führen können, aufgezeigt werden.

4.1 Rastersondenmessungen: Potential und Problematik

Rastersondenmikroskopische Untersuchungen sind in der modernen Oberflächen- und Dünnschichtphysik unentbehrlich. Sie gewähren als einzige Methode direkten Einblick in atomare Strukturen der obersten Atomlagen eines Materials.

In Abbildung 4.1 werden die lateralen und vertikalen Auflösungsvermögen verschiedener Mikroskopiemethoden verglichen, die im Realraum Probenausdehnungen unterhalb der Lichtwellenlänge abbilden können. Mit den etablierten Methoden der Elektronenmikroskopie (REM, TEM) werden schon seit den 30er Jahren Strukturen in Mikrometer- und später Nanometerskalen aufgelöst. In den 50er Jahren konnte das Feldionenmikroskop (FIM) erstmals einzelne Atome in einem Festkörperverbund sichtbar machen [Mül 51]. Allerdings unterlagen Probenform und -art großen Einschränkungen. Es konnten nur metallische Spitzen untersucht werden, die als Pol eines Feldemissionsprozesses verwandt wurden. Aufgrund teilchenoptischer Probleme

me können mit den Elektronenmikroskopen keine Oberflächenstrukturen in der Größenordnung von Ångström aufgelöst werden.

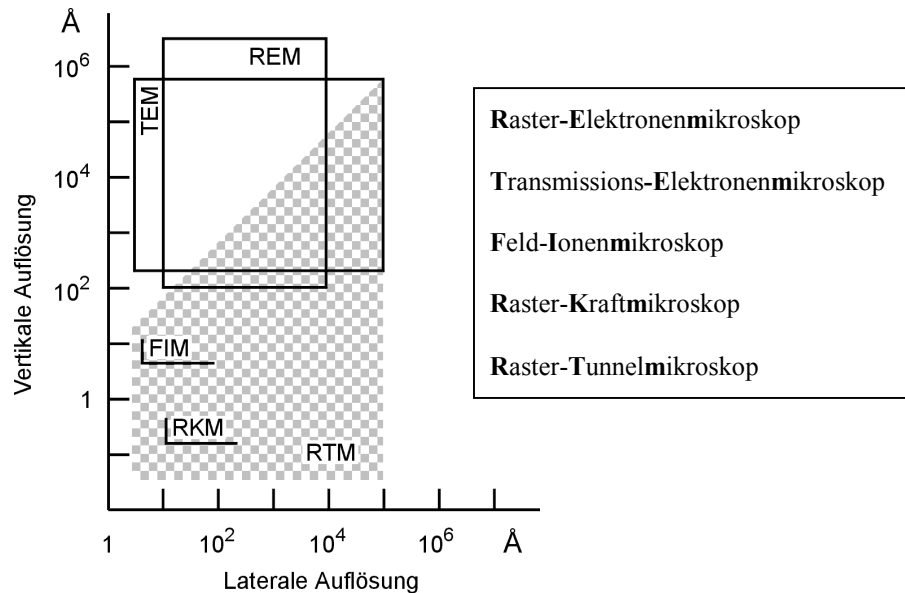


Abb. 4.1: Auflösungen verschiedener Rastersondenmikroskope
(Modifiziert aus [Bin 82d])

In der Rastersondenmikroskopie besteht jeder Meßpunkt aus den drei Ortskoordinaten (x,y,z). Das ist in der Oberflächenanalyse von großem Vorteil, weil die digitalisierte Topographie mit Computern virtuell aus verschiedenen Blickwinkeln analysierbar wird. Bei den Abbildungen von Licht- oder Elektronenmikroskopen ist das nicht möglich, weil die Kontraste aus Intensitätsunterschieden von Streuvorgängen in die Beobachtungsrichtung erzeugt werden.

Wie Abbildung 4.1 zeigt, heben sich die Rastersondenmikroskope vor allem durch ihr hohes laterales Auflösungsvermögen hervor. Durch Erhöhung der Rasterfrequenzen ist es zudem möglich, auch zeitlich veränderliche Oberflächenmodifikationen in "Echtzeit" zu observieren. Ein weiterer Vorteil dieser Mikroskopiemethode besteht in der gleichzeitigen Messung mehrerer Oberflächeneigenschaften. Z. B. können mit dem Rastertunnelmikroskop Topographie und elektronische Zustandsdichte in atomarer Auflösung gleichzeitig analysiert werden.

Die Rastersondenmikroskopie besitzt folgende Nachteile. Wenige lokal aufgenommene Oberflächenabbildungen sind streng gesehen nicht repräsentativ für die gesamte Probe. Wegen der piezokeramischen Hysterese-Effekte und der thermischen

Driften in der Positionierung der Sonde können die interatomaren Abstände periodischer Strukturen exakter durch Streumethoden vermessen werden.

A. Einflüsse der Meßsonde

Die maximal erreichbare Auflösung hängt stark von den Spitzenradien und Öffnungswinkeln der verwendeten Meßsonden ab. In Abbildung 3.13, Seite 59 sind eine typische Kontaktspitze und ein Hebelarm für ein Rasterkraftmikroskop zu erkennen. Die verwendeten Spitzen besitzen laut Hersteller eine konische Struktur mit 35° Öffnungswinkel und einen Spitzenradius von ca. 50 nm. Die benutzten Tunnelspitzen hingegen besitzen mitunter einen sehr großen Öffnungswinkel (vgl. Abb. 4.2). Im Gegensatz zu den Kraftsensoren können die Tunnelspitzen am Institut selbst hergestellt werden. Zunächst wird der Platin- oder Wolframdraht mit einem Seitenschneider zur Hälfte schräg eingeschnitten. Ohne den Zangengriff zu lösen, kann der obere Teil des Drahtes durch Ansetzen von großer Zugkraft abgerissen werden. Es entsteht eine bis zu einigen 10 μm breite Spitze. Darauf befinden sich allerdings Mikrospitzen, die sehr kleine Radien (wenige \AA) besitzen. Diese Mikrospitzen sind mehr als 100 nm voneinander entfernt [Wal 86]. Es existieren auch andere Methoden der Spitzenherstellung. Diese Verfahren beginnen zunächst mit einer elektrochemischen Ätzung in niedrig konzentrierter Kalilauge bei einigen Volt Wechselspannung [Bry 87]. Danach besteht die Möglichkeit, z. B. durch einen achsenparallelen, fokussierten Ionenbeschuss Material abzutragen und das Aspektverhältnis der Spitze weiter zu vergrößern. Das Zentrum ist dabei durch eine mikrometergroße Blende geschützt [Gri 93].

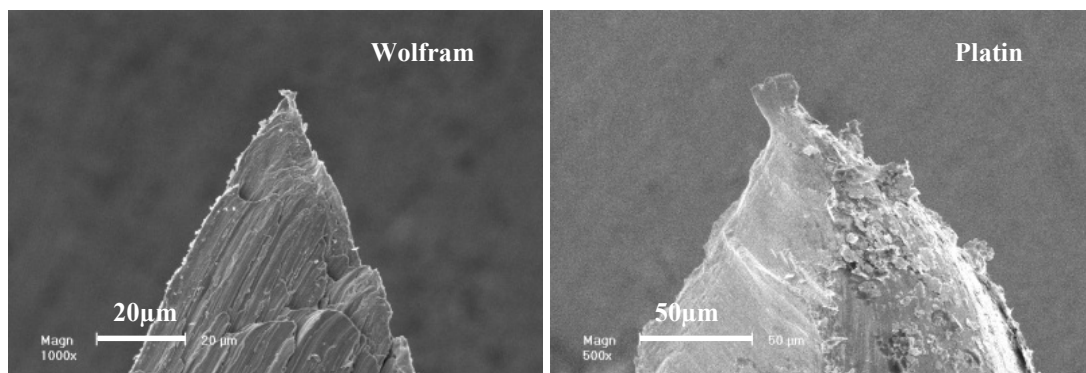


Abb. 4.2: REM-Aufnahmen typischer Tunnelspitzengeometrien vor der Verwendung

Die Spitze ist immer mit einer Adsorbatschicht belegt. Im Vakuum kann die Spitze durch einen Spannungspuls (ca. 30 V) "geschärft" werden. Die Feldentladung reinigt die Spitzenoberfläche von der Adsorbatschicht [Wal 86].

Bei der Interpretation von Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopbildern müssen bestimmte meßmethodenspezifische Besonderheiten berücksichtigt werden. Wenn die Meßspitzen eine größere Ausdehnung besitzen als die Korrugation der Oberfläche, kann das resultierende Abbild prinzipiell eine Faltung von Spitzen- und Probengeometrie wiedergeben. In Abbildung 4.3 ist dieser Fall exemplarisch dargestellt. An steilen Kanten wird die Form bzw. der Spitzenradius der Meßsonde abgebildet. Dieser Effekt hat gleichermaßen den Vorteil, daß an Nadelstrukturen die explizite Kontur der Sonde bestimmt werden kann. Vertiefungen in der Oberfläche müssen zunächst eine gewisse Breite besitzen, die von der vertikalen Auflösung abhängt, um generell nachweisbar zu sein. Erfüllt z. B. eine konusförmige Struktur diese Bedingung, bildet die Messung den Öffnungswinkel der Meßspitze statt den des Konus ab, wenn die Oberflächenstruktur eine steilere Öffnung besitzt.

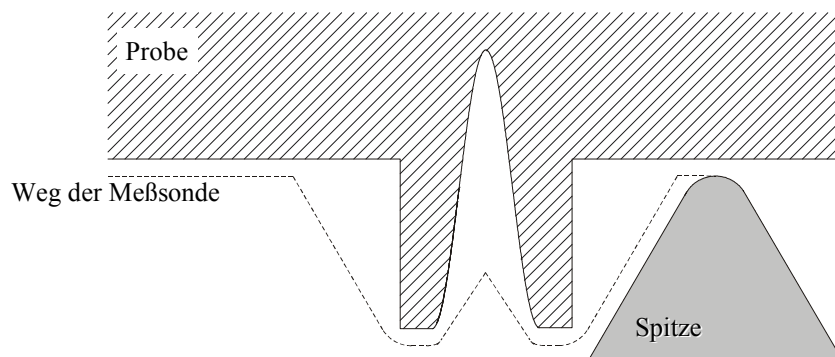


Abb. 4.3: *Faltung von Sonden- und Probengeometrie*

Die Meßspitzen von Rasterkraft- (vgl. Abb. 3.13, Seite 59) und Rastertunnelmikroskop (vgl. Abb. 4.2, vorherige Seite) besitzen teilweise Krümmungsradien, die größer als 100 nm sind. Im Falle der Tunnelspitzen sind sie nicht reproduzierbar herstellbar. Die Tunnelspitzen können mehrere Mikrospitzen aufweisen, die den gleichen Abstand zu Probe besitzen und damit alle zum Tunnelstrom beitragen. In den Meßbildern des Rastertunnelmikroskops bewirkt dieser Effekt die mehrfache Wiederholung derselben Struktur. Verunreinigungen der Oberfläche können zu ähnlichen Artefakten führen. Kleinste Schmutzpartikel werden von der Meßspitze mitgezogen

und an einer anderen Stelle ein weiteres Mal abgebildet. In den Meßbildern sind Verunreinigungen an der Schlierenbildungen in Rasterrichtung zu erkennen. Adsorbatschichten machen eine Auflösung sehr kleiner Strukturen ($< 1 \text{ nm}$) generell schwierig.

B. Einflüsse der piezokeramischen Rasteraktuatoren

Die Meßspitze wird bei den verwendeten Rastersondenmikroskopen durch piezokeramische Antriebe mit annähernd konstantem Ausdehnungskoeffizienten (nm / V) bewegt. Allerdings unterliegt die Piezokeramik Hysterese-Effekten. Wird die Spannung am Aktuator um 10 V erhöht und anschließend um den gleichen Betrag erniedrigt, dann befindet sich die Meßsonde nicht wieder am Ausgangsort. Werden auf dem Hin- und Rückweg des Raster-Mäanders Meßdaten aufgenommen, ergibt sich in der Bilddarstellung durch diesen Effekt ein kleiner Versatz zwischen den benachbarten Rasterzeilen. Die in dieser Arbeit verwendeten Bilddaten sind deshalb nur auf dem Hinweg eines Mäanders gemessen worden. Wegen intrinsischer Nichtlinearitäten der Piezokeramik kann der Quotient von Ausdehnung und Spannung bis zu 10% um seinem nominellen Wert schwanken [Che 92]. Hohe Feldstärken zwischen den Elektroden der Piezokeramik führen ebenfalls zu einem nichtlinearen Weg-zu-Spannungsverhalten. Bei der für den Aktuator zulässigen maximalen Spannung können bis zu 100% Abweichung auftreten [Pic 99]. Die maximale Spannung der im Eigenbau-Rastertunnelmikroskop verwendeten Aktuatoren beträgt 500 V . Ihre Curietemperatur ist mit 320° C angegeben. Wird diese Temperatur z. B. beim Ausheizen der Apparatur überstiegen, kann es zur Depolarisation kommen. Das hätte eine permanente Änderung des Ausdehnungskoeffizienten zur Folge.

Wird die Meßsonde von einem Röhren-Aktuator über die Probe gerastert, dann verschiebt sich die Spitze genau genommen nicht exakt parallel zur Oberfläche, sondern wird auf einem Kreisbogen geführt. Das mit der (x,y) -Verschiebung einhergehende Neigen (vertikaler Anteil) des Röhren-Aktuators wird auch als Übersprechen bezeichnet [The 00]. Dieser Effekt hängt stark von den geometrischen Ausdehnungen und der Gesamtlänge (inkl. Meßspitze) der Piezokeramik ab. Fast alle hier erwähnten Einflüsse der Rasteraktuatoren auf die metrologische Bildinterpretation können durch Kalibrierung ausgeglichen und für kleine Rasterbereiche ($< 2 \times 2 \mu\text{m}^2$) vernachlässigt werden. Die Software SCAN bietet die Möglichkeit auch nicht isotrope Ausdehnungsabweichungen (Kissenverzerrungen) zu korrigieren.

4.1.2 RTM-Messungen

Im Ortsraum ist die Rastertunnelmikroskopie die bislang höchstauflösendste Mikroskopiemethode. Ausdehnungsänderungen bis zu 10^{-12} m können nachgewiesen werden. Allerdings können wegen des auf elektrischen Wechselwirkungen beruhenden Meßprinzips keine Isolatoroberflächen abgebildet werden. Das Rastertunnelmikroskop ist aber in der Lage, die elektronischen Eigenschaften, wie sie in UPS- (Ultraviolet Photo Electron Spectroscopy) oder XPS-Untersuchungen (X-Ray Photo Electron Spectroscopy) gemessen werden, zu spektroskopieren und die Informationen den atomaren Verhältnissen der Oberfläche zuzuordnen. Es ist ebenso möglich Oberflächen-Phononen spektroskopisch aufzulösen [Mor 84]. Ein Rastertunnelmikroskop kann verschiedene Oberflächen auch an Luft atomar auflösen [San 86]. Die Funktionsweise dieses Prozesses ist noch nicht richtig verstanden [Mor 83] [Han 85]. Man geht davon aus, daß feine Mikrospitzen den Adsorbatfilm durchstoßen und so die notwendige Tunneldistanz von 1 nm herstellen [Mam 86]. Mit dieser Rastertunneltechnik können auch biologische System zerstörungsfrei "in vivo" untersucht werden [Guc 95]. Mit einem speziellen Aufbau (Bipotentiostatisches Schaltungsprinzip) werden auch elektrochemische Wachstumsprozesse in elektrochemikalischen Flüssigkeiten "in situ" observierbar [Sie 95].

Ein Rastertunnelmikroskop kann zur Topographiemessung eingesetzt oder im Spektroskopiemodus betrieben werden :

- Das Abbild Oberfläche oder genauer die Äquipotentialflächen gleicher Tunnelwahrscheinlichkeit erhält man aus der Änderung des Tunnelstroms, wenn die Spitze über die Probe gerastert wird ("constant height mode") [Bry 86]. Das funktioniert aber nur solange die Oberflächenkorrugation nicht mehr als wenige Atomlagen beträgt. Für größere Rasterbereiche ($> 10 \times 10 \text{ nm}^2$) und starke Höhenvariationen der Probe wird die Meßspitze derart über die Probe gerastert, daß der Tunnelstrom immer einen konstant Wert behält ("constant current mode") [Bin 82c]. Das Stellsignal des Regelkreises wird als Negativ der Oberfläche interpretiert. Durch den Regelkreis nimmt die Meßgeschwindigkeit etwas ab, gleichzeitig werden aber die Meßdaten geglättet, so daß Störungen herausgefiltert werden.
- Z. B. durch ein Lock-In-Verfahren können entweder der Tunnelabstand oder der Tunnelstrom an jedem Rasterpunkt variiert werden. Die Variation dieser Parameter muß so schnell erfolgen, daß sie oberhalb der Grenzfrequenz des Regelkreises

liegt. Die Messung von dI/dU oder dI/dz lassen Aussagen über die Oberflächenzustandsdichte oder die lokale Austrittsarbeit zu (vgl. Kap. 2.3, Seite 16). Der Spektroskopiemodus kann aber auch nach einer Topographiemessung benutzt werden. Die vorwählbaren Spektroskopieorte werden dann im Rahmen der Positioniergenauigkeit einzeln angesteuert. Die aufwendige Lock-In-Technik ist in diesem Fall durch eine einfache Spannungsrampe ersetzbar.

Bei tunnelmikroskopischen Untersuchungen an Halbleitern gelten besondere Verhältnisse im Tunnelkontakt. Im Vergleich zur Metalloberfläche reicht wegen fehlender freier Ladungsträger das durch die Tunnelspitze erzeugte elektrische Feld viel tiefer in die Halbleiteroberfläche hinein. Der Verlauf des spitzeninduzierten Potentials endet deshalb nicht an der Oberfläche. Für kleine Tunnelabstände oder geringe Dotierung kann der Potentialabfall vollständig im Halbleitermaterial liegen (ideale Schottky Barriere). Das effektive Tunnelpotential für Elektronen in Oberflächenzustände liegt dann viel niedriger als eU . Die Einflüsse auf die Energieniveaus an der Oberfläche (spitzeninduzierte Bandverbiegung) können abgeschätzt werden [Bin 86c]. Gerade für dotierte Halbleiter kann dieser Effekt ortsabhängig variieren und die daraus resultierenden Tunnelstromänderungen Oberflächentopographien vortäuschen [Tek 89]. Für die in den vorliegenden Untersuchungen verwendeten hohen Tunnelspannungen kann dieser Effekt vernachlässigt werden [Dom 98].

Die geringe Ladungsträgerkonzentration führt zu einem weiteren Effekt. Die Orte von geladenen Fehlstellen oder die verschiedenen Potentialverhältnisse an den Gitterplätzen in einer Halbleiterheterostruktur können die Tunnelwahrscheinlichkeit drastisch ändern. Durch verschiedene Tunnelspannungen komplementärer Polarität ist es Feenstra et al. gelungen, die unterschiedlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten der Gallium- und Arsen-Gitterplätze in GaAs auszunutzen und selektiv sichtbar zu machen [Fee 87b].

Bei Rastertunnelmikroskopuntersuchungen an Halbleitern sollten die Tunnelströme wenige 100 pA keinesfalls überschreiten, denn hohe Stromdichten führen zu einer Beschädigung und Modifikation der Oberfläche.

4.1.3 RKM-Messungen

Ein Rasterkraftmikroskop kann ohne apparative Veränderungen nur durch Anwendung eines bestimmten Meßmodus neben der Topographie auch selektiv die ver-

schiedene Kräfte an einer Oberfläche messen. Die meisten der auftretenden Kräfte besitzen unterschiedliche Wechselwirkungsreichweiten oder können durch die Wahl spezieller Sensormaterialien selektiv detektiert werden. Z. B. das Bitmuster einer beschriebenen PC-Speicherplatte kann durch die Verwendung einer mit ferromagnetischem Material bedampften Meßspitze sichtbar gemacht werden (MFM = **M**agnetic **F**orce **M**icroscope). Eine Selektion der auftretenden Kräfte kann durch ihre Abstandsabhängigkeit erreicht werden. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen (einige Ångström) wie die Austauschwechselwirkungen bei kovalenten Bindungen, die ionische Abstoßung der Elektronenwolken, der Casimir Effekt [Rau 98] oder die metallische Adhäsion [Fer 85] können allein durch Vergrößerung des Spitzen-Proben-Abstandes vernachlässigt werden (Anm.: Auch in der Rasterkraftmikroskopie ist ein Nicht-Kontakt-Meßmodus möglich, s. u.). Relevant sind dann nur noch die verbleibenden langreichweitigen van der Waals und Kapillarkräfte, sowie Kräfte elektrostatischer und magnetischer Natur. In vielen Anwendungen beruht die Rasterkraftmikroskopie auf dem mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe. Dabei kommt es generell zu einer oberflächenmodifizierenden Wechselwirkung. Wegen der langreichweitigen Wechselwirkungskräfte besitzt das Rasterkraftmikroskop eine schlechtere Auflösung als das Rastertunnelmikroskop.

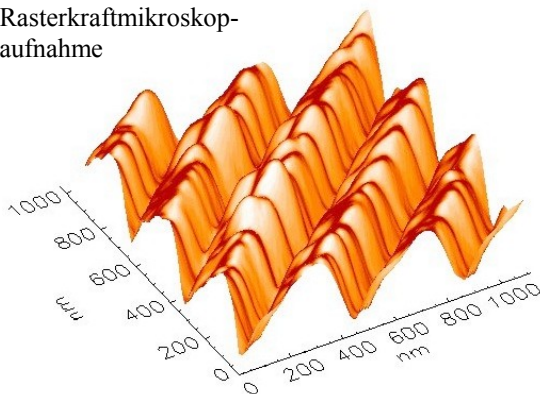
Im folgenden werden die verschiedenen Meßmodi, in denen ein Rasterkraftmikroskop betrieben werden kann vorgestellt.

- Das Rastern mit konstanter Auflagekraft ist ein einfach realisierbarer und gut interpretierbarer Meßmodus ("constant force mode"). Die Meßspitze wird in mechanischen Kontakt mit der Probe gebracht und über die Oberfläche hinwegbewegt. Ein Regelkreis hält die Auflagekraft während der Messung konstant. Das Ausgangssignal der Regelung wird digitalisiert und als Topographiesignal in einem PC weiterverarbeitet. Wird die Lichtzeigermethode als Auslenkungssensor verwendet (vgl. Abb. 3.1, Seite 24), können in diesem Modus gleichzeitig auch Reibungsmessungen auf der Probenoberfläche durchgeführt werden. Auf Proben kleiner Korrugation kann durch Kurzschluß der Regelung die Hebelarmauslenkung direkt als Topographiesignal verwendet werden ("constant height mode"). Der Nachteil dieses Verfahrens sind die im mechanischen Kontakt oberflächenzerstörenden Kraftwechselwirkungen.
- Eine Zerstörung der Probe wird vermieden, wenn die Meßspitze kontaktlos über die Oberfläche gerastert wird ("non contact mode"). Der Hebelarm wird mit dem

Rasterstellelement in seiner Eigenfrequenz (50 – 100 kHz) angeregt und in einem Abstand von 3 bis 29 nm über die Probe geführt. Die repulsiven als auch attraktiven Kräfte des Probenmaterials wirken je nach Abstand unterschiedlich stark auf die Meßspitze ein. Dabei verändern sich Schwingungsamplitude und der Phasenwinkel zwischen Anregungs- und Eigenfrequenz des Hebelarms. Mit "Lock in"-Technik und einem Regelkreis kann jeder dieser Parameter zu einer topografischen Information ausgewertet werden. Die langreichweitigen elektrostatischen, magnetischen und van der Waals Kräfte liegen im Bereich zwischen 10^{-12} N bis 10^{-14} N (repulsiv) und bis 10^{-11} N (attraktiv) [Bai 92]. Wegen des großen Proben-Spitzen-Abstandes können lateral höchstens einige Nanometer aufgelöst werden. Das Abbildungsraster besteht aus Linien mit gleichem Kräftegradient ("non contact mode"). Wegen der Langreichweitigkeit der Wechselwirkungen können mit dieser Methode auch Aussagen über geometrisch unerreichbare Vertiefungen oder unter der Oberfläche gelegenen Orten getroffen werden.

- Der "Tapping"-Modus ist eine Verbesserung des kontaktlosen Meßverfahrens. Die Meßspitze wird mit größerer Amplitude in Eigenschwingung versetzt und sehr nahe an die Probe herangebracht (ca. 0.5 – 2 nm). Bei Luftmessungen durchdringt die Meßspitze dabei die Adsorbatschicht der Oberfläche (5 – 10 nm) und berührt mit kleiner Kraft das Probenmaterial. Ist die vertikale Kraftkomponente des in den Adsorbatfilm "schlagenden" Hebelarms kleiner als die Kapillarkräfte ($\approx 10^{-8}$ N) wird die Oberfläche des Films abgebildet. Das Mikroskopieren von viskosen Flüssigkeiten oder Klebstoffen ist dann möglich. Die auftretenden Reibungs- und Normalenkräfte sind vernachlässigbar oder sehr klein. Der "Tapping"-Modus ist ein zerstörungsfreies Meßverfahren und für Vakuumumgebungen prädestiniert.

Rasterkraftmikroskop-
aufnahme



Rastertunnelmikroskop-
aufnahme

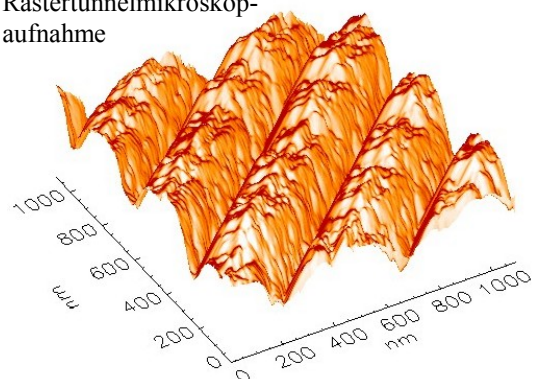


Abb. 4.4: Vergleich der Mikroskopiemethoden an der gleichen Oberfläche

Die beiden in den vorliegenden Untersuchungen verwendeten Rastertunnelmikroskope und das Rasterkraftmikroskop wurden ausschließlich im geregeltem Modus einer konstanten Wechselwirkung betrieben ("constant current", "constant force contact mode"). In Abbildung 4.4 werden die beiden Mikroskopiemethoden an einer metallischen Kalibrierungsstruktur (Gitterkonstante 288 nm) verglichen. Die feinen Sub-Strukturen der mit Wolfram bedampften Oberfläche werden von dem Rasterkraftmikroskop nicht aufgelöst. Die hohe vertikale Auflösung des im Rastertunnelmikroskopaufnahme begründet sich im wesentlichen in der exponentiellen Abhängigkeit der Wechselwirkung.

4.2 Kalibrierung

Die Positioniereinheit des neu konstruierten Rastertunnelmikroskops mußte kalibriert werden. Die beiden anderen Mikroskope (Rasterkraftmikroskop, "easyScan"-Rastertunnelmikroskop) wurden kalibriert übernommen. Auf Seite 66 sind die Probleme, die ein unkalibrierter piezokeramischer Positioniermechanismus mit sich bringt, vorgestellt. Wenn möglich, sollten die Kalibrierproben die gleichen Größenausdehnungen besitzen wie die unbekanntes Oberflächen, die es zu untersuchen gilt. Zur lateralen Kalibrierung standen periodische Strukturen in der Größe von 288 nm zur Verfügung. Die vertikale Aktuatorausdehnung wurde mit Hilfe zweier optischer Interferenzmethoden der Elektrodenspannung zugeordnet und an atomaren Goldstufen überprüft.

4.2.1 Laterale Kalibrierung

Die Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen wurden mit quadratischen Rasterbereichen von bis zu 1 μm Kantenlänge, bei sehr flachen Proben (ITO) bis zu 3 μm , durchgeführt. Bei größeren Rasterbereichen wird die Oberflächenkorrugation zu stark. Wegen der großen Öffnungswinkel der Tunnelspitzen und der damit einhergehenden schlechten Auflösung macht die Verwendung eines Rastertunnelmikroskops in diesen Bereichen keinen Sinn. Hierzu wurde das Rasterkraftmikroskop eingesetzt. Der Ausdehnungskoeffizient der Piezokeramik kann für die beiden Achsenrichtungen x , y unterschiedlich sein. In den verwendeten Rasterbereichen ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar. Deshalb konnte eine einzige Elektrodenspannung-

Ausdehnungs-Zuordnung sowohl für die x- als auch die y-Kalibrierung verwendet werden.

Als Kalibrierstruktur stand ein Strichgitter mit einem Gitterabstand von 288 nm $\pm 1.5\%$ zur Verfügung (vgl. Abb. 4.5). Zur Herstellung wurde eine Halbleiterprobe holographisch belichtet, angeätzt und anschließend mit Wolfram beschichtet [Mox 99]. Die Oberfläche kann mit einem Rastertunnelmikroskop untersucht werden.

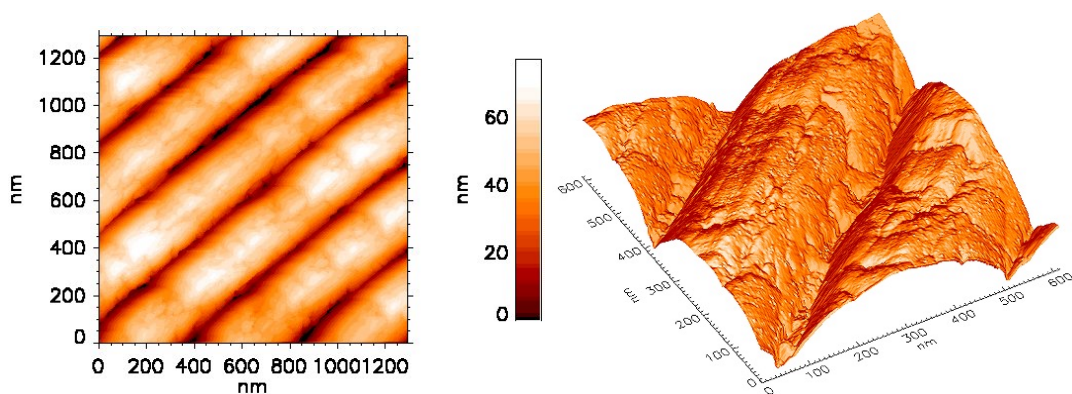


Abb. 4.5: RTM: Kalibriergitter (Abstand 288 nm) in 2D- und 3D-Darstellung

Die Kalibrierung wird zunächst mit einem beliebigen, linearen Proportionalitätsfaktor angesetzt. Anschließend kann die Oberfläche in verschiedenen Bildgrößen gemessen werden. Die Einstellung des Rasterbereichs in SCAN variierten in den vorliegenden Messungen zwischen 0.2 % und 15.5 %. Die Prozentangabe bezieht sich auf den maximalen Rasterbereich und ist selbst linear. Die eigentliche Kalibrierung findet erst in der graphischen Darstellung statt. Mit der Kalibrierfunktion werden die lateralen Achsen der Abbildung gestreckt.

Über die abgebildeten Kalibrierstrukturen kann jedem Meßbild ein Maßstab zugeordnet und damit der maximale Rasterbereich bestimmt werden. In SCAN können nur quadratische Rasterbereiche eingestellt werden. Trägt man die maximale Rasterweite (=Seitenlänge des Mikroskopbildes) gegen den Rasterbereich in [%] auf, dann ist die resultierende Regression die gesuchte Zuordnung von Spannung zu Ausdehnung (vgl. Abb. 4.6). Das Polynom 2. Grades kann im Programmcode von SCAN implementiert werden.

Aus der Regression ergibt sich ein maximaler Fehler der lateralen Größenangaben von $\pm 1.5\%$ sowie ein maximaler Rasterbereich von $19,012 \times 19,012 \mu\text{m}^2$. Der

minimale Rasterbereich wird durch die Software bestimmt und beträgt etwa $12 \times 12 \text{ nm}^2$. Bei 300×300 Bildpunkten ergibt das eine maximale laterale Auflösung von 0.04 nm . Dieser theoretische Wert wurde durch die experimentellen Parameter (Spitzenradius, Probenverunreinigungen, Störungen) allerdings nicht erreicht. Die reale Auflösung hängt wegen des Wechselwirkungsmechanismus auch von der Probe ab.

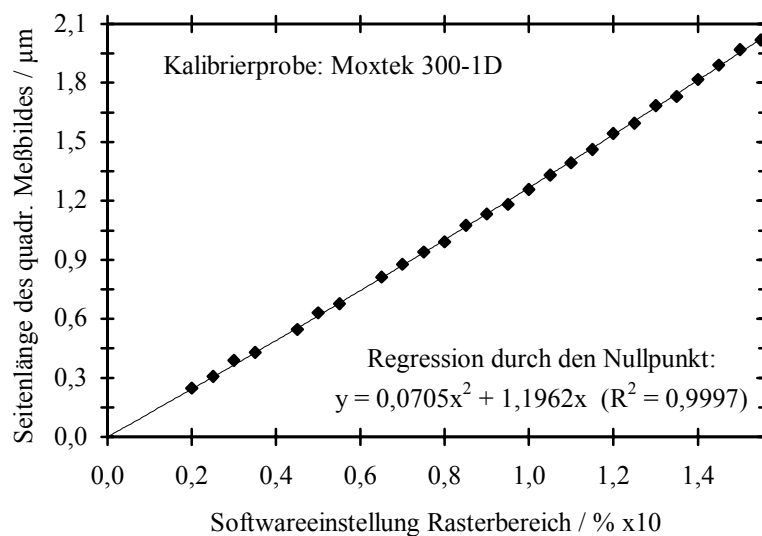


Abb. 4.6: Ausgleichspolynom 2. Grades zur Kalibrierung der lateralen Aktuatorausdehnung

4.2.2 Vertikale Kalibrierung

Für die vertikale Kalibrierung standen zwei interferometrische Methoden zur Verfügung. Ein Michelson-Interferometer konnte mit wenigen Umbauten den gesamten Mikroskop-Meßkopf (vgl. Abb. 3.6, Seite 37) inklusive Flansch aufnehmen und zur Bestimmung von Ausdehnungen von einigen 100 nm benutzt werden. Neben den piezokeramischen Aktuatoren konnte auf diese Weise auch der Mechanismus zur Grobannäherung, eine motorangetriebene Hubstange (vgl. Abb. 3.5, Seite 33), kalibriert werden. Das äußere piezokeramische Röhrchen wurde in die Kalibrierungsmessungen nicht einbezogen. Die für den Meßbetrieb notwendige Eigenschaft ist die maximale Ausdehnungsfähigkeit des äußeren Röhrchenaktuators, der thermische Driften ausgleicht, und einen Teil der Grobannäherung darstellt.

Eine weitere Möglichkeit zur vertikalen Ausdehnungsbestimmung besteht in der Nutzung des Rasterkraftmikroskops. Mit dem als Abstandssensor dienenden inte-

grierten Fabry-Perot-Interferometer können durch einen speziellen Aufsatz auch externe Längenänderungen gemessen werden.

Das Material beider Röhrenaktuatoren besitzt eine transversale piezoelektrische Ladungskonstante von $d_{31} = 140 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$. Mit der Beziehung $\Delta L = \text{Piezolänge} \cdot d_{31} \cdot \text{Elektrodenspannung} / \text{Wandstärke}$ lassen sich die nominellen Ausdehnungen der Aktuatoren bestimmen [Pic 99]. Die Ausdehnungskoeffizienten betragen 7.0 nm/V für das innere Röhren und 8.4 nm/V für den äußeren Aktuator.

A. Michelson-Interferometer

Im klassischen Aufbau des Michelson-Interferometers wird ein paralleler Laserstrahl ($\varnothing \approx 1 \text{ mm}$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$) [1. Achse] durch einen Strahlteiler in zwei orthogonale Achsen zerlegt [2., 3. Achse] und auf Spiegel gelenkt. Das in die Einfallsrichtung reflektierte Licht beider Spiegel gelangt über den Strahlteiler in eine Vergrößerungslinse [4. Achse], die das Interferenzbild der Teilstrahlen aus der 2. und 3. Achse auf einem Schirm sichtbar macht. Wird einer der Spiegel parallel zu seiner Strahlachse verschoben, wechselt auch das Interferenzbild. Der Lichtstrahl der 2. Achse wird für die Kalibrieranwendung mit einem weiteren Spiegel aus der Horizontalen in eine vertikale Achse umgelenkt. Ein goldbedampftes Kunststoffplättchen, das wahlweise auf das innere oder äußere piezokeramische Röhren gelegt werden kann, reflektiert den Laserstrahl. Berücksichtigt man den aus der Umlenkung hervorgerufenen zusätzlichen Phasensprung von $\lambda/2$, dann erhält man für den Wechsel von Maximum über Minimum zu Maximum (0. Grades) eine Längenänderung der 2. Lichtachse von $\lambda/4$.

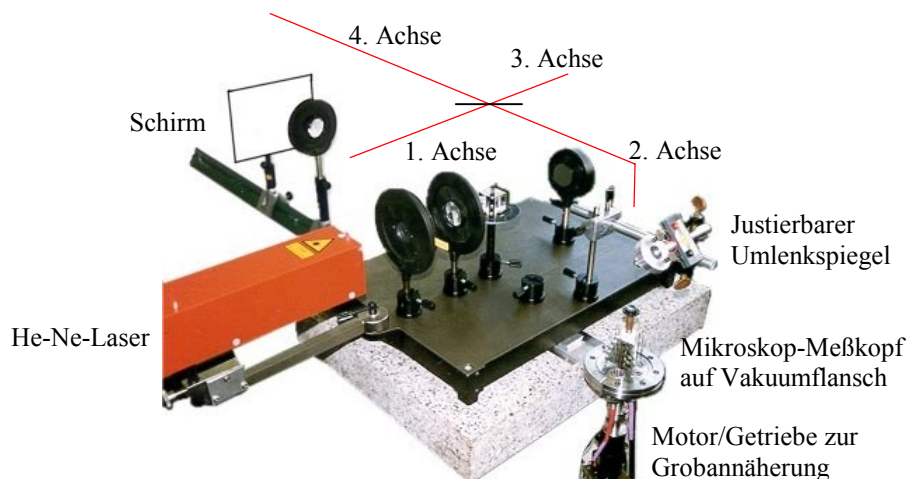


Abb. 4.7: Aufbau des Michelson-Interferometers mit Rastertunnelmikroskop-Meßkopf

In mehreren Meßreihen wurden die Längen beider Aktuatoren durch Elektrodenspannungen zwischen 30 V und 140 V geändert. Zu jedem Maximum-Minimum-Maximum-Wechsel ($= \lambda/4$) in diesem Bereich wurde die Spannungsdifferenz bestimmt. Aus dem arithmetischen Mittel der Spannungsdifferenzen ist der Ausdehnungskoeffizient für den inneren Aktuator auf 6.35 nm / V berechnet worden. Die mittlere quadratische Abweichung beträgt $\pm 0.89 \text{ nm / V}$ ($= 14\%$).

In der Grobannäherungsphase wird der Rasteraktuator durch einen Motor mit Untersetzungsgetriebe (5752:1) an die Probe herangefahren (vgl. Seite 48). Die Anzeige am Bedienpult ist den Umdrehungen des Motors proportional. Zur Kalibrierung der Annäherung wurde die Differenz der Zählerstände zwischen je 10 Maximum-Minimum-Maximum-Wechseln bestimmt. Die Änderung des Zählerstands von 1.0 entspricht einer Annäherung der Hubstange um $(0.49 \pm 0.1) \mu\text{m}$.

B. Fabry-Perot-Interferometer

In Abbildung 3.14, Seite 60 ist das Schaltbild des Rasterkraftmikroskops skizziert. Das Ende einer Glasfaser und die Rückseite des Hebelarms bilden ein Fabry-Perot-Interferometer. Wird die Meßspitze durch die Oberflächenstruktur näher an die Glasfaser gedrückt und der Abstand d zwischen Meßspitze und Glasfaser verkleinert, ändert sich das Interferenzbild am anderen Glasfaserende des Richtkopplers. Eine Änderung von d um $\lambda/2$ führt zu einem Maximum-Minimum-Maximum-Wechsel, wenn der Regelkreis des Rasterkraftmikroskop unterbrochen ist. Mit einer speziellen Konstruktion kann das Rasterkraftmikroskop auf das Rastertunnelmikroskop montiert werden, so daß etwa die Stelle der Probenoberfläche von dem oberen Ende des Rasteraktuator des Rastertunnelmikroskops eingenommen wird (vgl. Abb. 6 im Anhang Seite 120). Mit der Grobannäherung des Kraftmikroskops wird die Spitze aufgesetzt. Eine Längenänderung des inneren Aktuatorröhrchens führt zu Helligkeitswechseln an der Photodiode des Rasterkraftmikroskops. Das damit alternierende z -Signal wird zusammen mit der Spannungsrampe zur Änderung der Aktuatorlänge von einem Speicheroszilloskops aufgezeichnet.

Zu verschiedenen Spannungsrampen zwischen 50 V und 150 V wurden die Maximum-Minimum-Maximum-Wechsel bestimmt. Aus der Wellenlänge der Halbleiterlaserdiode von $\lambda = (780 \pm 0.5) \text{ nm}$ konnte der Ausdehnungskoeffizient des inneren Rasteraktuator zu 7.80 nm / V quantifiziert werden. Die Interferenzmuster waren u.a. wegen der schwachen Laserleistung nicht immer symmetrisch (Störungen). Zu-

sammen mit den Ableseungenauigkeiten von Periodenlänge und Spannungsdifferenz kann der Größtfehler des Ausdehnungskoeffizienten zu $\pm 1.23 \text{ nm / V}$ ($\approx 16\%$) angegeben werden.

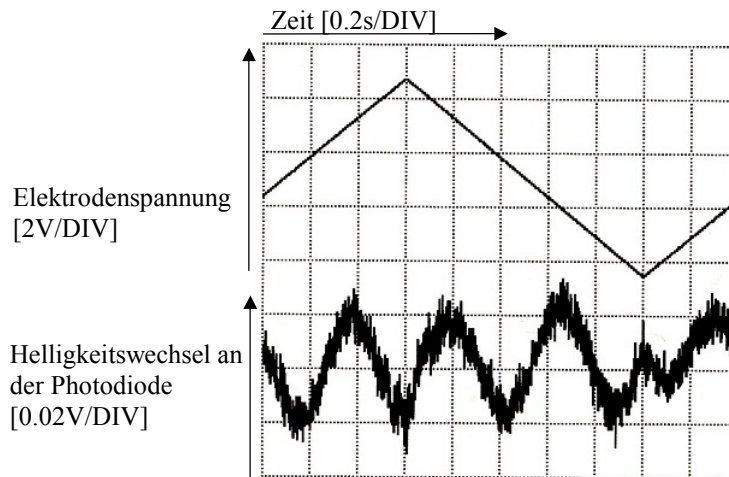


Abb. 4.8: *Interferenzbild bei Abstandsvariation durch Änderung der Elektrodenspannung am Rasteraktuator*

Aus den beiden Kalibrierungs-Methoden ergibt sich eine Aktuatorausdehnung von 7.07 nm / V , die sehr nahe an den aus den Datenblattangaben berechneten Wert von 7.0 nm / V heranreicht. Die Genauigkeit dieser Angabe reicht aus, um einzelne atomare Stufen auf Gold (vgl. Abb. 4.9, Seite 77) oder GaN (vgl. Kap. 4.5, Seite 109) von doppelten unterscheiden zu können. Die maximale Ausdehnungsbereich des Rasteraktuator erstreckt sich damit bis $20 \text{ V} \cdot 14.7 \cdot 7.07 \text{ nm / V} = 2.08 \text{ }\mu\text{m}$. Das maximale vertikale Auflösungsvermögen im Hochvoltbetrieb folgt dann aus der ADC Auflösung von 2^{15} zu 0.64 \AA . Die reale Grenze der Auflösung hängt jedoch stark von den Probeneigenschaften und der Spitzenform ab. Zur Überprüfung wurden Messungen an einer Kalibrierungsprobe (Goldfilm auf Metall) der Firma Nanosurf durchgeführt. Gold besitzt die Eigenschaft atomare Stufen auszubilden, wenn es in einer H_2 -Flamme getempert wurde [Bin 84a]. Die Messungen an einer älteren Probe (9 Monate Luftlagerung) waren durch Vibrationen und Oberflächenverunreinigungen beschränkt. Dennoch konnten atomare Stufen auf der Goldschicht abgebildet werden.

Die Grenze der vertikalen Auflösung (0.64 \AA) im Hochvoltbetrieb ($\pm 150 \text{ V}$ Elektrodenspannung) konnte durch Messungen an goldbedampftem Glimmer (Mica) gezeigt werden. Glimmer ist ein sehr hitzebeständiges, transparentes Mineralgestein. Die verschiedenen Derivate werden nach ihren Abbaugebieten benannt. Der "Mus-

covite"-Glimmer ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$) ist die in der Rastersondenmikroskopie am häufigsten eingesetzte Art. Das in Schichten angeordnete Material spaltet entlang der schwachen K-O-Ionenbindungen und bildet so stückweise atomar glatte Oberflächen aus und ist damit als Probenträgermaterial besonders geeignet [Hur 71].

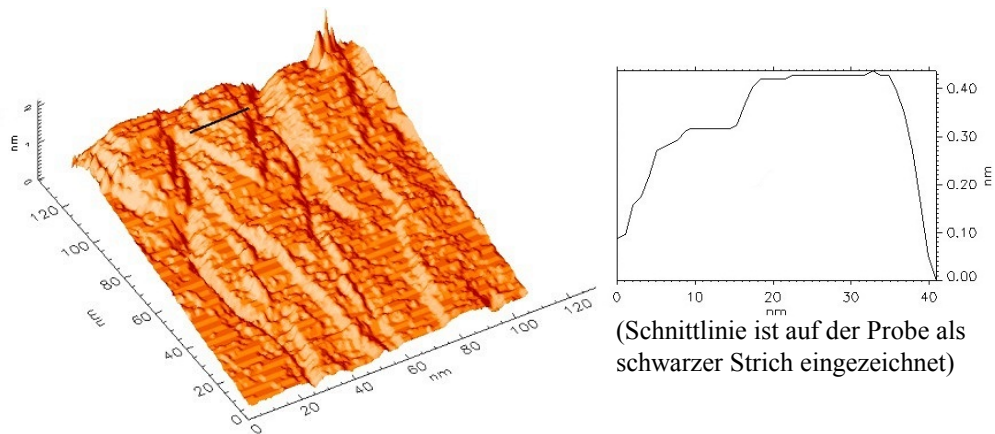


Abb. 4.9: RTM: Atomare Stufen einer Goldoberfläche an Luft ($U_P = -0.05\text{V}$, $I = 1\text{nA}$)

Der Glimmer wurde zunächst gespalten und mit einer dünnen Goldschicht ($<100\text{ nm}$) bedampft und anschließend in einer H_2 -Flamme getempert. In Abbildung 4.10 sind atomar glatte Flächen zu erkennen. Die Oberfläche ist zur (x,y) -Rasterebene leicht verkippt, so daß auf diesen Flächen die vertikale Auflösungsgrenze des Mikroskops sichtbar wird.

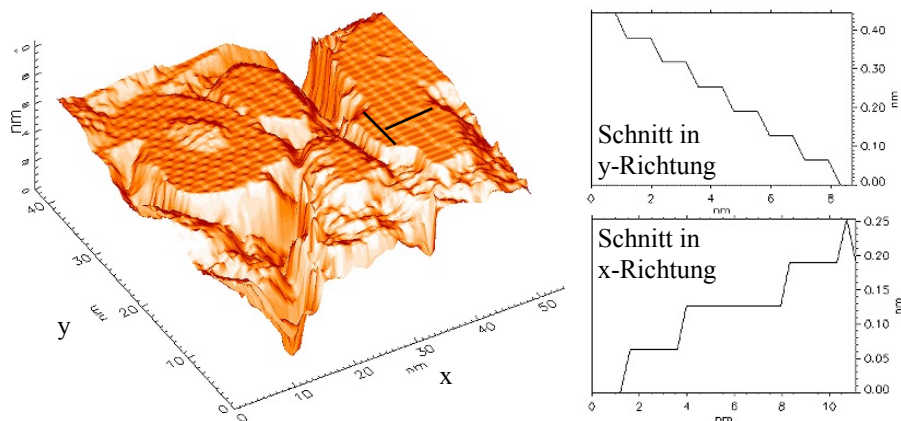


Abb. 4.10: RTM: Goldbedampfte Spaltoberfläche von Glimmer (getempert). Die sichtbaren Stufen der Schnittbilder, bilden die ADC-Schrittweite von 0.64 \AA ab

4.3 VO₂

Die oxidischen Verbindungen der Übergangsmetalle besitzen aufgrund ihrer nicht vollbesetzten 3d-Schalen besondere physikalische Eigenschaften. Vanadiumdioxid zeigt einen temperaturabhängigen Halbleiter-Metall-Übergang bei etwa 68°C. Der mit dem Halbleiter-Metall-Übergang einhergehende Wechsel von optischen und elektrischen Eigenschaften macht das Übergangsmetalloxid für spezielle technische Anwendungen interessant. So kann das Material z. B. als Stellglied in der Regelung von thermischen Störungen in optischen Systemen sowie in der elektronischen Temperatursensorik eingesetzt werden.

4.3.1 Eigenschaften und Herstellung

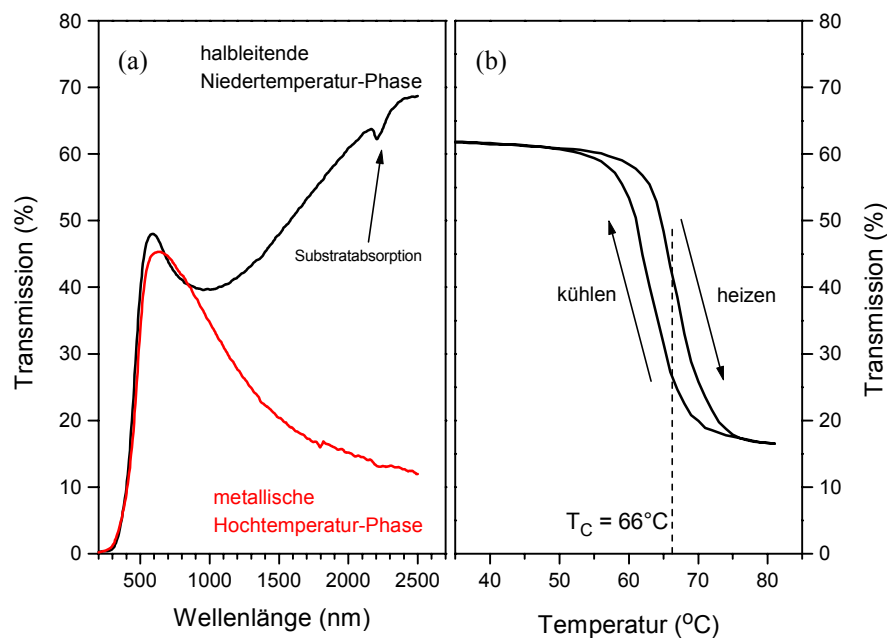


Abb. 4.11: (a) Transmissionsspektrum einer VO₂-Schicht in der halbleitenden und in der metallischen Phase. (b) Darstellung der Schalthysterese bei der Übergangstemperatur $T_C = 66^\circ\text{C}$ für $\lambda = 2000\text{ nm}$ [Bur 99b]

Am I. Physikalischen Institut ist das Vanadiumdioxid (VO₂) seit mehreren Jahren Forschungsgegenstand. Ziel ist es, die temperaturabhängigen optischen Eigenschaften des transparenten Vanadiumdioxid für die Anwendung als energiesparende Architekturglasbeschichtung zu verstehen und zu optimieren. Für den infraroten bis

sichtbaren Spektralbereich stellen VO₂-beschichtete Glasfenster ein temperaturabhängiges Filter dar (vgl. Abb. 4.11 a). Eine thermochrome VO₂-Fensterbeschichtung soll im Idealfall bei Außentemperaturen $> T_C = 20^\circ \text{C}$ die Sonnenstrahlung vollständig reflektieren und so das Aufheizen des Innenraums durch das einfallende Licht verhindern. Die Energiemenge zur Bereitstellung der Raumkühlung könnte reduziert oder sogar eingespart werden. Zur Maximierung der Energieeinsparung wird ebenfalls ein Teil des roten sichtbaren Spektralbereichs reflektiert, das der Schicht eine leichte Brauntönung verleiht. Bei Unterschreitung der Halbleiter-Metall-Übergangstemperatur T_C verliert das Vanadiumdioxid seine reflektierende Wirkung und die einfallende Infrarotstrahlung trägt zur Beheizung des Raumes bei (thermochromes Verhalten). Im Gegensatz zu den elektrochromen Schichten, deren Absorptionsverhalten sich durch Anlegen einer Spannung verändern läßt, werden bei der passiven VO₂-Fensterbeschichtung Herstellungs- bzw. Wartungskosten und Energie für die aktive elektronische Regelung eingespart.

Der Halbleiter-Metall-Übergang ist ein reversibler Phasenübergang erster Ordnung. Unter Normalbedingungen (Raumtemperatur) liegt der VO₂-Einkristall in der halbleitenden Phase vor. Bei 68°C ändert er seine atomare und elektronische Struktur und zeigt metallische Eigenschaften. Im Gegensatz zum Einkristall verläuft der reversible Phasenwechsel in der polykristallinen Beschichtung nicht sprunghaft sondern folgt einer Hysterese (vgl. Abb. 4.11 b, Seite 78). Als Sprungtemperatur wird die der Mitte des Phasenübergangsbereichs zugeordnete Temperatur definiert. Mit zunehmender Polykristallinität wird auch die Breite des Phasenübergangs größer und die kritische Temperatur für den Phasenübergang T_C nimmt ab. Die Stärke des Hystereseverhaltens hängt von Größe der Mikrokristallite ab. Wegen der besonderen energetischen Verhältnisse an der Krongrenzen wird hier die Ausbildung der Nieder-temperaturphase auch bei Temperaturen $< T_C$ gestört [Beg 78]. Innerhalb des Kornes liegt bei $T < T_C$ die halbleitende Phase vor. Der polykristalline Festkörper besteht somit zu einem Teil aus der metallischen Phase, die sich erst bei einer Temperaturdifferenz von einigen Grad vollständig in die halbleitende Struktur umwandelt.

Die atomare Struktur des Vanadiumdioxids läßt sich in der metallischen Phase als tetragonales Translations-Gitter (Rutil-Gitter) beschreiben. Jedes Vanadiumatom (Oxidationszahl +IV) wird von sechs Sauerstoffatomen in einer Oktaederform umgeben. Die Vanadiumatome sind entlang der orthogonalen Kristallachsen a, b, c positioniert. Es kommt zu einer Überlappung des Vanadium-3d-Bandes mit den

2p-Orbitalen des Sauerstoffs am Fermi-niveau. Zusammen mit einem halbgefüllten 3d-Band ist diese Anordnung für den metallischen Charakter dieser Phase verantwortlich. Bei Unterschreitung der kritischen Temperatur T_C verliert VO_2 das für Metalle typische hohe Reflexionsvermögen gegenüber Infrarotstrahlung und verhält sich elektrisch wie ein halbleitendes Material. Wegen der Gitterstrukturänderung sind die 3d-Bänder entartet, und das pd-Bindungsorbital ist über das Fermi-niveau verschoben. Es entsteht eine Bandlücke von 0.65 eV [Nie 00]. Mit Tunnel-Spektroskopiemessungen konnten freie Valenzen des Vanadiumatoms an der Oberfläche ("dangling bonds") bei einer Energie von 0.1 eV bestimmt werden [Osh 92]. Damit in Tunnelexperimenten ein meßbarer Strom fließt, muß die positive Tunnel-Spitzenspannung 0.2 eV überschreiten, weil das Valenzband von VO_2 um 0.2 eV unterhalb der Fermienergie liegt [Shi 90]. In der halbleitenden Phase befinden sich die Vanadiumatome nicht mehr im Zentrum des Sauerstoffoktaeders. Sie werden entlang der ehemaligen a- und c-Achse (Rutilstruktur) verschoben, so daß die c-Achse mit der a-Achse jetzt einen Winkel von 123° bildet. Die neue Einheitszelle kann als ein V_2O_{10} -Komplex in einer monoklinen Gitterstruktur interpretiert werden.

Wegen der für Übergangsmetalle typischen Multivalenz können die Vanadium-Oxidationsstufen zwischen II und V variieren. Die stabilen oxidischen Vanadiumverbindungen kommen in verschiedenen stöchiometrischen Kombinationen von VO bis V_6O_{13} vor [Bur 99b]. Die Abscheidung von reinem VO_2 gelingt beim Sputtern, wie es großtechnisch zur Beschichtung eingesetzt wird, nur in einem schmalen Prozeßfenster der Parameter Temperatur, Substratmaterial und Partialdrücke. Unter Verwendung eines hochreinen Vanadiumtargets und eines Argon-Sauerstoff-Gemischs als Sputtergas konnten in einem reaktiven Hochfrequenzsputterprozeß VO_2 -Schichten unter 100 nm auf Quarzglas-Scheibchen (Suprasil, $14 \times 30 \text{ mm}^2$) abgeschieden werden.

Die aktuellen Forschungsziele bestehen in der Absenkung der idealen Herstellungstemperatur von 500°C auf unter 300°C und einer Verkleinerung der Hysteresebreite bei einer Schalttemperatur im Bereich von $20 - 30^\circ\text{C}$. Man versucht mit hohen Dotierungen von Fluor und Wolfram, die elektronischen und strukturellen Eigenschaften zu beeinflussen. Der Einbau von Fremdatomen verändert die Lage der Sprungtemperatur und der spektralen Reflektionskante. Gleichzeitig vergrößert sich aber auch die Breite der Schalthysterese. Mit Hilfe von massiven Wolframeinsätzen im Sputtertarget und Beimischung von Trifluormethan zum Sputtergas können die

Dotiermaterialien im Herstellungsprozeß integriert und dosiert werden. Eine Verbesserung der Kristallinität bei Herstellungstemperaturen unter 300°C konnte durch die Verwendung einer TiO₂-Zwischenschicht auf dem Quarzsubstrat erreicht werden. TiO₂ besitzt eine geringe Gitterfehlpassung von etwa 1.5 % gegenüber VO₂ und unterstützt damit das Niedertemperaturwachstum [Chr 99].

Zur Charakterisierung der Schichten werden unter anderem Leitfähigkeitsmessungen eingesetzt. Die Güte der halbleitenden und metallischen Phase läßt sich damit temperaturabhängig quantitativ gut unterscheiden. Der spezifische Widerstand einer polykristallinen Vanadiumschicht wird aber nicht nur durch den Phasenzustand sondern auch durch die differierende Leitfähigkeit an den Korngrenzen verändert. Allein durch die Messungen der Leitfähigkeit kann daher die Qualität der Schicht nicht beurteilt werden. Auch XRD-Messungen (**X-Ray Diffraction**) können wegen der geringen Signalintensitäten aus den sehr dünnen Schichten keine präzisen Ergebnisse liefern. Die Kristallinität der Probe ist aber wegen der phasenbeeinflussenden Verhältnisse an den Korngrenzen ein wichtiger Optimierungsparameter. Untersuchungen mit dem Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskop erweisen sich hier als ideale Ergänzung. Mit diesen Oberflächenanalysemethoden können zwar nur bedingt Aussagen über die Volumenverhältnisse getroffen werden, aber durch SIMS-Messungen (**Secondary Ion Mass Spectrometry**) konnte gezeigt werden, daß die Kristallinität der Oberfläche mit den stöchiometrischen Verhältnissen des Vanadiumoxids im Volumen korreliert [Bur 99b]. Anhand der Oberflächenrauigkeiten (RMS-Roughness = mittlere quadratische Höhenabweichung, vgl. Kap. 3.2.4, Seite 56) konnte mit dem Rasterkraftmikroskop eine untere Grenztemperatur ermittelt werden (etwa 200° C) in der noch reine VO₂-Kristallite aufwachsen können [Fra 99]. Die Dotierungen mit Fluor oder Wolfram beschränkt das Wachstum von VO₂-Einkristallen. Daraus folgt, daß der makroskopische Festkörper hauptsächlich aus vielen kleineren Kristalliten aufgebaut ist. Dies drückt sich auch in einer geringen Oberflächenrauigkeit aus und kann mit dem Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskop quantitativ erfaßt werden.

4.3.2 Texturierungen

Im Laufe der Optimierungsuntersuchungen konnten wiederholt Texturierungen auf den Vanadiumoberflächen nachgewiesen werden. Andere Autoren konnten Vor-

zugsrichtungen im Wachstum von VO_2 anhand von TEM-Messungen (Transmissions Elektronen Mikroskop) feststellen [Roz 68]. In Abbildung 4.12 sind deutlich Texturierungen der Oberflächenstrukturen von rechts unten nach links oben zu erkennen. Aus dem Auftreten von Texturierungen konnten keine direkten Korrelationen zur Leitfähigkeit oder dem Schaltverhalten der Schichten gefunden werden. Alle derart strukturierten Proben besitzen, wie die nicht texturierten Proben mit identischen Herstellungsparametern, große Mikrokristallite. Dies wiederum führt zu einer guten Leitfähigkeit.

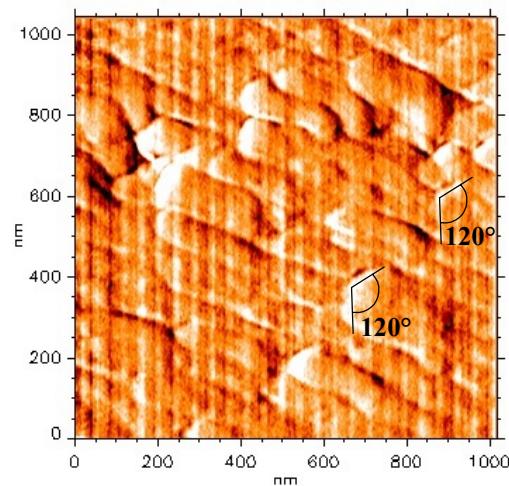


Abb. 4.12: RKM: Fluor-dotiertes, halbleitendes VO_2 auf TiO_2 (Probe #150), Sputtertemperatur 300°C , RMS-Roughness 2.16 nm (Beleuchtungsdarstellung, Kantenhöhen von wenigen Nanometern)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Rastertunnelmikroskop weiterführende Untersuchungen an den ausgerichteten Komplexen derselben Probe mit sehr viel höherer Auflösung durchgeführt. In Abbildung 4.13 ist ein für die Oberfläche typisches Meßbild dargestellt. Die Texturierung verläuft hier senkrecht durch den Bildausschnitt. Das VO_2 beginnt an winkligen Stegen (Einschlußwinkel $97^\circ - 123^\circ$) zu wachsen. Die Stege besitzen eine Höhe von bis zu 1.5 nm . Nach etwa $10\text{ nm} - 25\text{ nm}$ setzt sich nur der im Bild senkrecht angeordnete Steg durch. Der zweite, horizontale Arm wird in seinem Wachstum durch andere senkrecht verlaufende Stege behindert. Die vertikalen Arme besitzen eine Länge von $40\text{ nm} - 60\text{ nm}$ und vermitteln damit in größeren Rasterbereichen (vgl. Abb. 4.12) eine Texturierung. Die flacheren Stege besitzen in der Regel einen kleineren Öffnungswinkel bis zu ca. 100° .

Mit zunehmender Höhe verwachsen die Spitzen und der Winkel vergrößert sich zu ca. 120° . In den Rasterkraftmessungen in Abbildung 4.12 finden sich ebenfalls Einschlußwinkel in der Größenordnung von 120° . Der Winkel ist exemplarisch an zwei Komplexen eingezeichnet und stellt eine Pfeilspitze dar, die in Richtung der Texturierung zeigt.

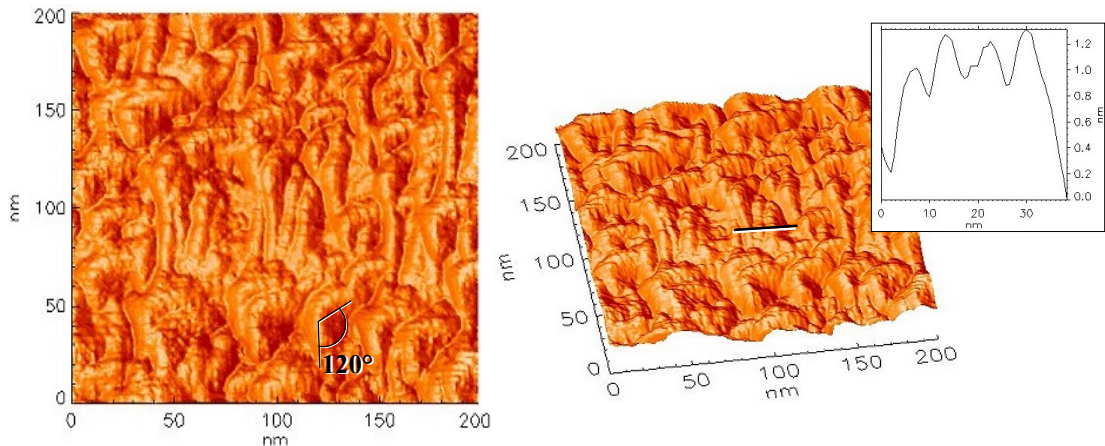


Abb. 4.13: RTM: Fluordotiertes, halbleitendes VO_2 auf TiO_2 (Probe #150), Sputtertemperatur 300°C , RMS-Roughness 0.96 nm (Beleuchtungsdarstellung, $U_S=1.5\text{V}$, $I=500\text{pA}$)

Die Herkunft der Strukturierungen ist unklar. Nach XRD-Messungen scheint die TiO_2 -Zwischenschicht nur amorphe Struktur zu besitzen, die somit keine Wachstumsrichtung vorgeben kann. Allerdings ist die Röntgenbeugung ein flächenmittelndes Verfahren, das kleine kristalline Bereiche nicht nachweisen kann. Strukturen in der beobachteten Größenordnung können auch durch Temperatur- und Konzentrationsgradienten entstehen. Betrachtet man die Texturierung mit dem hochauflösenden Rastertunnelmikroskop, so ist eine Entstehung der Strukturierung aufgrund von kristallographischen Vorgaben der Zwischenschicht sehr wahrscheinlich.

Rozgonyi und Hensler konnten durch REM-Messungen an VO_2 , das auf eine (001) TiO_2 -Zwischenschicht aufgewachsen worden war, ebenfalls Strukturierungen wie sie in Abbildung 4.12, Seite 82 dargestellt sind beobachten [Roz 68]. Auch in ihren Messungen lassen sich unter den verschiedenen Öffnungswinkeln meistens 120° Winkel feststellen (vgl. Abb. 4.14). Die Texturierung wurde in dieser Veröffentlichung nur auf Proben mit einer (001) TiO_2 -Zwischenschicht beobachtet. Am

I. Physikalischen Institut wurden allerdings auch Texturierungen gleicher Art auf VO_2 -Schichten mit SiO_2 -Zwischenschicht festgestellt [Fra 99].

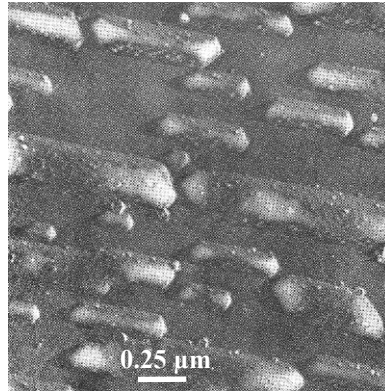


Abb. 4.14: (REM) VO_2 auf (001) TiO_2 [Roz 68]

Erst durch die Untersuchungen mit dem Rasterkraft- und dem Rastertunnelmikroskop konnten bei bestimmten VO_2 -Proben Texturierungen der Oberfläche sichtbar gemacht werden. Durch Texturierungen bleiben die Materialeigenschaften nach den bisherigen Erkenntnissen unverändert und sind deshalb z. B. in Hall-Messungen nicht nachweisbar. Der Entstehungsmechanismus der makroskopisch geordneten Strukturierungen ist unklar. Mit den hochauflösenden, rastertunnelmikroskopischen Messungen konnte zum ersten Mal die Nanostruktur der Texturierung abgebildet werden. Die daraus gewonnen Erkenntnisse in Nanometergrößenordnung können Kristallstrukturmodellen als Grundlage dienen.

4.4 ITO

In unterschiedlichen industriellen Anwendungen werden transparente leitende Schichten benötigt. Wie VO_2 besitzt das transparente Übergangsmetalloxid ITO (Indium Tin Oxides) metallischen Charakter, den es nur bei extrem hohen Temperaturen verliert. Deshalb wird es ebenfalls als Architekturglasbeschichtung zur passiven Infrarotabsorption eingesetzt. Wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit sind die ITO-Schichten auch als Elektrodenmaterial überall dort prädestiniert, wo die Kontaktierung zusätzlich transparent sein muß, so z. B. als Elektrodenmaterial auf Solarzellen oder in optoelektronischen Bauteilen wie Flüssigkristallanzeigen [Cho 83] [Oya 92].

4.4.1 Unbehandelte ITO-Oberflächen

Fast alle Dünnschicht-Herstellungverfahren können für ITO-Beschichtungen verwendet werden. Sie reichen von CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) über Aufdampfungsverfahren und Sol-Gel-Techniken bis hin zu gängigen Zerstäubungsverfahren [Vos 77] [Kim 99]. In Zusammenarbeit mit dem I. Physikalischen Institut werden die Beschichtungen bei der Fa. Balzers Process Systems in einem teilreaktiven DC-Magnetron-Sputterverfahren (DC = Direct Current) bei verschiedenen Substrattemperaturen und einem anschließenden Vakuum-Temperungsprozeß hergestellt. Die Eigenschaften der ITO-Schichten hängen stark von den Herstellungsbedingungen ab.

Die aktuellen Forschungen an unserem Institut konzentrieren sich auf die Verbesserung der Leitfähigkeit der Schichten [Klö 00]. Mit der fortschreitenden Miniaturisierung werden transparente Elektrodenmaterialien mit sehr geringem spezifischen Widerstand z. B. in der industriellen Fertigung von Flachbildschirmen erforderlich. ITO-Schichten besitzen etwas 1% der Leitfähigkeit von Silber. Bringt man eine sehr dünne Schicht Silber von etwa 10 nm zwischen zwei 50 nm dicke ITO-Schichten, dann bleibt das IMI-Dünnschichtsystem (ITO-Metall-ITO) transparent, aber die Leitfähigkeit wird gegenüber einer gleich dicken Schicht ohne Silbereinlagerung um bis zu 25% erhöht [Ben 98].

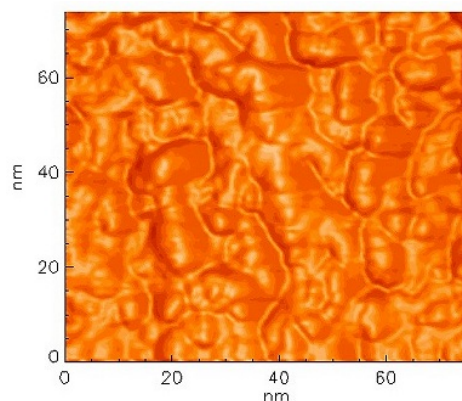


Abb. 4.15: RTM: Unbehandelte ITO-Oberfläche, max. 3 nm Höhenunterschied, RMS-Roughness 0.73 nm (Beleuchtungsdarstellung)

Die am Ladungstransport beteiligten Elektronen und Löcher werden an den Korngrenzen gestreut. Die Anzahl und Art der Grenzflächen beeinflussen damit die

Leitfähigkeit bzw. die physikalisch-optischen Eigenschaften. In den vorliegenden Untersuchungen konnten mit dem Rastertunnelmikroskop Topographie und Rauigkeiten der verwendeten ITO-Oberflächen bestimmt werden (Tunnelparameter: $U_p = -(0.05 \text{ V} - 0.4 \text{ V})$; $I = 0.1 \text{ nA} - 1 \text{ nA}$). In Abbildung 4.15, Seite 85 ist das typische Aussehen einer ITO-Oberfläche dargestellt. Die Strukturen sind mit maximal 3 nm Höhenunterschied auf 60 nm x 60 nm außerordentlich flach. Wegen des an Luft sehr stabilen Tunnelkontakts war es möglich, die ITO-Oberflächen auch in außerordentlich großen Rasterbereichen von bis zu 4 μm zu vermessen. Die Rauigkeiten (RMS) der in Abbildung 4.16, Seite 88 dargestellten Oberflächen betragen von links oben nach rechts unten: 2.2 nm, 1.5 nm, 1.1 nm, 1.1 nm, 2.2 nm. Gegenüber kleineren Meßbereichen (vgl. Abb 4.15., Seite 85 RMS-Roughness = 0.7 nm) ändert sich die Rauigkeit nur wenig. Damit stellen die ITO-Schichten ein flaches und leitfähiges Trägermaterial dar, das in der Rastertunnelmikroskopie sehr gut verwendbar ist.

Gegenwärtig besitzt neben wenigen kommerziellen Rasterkraftmikroskopen nur die Tunnelstrommikroskopie das Potential zur hochaufgelösten Abbildung der sehr kleinen ITO-Oberflächenstrukturen. Eine kontrastreiche topographische Abbildung dient damit gleichzeitig als Leistungsmerkmal für ein Rastersondenmikroskop [Hie 92]. In der Literatur finden sich außer Rastertunnelmikroskopbildern ergänzende Messungen aus TEM (Transmission Electron Microscopy)-Untersuchungen. Zusammen mit den topographischen Informationen können mit den TEM-Messungen Rückschlüsse über den Wachstumsprozeß und die herstellungsbedingten Leitfähigkeitsänderungen getroffen werden. Die Parameter Korngröße und Kristallinität dienen dabei als Indikatoren.

Kim et al. beobachteten bei Schichtdicken über 300 nm eine Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit. Mit Oberflächenabbildungen konnte dieser Effekt durch Texturierung der ITO-Körner erklärt werden [Kim 99]. In anderen Untersuchungen wurden ITO-Schichten mit verschiedenen Zinn-Konzentrationen durch ein Epitaxieverfahren hergestellt. Die Proben mit geringer RMS-Roughness ($< 6 \text{ nm}$) besaßen auch gleichzeitig den kleinsten Widerstand [Asi 96]. Kasiviswanathan et al. konnten mit dem Rastertunnelmikroskop anhand von I-V Messungen die Korngrenzen zwischen den kristallinen ITO-Körnern detektieren [Kas 97]. Sie kamen zu dem Schluß, daß zwischen den kristallinen Bereichen amorphe Phasen vorliegen müssten. Schon Rauf und Walls haben ein polymorphes Wachstum von ITO vorgeschlagen [Rau 91]. In High-Resolution-TEM-Messungen konnten sie amorphe Bereiche zwischen den

Mikrokristalliten nachweisen. Die Kristallite besaßen einen durchschnittlichen Durchmesser von 18 nm. Weil das TEM auch die kleineren Wachstumskeime auf dem Substrat abbildet liegt dieser Wert um 12 nm unter demjenigen aus Oberflächenmessungen mit dem Rastertunnelmikroskop [Rau 95]. Die Größe des Durchmessers wird aus einem flächengleichen Kreis berechnet. In fast allen Abbildungen liegen die ITO-Körner in ovaler Form vor. Aus XRD-Messungen (**X-Ray Diffraction**) ist bekannt, daß die ITO-Schicht ab einer Zinn-Konzentration von über 30 % nicht mehr ausschließlich in der kubischen "Bixbyte"-Struktur von reinem In_2O_3 , sondern teilweise als tetragonale Sn_2O -Phase vorliegt [Asi 96]. Ishida et al. konnten mit XPS-Spektren (**X-Ray Photo Electron Spectroscopy**) Mikrokristallite aus metallischem Indium innerhalb der ITO-Schichten nachweisen [Ish 93]

In den vorliegenden Topographieuntersuchungen konnten Besonderheiten der Korn- und Domänengrenzen mit dem Rastertunnelmikroskop gezeigt werden. Erstmals wurden mit einem Rastertunnelmikroskop derartige Strukturen in höchster Auflösung abgebildet und untersucht.

Schon Hiesgen et al. haben darauf hingewiesen, daß es sich bei der Abbildung einer ITO-Oberfläche mit dem Rastertunnelmikroskop um das Ergebnis einer Faltung aus den topografischen Strukturen von Tunnelspitze und der wahren ITO-Oberfläche handeln kann, weil die von ihnen verwendete Tunnelspitze ähnliche Oberflächenstrukturen wie die ITO-Schicht besaß [Hie 92]. In den vorliegenden Messungen kann dieser Effekt ausgeschlossen werden. Die Meßsonde war genügend spitz, um die kuppelförmigen ITO-Kristallite mit einem Zwischenraum von ca. 1 nm noch von einander getrennt auflösen zu können. In Abbildung 4.15 sind die einzelne Körner deutlich zu erkennen. Die größten Kristallite besitzen eine Ausdehnung von ca. 2 nm x 12 nm x 22 nm (H x B x L). Die Korngrenzen sind ebenfalls gut sichtbar und besitzen eine durchschnittliche Tiefe von 1 nm. Die amorphen können von den kristallinen Bereichen nicht unterschieden werden.

In größeren Rasterbereichen, wie in Abbildung 4.16, Seite 88, sind die ITO-Körner als kleine Punkte erkennbar. Fast alle Körner innerhalb einer Domäne sind ausgerichtet gewachsen. Der Zwischenraum zur nächsten Domäne besitzt eine Tiefe von etwa 3 nm. In den ersten vier Bildern in Abbildung 4.16, ist eine außerordentlich große Domäne zu erkennen, die sich über 3 μm waagrecht durch die Bildausschnitte zieht. Diese hohe Polykristallinität läßt auf einen optimierten Herstellungsprozeß

schließen, der sich durch Variation von Substrattemperatur und Sputter-Spannung ändern läßt [Lat 91] [Hig 93].

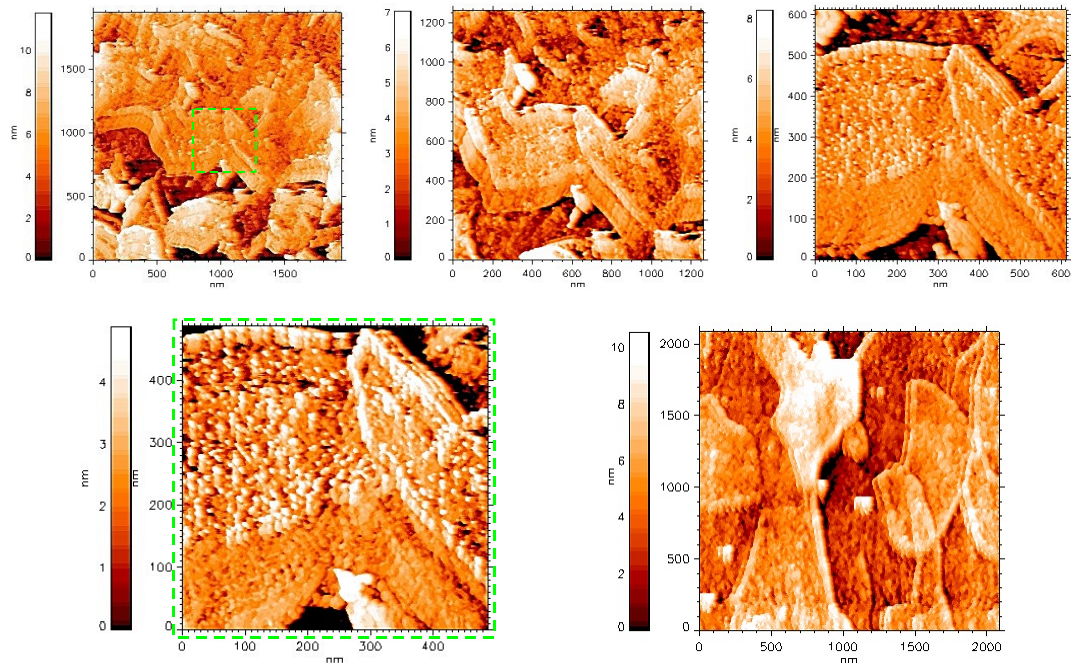


Abb. 4.16: RTM: Unbehandelte ITO-Oberfläche, Beispiele für Domänenstrukturen. (Die ersten 4 Bilder stellen eine Vergrößerungskette dar, letztes Bild nach Meßortwechsel, colorierte Grauwertdarstellungen)

Nach einem Spitzenwechsel wurden an einem anderen Ort derselben Probe mehrere Bilder in der Art von Abbildung 4.16 unten rechts gemessen. Anhand der deutlichen Grenzstrukturen erkennt man, daß die Domänen detektierbar bleiben, auch wenn dabei eine Domäne die andere überlappt.

Gleichzeitig können an dem Bild unten rechts Artefakte, die von der speziellen Tunnelspitzenstruktur herrühren, identifiziert werden. In Rasterrichtung (von links nach rechts) wird jede Kante, die zu einer höherliegenden Domänen führt, repliziert abgebildet. Die abfallende Kante am Ende der Domäne erscheint dagegen nur einfach. Die replizierten Domänengrenzen (Schattenkanten) liegen etwa 40 nm lateral und 1 nm vertikal auseinander. Es ist anzunehmen, daß eine "Doppelspitze" auf der Tunnelnadel die aufsteigenden Kanten zweimal abgebildet hat. Wenn die in Rasterichtung zweite Spitze etwa 1 nm tiefer und 40 nm entfernt von der ersten positioniert war, dann können die Artefakte erklärt werden. Auch die fehlende Schattenkante am Ende der Domäne bestätigt diesen Ansatz.

Trotz der Berücksichtigung der 1 nm Höhendifferenz, die aus der Doppelspitze resultiert, erkennt man am Schnittbild, daß jede Domänengrenze durch eine deutliche Stufe mit 1 - 2 nm Höhe gekennzeichnet ist. In den Grauwertbildern führt das zu einer hellen Umrandung der Domänen. Man kann nicht ausschließen, daß dieser Effekt aus der größeren Tunnelwahrscheinlichkeit an Domänengrenzen herrührt. In der Literatur finden sich hierzu bislang keine Untersuchungen.

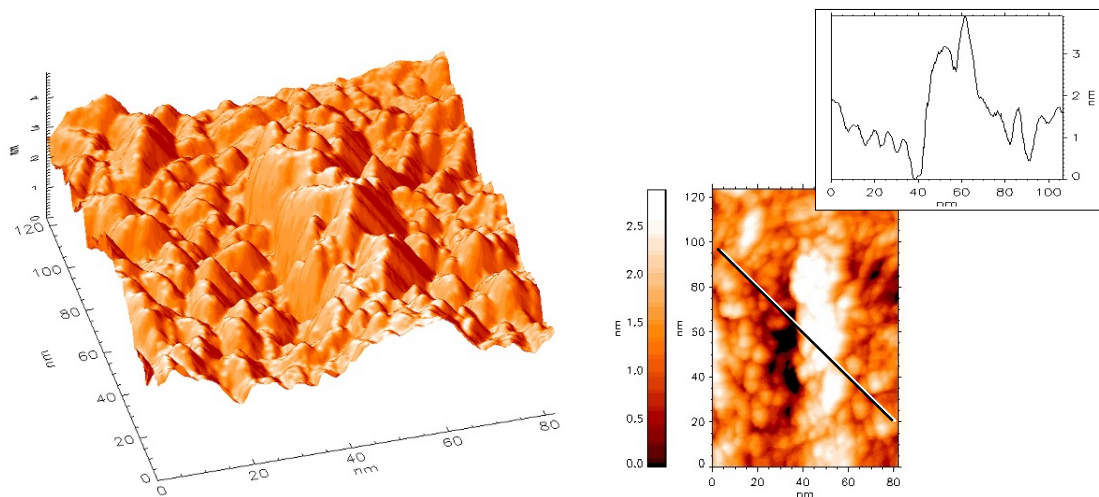


Abb. 4.17: RTM: Vergrößerung einer herausstehenden ITO-Struktur (links Beleuchtungs-, rechts Grauwertdarstellung mit Schnittlinie)

In vielen Oberflächenabbildungen fallen immer wieder Bereiche auf, die erhöhte Rauigkeiten aufweisen (vgl. speziell Abb. 4.16, unten links). Dort liegen einige Kristallite um ca. 1 nm höher als andere. Sie sind in der Grauwertdarstellung weiß abgebildet und heben sich hierdurch deutlich hervor. In Abbildung 4.17 ist eine Struktur dieser Art stark vergrößert dargestellt. Man erkennt, daß sich die Topographie dieser Struktur nicht von der umgebenden Oberfläche unterscheidet. Mit den vorliegenden Messungen kann keine Aussage über die Kristallinität dieses Bereichs getroffen werden. Aufgrund des glatten und steilen Anstiegs kann es sich aber um ein ITO-Korn mit einem Wachstum in Richtung der Flächennormalen handeln. Aus I-V-Messungen könnten hier weitere Erkenntnisse, wie z. B. ein erhöhter Zinngehalt, gewonnen werden.

Eine Domäne besteht aus vielen gleichmäßig ausgerichteten Mikrokristalliten, die von einer sichtbaren Domänengrenze umgeben sind (vgl. Abb 4.16). Das besondere an Abbildung 4.18 ist, daß auch innerhalb von Domänen Stufenstrukturen vorkommen können. Die Stufen werden sonst als Domänengrenze interpretiert. Die

gleichmäßige Ausrichtung der Körner bleibt hier aber über die Stufe hinweg erhalten.

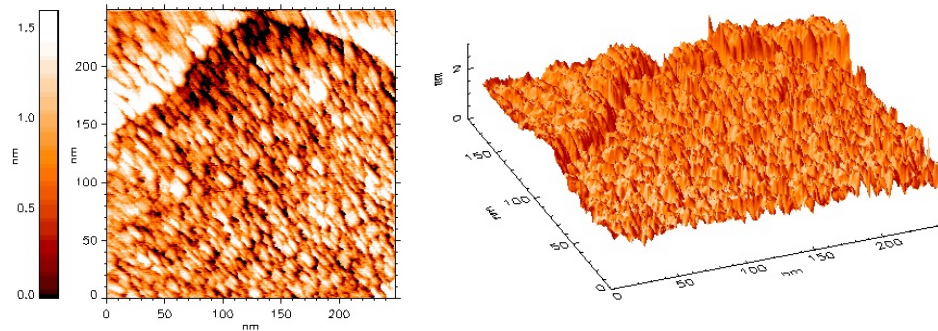


Abb. 4.18: RTM: Ausrichtung der ITO-Körner über Stufen (1.5 nm - 2 nm) hinweg. (links Grauwert-, rechts Beleuchtungsdarstellung)

4.4.2 CdS-"quantum dots" auf ITO

ITO beschichtete Gläser werden am I. Physikalisches Institut als transparente, leitfähige Probenträger für Untersuchungen an CdS-"quantum dots" eingesetzt. "Quantum dots" sind Halbleiterteilchen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern, bei denen sich mit dem Übergang zu kleineren Ausdehnungen auch ihre physikalischen und chemischen Festkörpereigenschaften zu molekularen Verhaltensweisen wandeln. Durch die sehr geringe Größe spaltet die entartete Bandstruktur der Halbleiterteilchen zu diskreten Energieniveaus auf. Mit der Teilchengröße kann die Breite der Bandlücke verändert werden (reziproke Abhängigkeit). Damit lassen sich z. B. unterschiedliche optische Absorptionskanten im sichtbaren Spektralbereich einstellen, was die "quantum dots" in unterschiedlichen Farben erscheinen läßt. Sie werden daher auch zur Herstellung von Absorptionsfiltern benutzt. Weiterhin können die Partikel durch breitbandige Lichteinstrahlung zur Emission einer bestimmten Wellenlänge angeregt werden, was sie als "Tracer"-Teilchen in der Biochemie interessant macht.

Die besonderen Quanteneffekte der Halbleiterteilchen werden auch zur Herstellung von nanometergroßen elektrischen Schaltelementen benutzt. Die Schwierigkeit besteht hier jedoch in der Kontaktierung der Halbleiterteilchen. Eine weitere Folge aus den kleinen Abmessungen der "quantum dots" ist, daß sich etwa gleich viele Teilchen an der Oberfläche wie im Volumen befinden. Mit definiert modifizierten

Oberflächen können die physikalischen und chemischen Eigenschaften verknüpft und benutzt werden. Z. B. können die "quantum dots" in speziellen Wirtselektroden eingelagert und als Photokatalysatoren mit hoher Photostromausbeute verwendet werden [Wel 93].

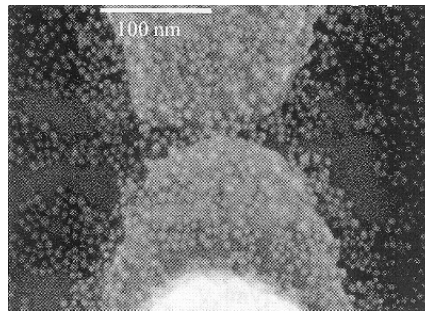


Abb. 4.19: (REM) CdSe-"Quantum dots" auf und zwischen zwei geätzten metallischen Elektroden auf Silizium zur Realisierung eines "Single Electron Transistor's" [Rot 99]

Fast alle "Quantum dots" sind Sulfide, Selenide, Telluride, Phosphide oder Oxide von Übergangsmetallen. Ihre Herstellung geschieht durch Fällungsreaktionen in metallionenhaltigen Lösungen mit Natriumpolyphosphat oder AOT (organisches, bipolares Lösungsmittel mit langen Kohlenstoffketten) als Stabilisator. Es entsteht eine stabile kolloidale Lösung. Die langen Phosphat- bzw. Kohlenstoffketten sorgen für elektrostatische und sterische Abstoßung. Über die Konzentration des Stabilisators kann gezielt eine Größenverteilung der Partikel eingestellt werden. Unverstanden bleibt, warum das kolloidale CdS in einem kubischen Zinkblendegitter wächst und nicht das hexagonale Wurtzitgitter von makrokristallinem CdS ausbildet.

Ziel der aktuellen Forschung ist es, monodisperse Proben mit gleicher Oberflächenbeschaffenheit zu synthetisieren. An "quantum dots", die in breiten Größenverteilungen vorliegen, verschlechtert sich auch die Nutzbarkeit der diskreten Quanteneigenschaften. Mit dem Rastertunnelmikroskop sollte Aussagen über die von den Herstellungsparametern abhängige Größenverteilung der Teilchen getroffen werden.

Für die Rastertunnelmikroskopuntersuchungen werden die in Pyridin gelösten "quantum dots" in einem Tropfen der Lösung auf ein ITO beschichtetes Glasplättchen gebracht. Bei einem maximalen Höhenunterschied von 3 nm auf 60 nm (vgl. Abb. 4.15, Seite 85) sollten die kugelförmigen Partikel mit einem ungefähren Durchmesser zwischen 5 und 10 nm Rastertunnelmikroskop nachgewiesen werden

können. Das Lösungsmittel verdunstet bei Raumtemperatur, und die Partikel häufen sich am Tropfenrand. Reste der Emulsion bleiben jedoch auf dem Glasplättchen zurück und sind bei schrägem Lichteinfall als matter Belag sichtbar. Diese sichtbaren Verunreinigungen konnten nach Benetzung mit reinem Pyridin nicht festgestellt werden. Die Verunreinigungen wirken sich sehr störend auf die Messungen aus und verhindern mitunter einen stabilen Tunnelkontakt. Die unbehandelte Oberfläche (vgl. Abb. 4.15) wirkt gegenüber den mit Emulsion benetzten Proben sehr "glatt". In Abbildung 4.20, in der die Meßbilder von Pyridin- und Partikel-Emulsion-benetzten ITO-Oberflächen dargestellt sind, ist dieser Effekt gut zu erkennen. Eine qualitative Aussage aufgrund unterschiedlicher Rauigkeiten kann wegen der wenigen Messungen nicht getroffen werden. Die RMS-Roughness innerhalb der abgebildeten unbehandelten sowie mit Pyridin und Emulsion benetzten Oberflächen betragen 0.66 nm, 0.27 nm und 0.86 nm.

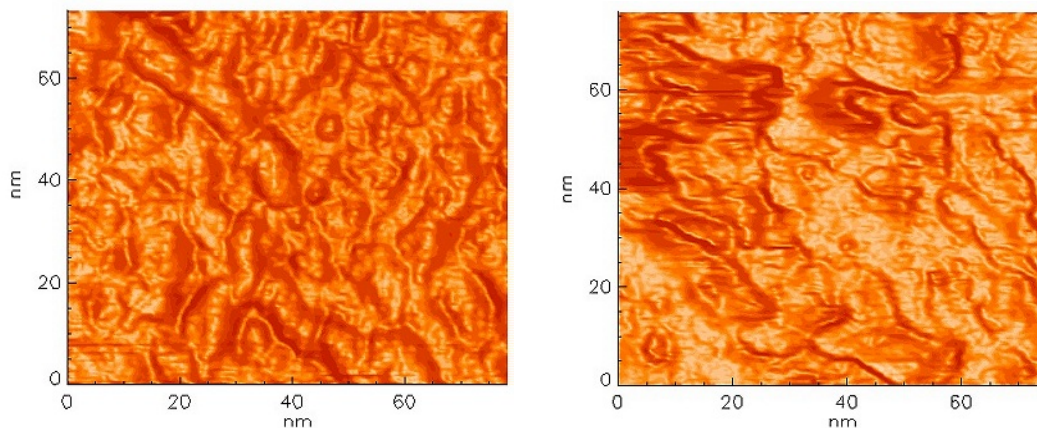


Abb. 4.20: RTM: ITO-Oberfläche, benetzt mit reinem Pyridin (links) und mit "quantum dots"-Emulsion an Luft (rechts)(Beleuchtungsdarstellung)

In keiner Meßreihe konnten Hinweise auf "quantum dots"-Strukturen gefunden werden. Die Tunnelspannung wurde in den Messungen bis 3.5 V erhöht, weil die Bandlücken in CdS-"quantum dots" aus eigener Herstellung bis zu 3.54 eV betragen können [Hof 00]. Der Grund könnte in dem fehlenden, elektrischen Kontakt der Halbleiterteilchen zur ITO-Oberfläche liegen. Auch die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop blieben erfolglos. Hier führt aber der mechanische Kontakt der Meßspitze zum Verschieben der Teilchen, womit diese nicht mehr detektierbar sind. Eine

Lösungsmöglichkeit wäre durch die Verwendung eines Lösungsmittels zu erwarten, das die Partikel elektrisch mit der Unterlage verbindet und/oder fixiert.

4.5 GaN

Seitdem eine p-Dotierung von Galliumnitrid (GaN) durch Zugabe von Magnesium möglich geworden ist [Ama 89], konkurrieren die Gruppe-III-Nitride mit den Arseniden als bevorzugtes Materialsystem in der Lichterzeugung durch Halbleiterdioden. Wegen der größeren Bandlückenenergien sind die leuchtstarken nitridischen Halbleitersysteme gerade für den Einsatz im blauen oder grünen Wellenlängenbereich prädestiniert. GaN besitzt eine direkte Bandlücke bei 3.4 eV ($T = 27^\circ \text{C}$). Mit den ternären Legierungen aus Al, In und GaN ist es möglich, diese Bandlücke in einem Bereich von 1.9 eV bis 6.1 eV kontinuierlich zu verändern. Mit dem Materialsystem GaN ist es nun auch möglich, aus Farbmischung mit dem blauen Spektralanteil weiße Leuchtdioden und Displays herzustellen. Wegen besserer Haltbarkeit und größerem Wirkungsgrad besitzen die weißen Leuchtdioden gute Chancen, die Glühlampe als Lichterzeuger zu verdrängen. Galliumnitrid ist außerdem als Materialsystem für Hochleistungs- und Hochtemperatur-Bauelemente geeignet. Dafür sind die hohe Schmelztemperatur von etwa 2500°C [Por 94] und eine hohe Durchbruchfeldstärke ($2 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ bei 23°C [Amb 94]) gute Voraussetzungen. Mit einer bis zu dreimal höheren Elektronendriftgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ bei 27°C [Gel 93]) gegenüber Si oder GaAs finden die Gruppe-III-Nitride gerade in der Hochfrequenztechnik, wie z. B. in Mobilfunktelefonen, Anwendung. Für die Unterhaltungsindustrie wird zur Zeit mit Hochdruck an der Produktreife einer blauen Halbleiter-Laserdiode gearbeitet [Nak 95]. Eine Laserdiode muß in kommerziellen Anwendungen eine Lebensdauer von mehr als 10000 Stunden im Dauerstrichbetrieb besitzen. Die Verwendung eines blauen Halbleiterlasers in CD-Laufwerken würde die Speicherdichten von CD-ROMs um das Vierfache erhöhen.

4.5.1 Epitaxie auf verschiedenen Substraten

Mit einer Lagenkomposition aus mehreren Halbleiterlegierungen konnte die Laserdiode bereits verwirklicht werden. Allerdings besitzen die heutigen Laserdioden hohe Versetzungsdichten von etwa $10^8 \text{ cm}^{-2} - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Daraus resultieren lei-

stungsmindernde Effekte, zu deren Überwindung höhere Ströme eingesetzt werden müssen. Die Folge sind starke Materialbeanspruchung und ein früher Funktionsausfall der Diode.

Die klassischen Heterohalbleitersysteme aus Gallium-, Indium- und Aluminium-Arsenid besitzen eine viel geringere Versetzungsdichte von unter 10^4 cm^{-2} . Der Rückstand von GaN liegt zum einen in den geringen Erfahrungen mit den neuen Techniken zur Herstellung des Materials und zu seiner Dotierung begründet, zum anderen und maßgeblich aber an dem Fehlen passender Substratmaterialien.

Am I. Physikalischen Institut wurde dafür eine spezielle LPCVD-Apparatur konstruiert (**L**ow **P**ressure **C**hemical **V**apor **D**eposition) [Top 99]. Die Anlage verwendet GaCl_3 als Ga-Vorstufe, das mit H_2 als Transportgas in den Reaktor gelangt. Die Stickstoffvorstufe NH_3 wird über einen N_2 -Gasstrom zum Substrat gebracht [Nic 74].

Der Prozeßablauf in der ebenfalls am Institut benutzten HVPE-Anlage (**H**ydride **V**apor **P**hase **E**pitaxy) ist mit dem in der LPCVD-Apparatur nahezu identisch. Einziger Unterschied: In der HVPE wird das Gallium durch Ätzen mit HCl aus der metallischen Phase bereitgestellt. Die Standardprozeßbedingungen im LPCVD-Prozeß betragen: Ofentemperatur: $980 \text{ }^\circ\text{C}$, Totaldruck: 1 mbar, Depositionszeit: 1 h, N_2 -Fluß: 200 sccm, NH_3 -Fluß: 100 sccm, GaCl_3 -Fluß: 3,33 sccm (+ 30 sccm N_2 als Trägergas).

Zur Herstellung von Bauelementstrukturen werden mit der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE, **M**etal **O**rganic **V**apor **P**hase **E**pitaxy) bessere Ergebnisse erreicht. Der Unterschied besteht in der Verwendung von gasförmigen, organischen Ausgangsmaterialien bei gleichzeitig niedrigeren Prozeßtemperaturen. Die Molekularstrahlepitaxie (MBE, **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) ist in der Forschung und Industrie ebenfalls verbreitet. Mit dieser Methode können kontrolliert monoatomare Lagen aufgewachsen werden.

Für die Herstellung von GaN-Schichten mit bester Qualität wäre ein Substrat mit gleicher Gitterstruktur optimal. Nur mit sehr großem technischen und finanziellem Aufwand lassen sich zur Zeit Substrate zur Homoepitaxie (=Substrat und Schicht sind aus gleichem Material) erzeugen. Dieser Umstand bremst die weitere Verbreitung der Gruppe-III-Nitride. Denn die heute in der Herstellung von Galliumnitridhalbleitern benutzten Substrate besitzen teilweise beträchtliche Gitterfehlpassun-

gen (vgl. Abb. 4.21). Aus den strukturellen Unterschieden resultieren Verspannungen, die eine beträchtliche Anzahl von Gitterfehlstellen erzeugen können.

Substrat	Gitterkonstante	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
Al ₂ O ₃	$a_0 = 4,759 \text{ \AA}$ $c_0 = 12,99 \text{ \AA}$	$7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
6H-SiC	$a_0 = 3,08 \text{ \AA}$ $c_0 = 15,12 \text{ \AA}$	$4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $4,68 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
α -GaN	$a_0 = 3,189 \text{ \AA}$ $c_0 = 5,185 \text{ \AA}$	$5,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $3,17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
α -AlN	$a_0 = 3,111 \text{ \AA}$ $c_0 = 4,980 \text{ \AA}$	$4,15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $5,27 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
ZnO	$a_0 = 3,25 \text{ \AA}$ $c_0 = 5,207 \text{ \AA}$	$2,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $4,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Si	$a_0 = 5,4 \text{ \AA}$	$3,59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Abb. 4.21: Tabellarischer Vergleich verschiedener Substratmaterialien zur GaN-Herstellung (modifiziert aus [Rös 00])

Zu Beginn des Wachstumsvorgangs einer GaN-Schicht bilden sich wegen der strukturellen Fehlanpassungen zunächst unerwünschte dreidimensionale Inseln aus (Volmer-Weber Wachstum [Vol 26]). Die hohe freie Energie in diesem Grenzflächenprozeß verhindert die gleichmäßige Bedeckung mit Galliumnitrid und damit eine homogene Schicht (Frank-Van der Merwe Wachstum [Mer 63]). Deshalb werden in den Prozeduren fast aller Herstellungsmethoden der Gasphasen- und Molekularstrahlepitaxie die Substrate zunächst mit einer geeigneten Nukleationsschicht (10 nm – 100 nm) überzogen. Das Wachsen auf einer Nukleationsschicht reduziert das Auftreten von Versetzungen deutlich und bewirkt eine gleichmäßige Bedeckung mit der folgenden Halbleiterlage.

In den MOVPE- oder MBE-Verfahren erzeugt man die Nukleationsschicht durch vorheriges Aufwachsen einer dünnen Schicht aus Gallium oder Aluminiumnitrid bei 600° C. In der Niederdruck-Gasphasenepitaxie (LPCVD) hingegen muß die Substrattemperatur aus Gründen der Wachstumskinetik mindestens 900° C betragen. Dennoch gibt es hier die Möglichkeit, durch eine vorherige Spülung des Substrats mit GaCl ähnliche Wachstumsverbesserungen zu erzielen [Nan 90]. Auch eine durch

Zerstäubungsverfahren aufgebrachte ZnO-Schicht kann als Nukleationsschicht dienen [Det 92].

Die Kenntnis der die Topographie der Schicht bestimmenden Parameter ist für die Herstellung und Funktion von Kompositionshalbleitern sehr wichtig. Im Rahmen der vorliegenden Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopuntersuchungen sind in mehr als 290 Meßbildern verschiedene GaN- und Substrat-Oberflächen dahingehend untersucht worden (vgl. Anhang, Abb. 10, Seite 122). Dabei konnten Änderungen von Schichtoberflächen nachgewiesen werden, die direkt aus der Variation von Substratmaterial und Herstellungsart resultieren. Weiterhin wurden besondere Stapelfehler auf den GaN-Oberflächen identifiziert.

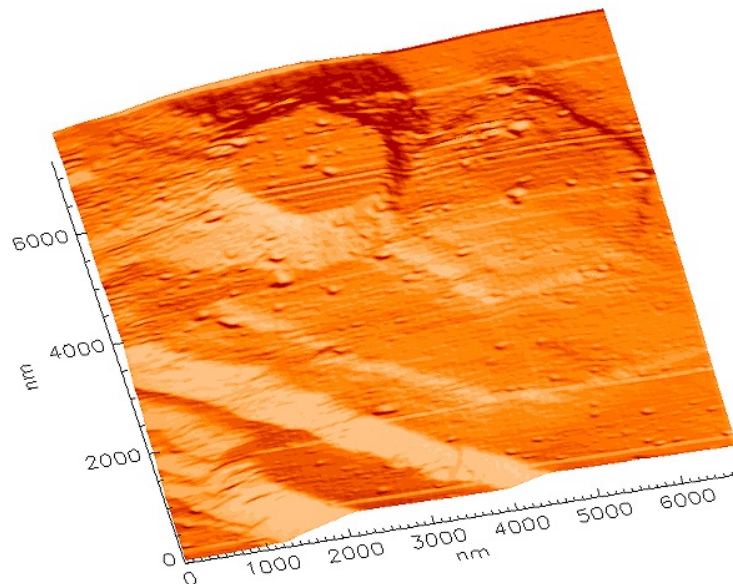


Abb. 4.22: RKM: Hexagonale Oberflächenstrukturen auf GaN (Beleuchtungsdarstellung, Probe #S24-2, Saphir/7.7 μm GaN, 920° C, LPCVD) [Fra 00]

A. Saphir

Wegen seiner günstigen und einfachen Herstellung ist Saphir als Substratmaterial weit verbreitet. Es stellt aber keinesfalls das ideale Material für diesen Zweck dar. Die hexagonale (0001)-Oberfläche von Saphir besitzt im Vergleich zur GaN-Struktur die erhebliche Gitterfehlpassung von 14.8 %. Dies resultiert in einer hohen Grenzflächenenergie und führt damit zu einer inhomogenen Bedeckung mit den ersten GaN-Lagen. Die große Anzahl der Versetzungen im weiteren Wachstum führen zu schlechten Materialeigenschaften.

In früheren Rauigkeitsmessungen mit dem Rasterkraftmikroskop konnte gezeigt werden, daß in der LPCVD ab einer Substrattemperatur von unter 960°C das Volmer-Weber Wachstum trotz aufgebrachtener Nukleationsschicht vorherrscht [Fra 99]. Mit zunehmender Substrattemperatur verringern sich die RMS-Rauigkeiten der Proben kontinuierlich. In Abbildung 4.22, Seite 96 sind die für Volmer-Weber Wachstum auf Saphir typischen hexagonalen Strukturen deutlich zu erkennen. Die Hexagons wachsen hier inselartig aufeinander. Die größeren Sechsecke besitzen Kantenlängen von über $10\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 4.22, Seite 96, Kantenstück unten links). Das inselartige Wachstums resultiert hier vorwiegend aus der niedrigen Substrattemperatur von 920°C im Herstellungsprozeß.

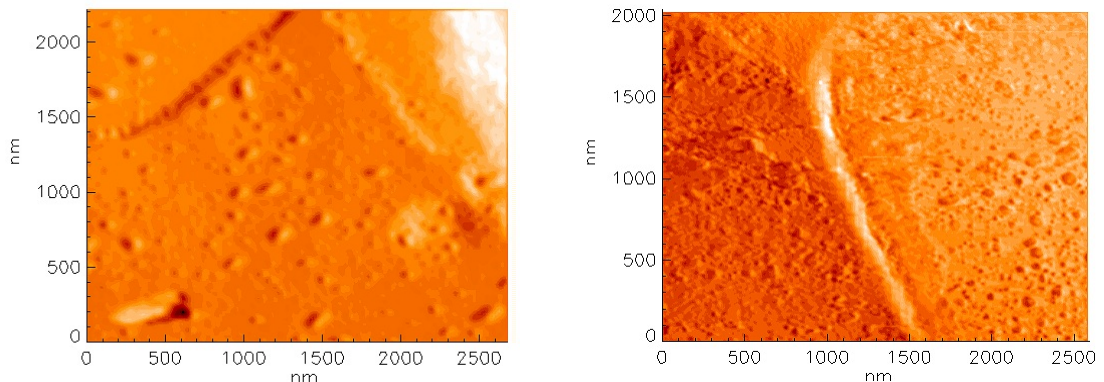


Abb. 4.23: RKM, RTM: GaN-Oberfläche mit Hexagonkanten, Vergleich der Lochdichte (Beleuchtungsdarstellung, Probe #S24-2, $U_P = -4.93\text{ V}$, $I = 0.150\text{ nA}$)

In den Untersuchungen von Frank wurden zur Qualitätsbeurteilung der Schicht die Anzahl der Löcher pro Fläche herangezogen. Durch einfaches Auszählen der Löcher auf den Rasterkraftmikroskopbildern konnte eine Löcherdichte der am Institut hergestellten GaN-Proben von etwa 10^9 Löcher / cm^2 bestimmt [Fra 99] werden. Allerdings liegen Löcherdichtemessungen anderer Autoren um bis zu 2 Größenordnungen über diesem Wert [Sch 99]. Mit den vorliegenden Rastertunnelmikroskopaufnahmen können wegen des höheren Auflösungsvermögens deutlich mehr Defekte sichtbar gemacht werden, als es mit den Rasterkraftmikroskop möglich ist. So können auf derselben Probe mit dem Rastertunnelmikroskop 10-100 mal so viele Löcher detektiert werden (vgl. Abb. 4.23, rechts). Wegen der hohen Löcheranzahl kann eine

quantitative, manuelle Bestimmung nicht ohne sehr hohen Zeitaufwand durchgeführt werden.

Die Messungen von großen Rasterbereichen über $500 \times 500 \text{ nm}^2$ mit dem Rastertunnelmikroskop sind sehr diffizil. Die GaN-Oberflächen werden im Herstellungsprozeß und beim anschließenden Transport mit organischen Verbindungen verunreinigt. Wegen der chemischen Stabilität von Galliumnitrid konnte die Oberfläche jedoch bei einzelnen Proben durch eine Acetonbehandlung gesäubert werden. Der Einfluß der Adhäsionsschicht in Rastertunnelmikroskopuntersuchungen ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Auf der rechten Seite befindet sich die Vakuum-Aufnahme einer GaN-Oberfläche nach einwöchiger Lagerung bei $1.46 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Die topographischen Strukturen treten hier deutlicher hervor als in den Messung derselben Oberfläche an Luft. Dieser Effekt läßt sich quantitativ in den Rauigkeiten (RMS) für eine $100 \times 100 \text{ nm}^2$ Fläche wiederfinden: 0.52 nm an Luft und 0.90 nm im Vakuum. Eine zusätzliche Vakuumtemperung würde eine effektive Säuberung der Oberfläche bewirken. Hierbei können sich aber neue Oberflächenmodifikationen bilden, die die topographischen Messungen verfälschen.

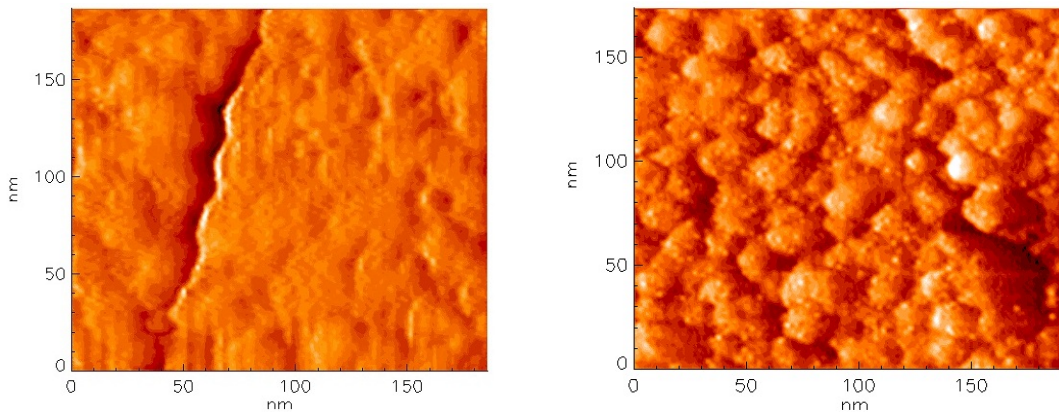


Abb. 4.24: RTM: Vergleich zwischen Luft- (links, $U_P = -0.27 \text{ V}$, $I = 0.171 \text{ nA}$) und Vakuummessung (rechts, $U_P = -1.23 \text{ V}$, $I = 0.125 \text{ nA}$) auf derselben Probe (Beleuchtungsdarstellung, Probe #S24-2, Saphir/GaN)

Die mit LPCVD bei mittleren Substrattemperaturen (Saphir) von etwa 1000° C aufgewachsenen Proben besitzen nanoskopische Strukturen, wie sie in Abbildung 4.24, rechts dargestellt sind. Die einzelnen Körner nehmen eine Fläche von etwa $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ein. Die darauf befindlichen kleineren Punkte stellen Artefakte dar und stammen aus Überschwingungen des Regelkreises. Die besondere hexagona-

le Form von Lochdefekten, wie sie von Koynov et al. gefunden wurden, konnten mit diesen Proben nicht beobachtet werden [Koy 97].

B. GaN-Quasisubstrate mit LPCVD

Die strukturellen Unterschiede zum Substrat erzeugen schon nach wenigen Atomlagen hohe Versetzungsdichten in den GaN-Schichten. Die in der Heteroepitaxie (=Aufwachsen auf einem Substrat anderer chemischer Zusammensetzung) eingeführten Nukleationsschichten können hier zwar Verbesserungen bewirken, aber die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht führt zu Verspannungen und Rissen [Hir 93]. Der Einsatz von sogenannten Quasisubstraten aus Galliumnitrid als Substrat mit gleicher Gitterstruktur könnte dieses Problem lösen. Die Herstellung von kristallinen Quasisubstraten für die industrielle Serienproduktion bereitet jedoch große Schwierigkeiten.

GaN-Einkristalle können wegen des hohen Partialdruckes von N_2 über der Schmelze nicht mit dem Chzochalski-Verfahren oder durch Zonenschmelzen hergestellt werden. Einzige Möglichkeit ist ein spezielles Zuchtverfahren aus der Lösung, mit dem kristalline Substrate bis maximal $1 \times 1 \text{ cm}^2$ gewachsen werden können [Por 96]. In der industriellen Bauteilproduktion werden allerdings wesentlich größere Quasisubstrate benötigt.

Eine Lösung dieses Problems sieht man in der Epitaxie dicker GaN-Schichten. Mit den Hydridtransport-Gasphasenepitaxien (HVPE, LPCVD) können freitragende Schichten aus Galliumnitrid mit mittlerer Qualität in 10 - 100 μm dicke hergestellt werden. Diese ablösbaren Schichten dienen in MOVPE- oder MBE-Verfahren dann als Substrate für die Bauelementstrukturierung.

Durch den Bedarf an Quasisubstraten erleben die Hydridtransport-Gasphasenepitaxien eine Renaissance. Gegenüber den MBE- oder MOVPE-Verfahren mit Wachstumsraten von maximal 5 $\mu\text{m}/\text{h}$ [Abe 97] erreichen die HVPE/LPCVD-Methoden ein Schichtenwachstum von bis zu 50 $\mu\text{m}/\text{h}$. Die vergleichsweise hohen Wachstumsraten folgen zum einen aus der größeren Beweglichkeit der Ga-Vorstufe auf der Oberfläche, zum anderen aus dem selbststabilisierenden Wachstumsprozeß, der durch die Entfernung von überflüssigem Gallium (Ätzreaktion mit HCl) ermöglicht wird [Top 99].

GaN-Quasisubstrate wurden am I. Physikalischen Institut zum ersten Mal von S. Rösel hergestellt [Rös 00]. In einem 2-4 h-Wachstumsprozeß bei 1020° C ist Galli-

umnitrid mit einer Dicke von 50 μm auf Saphir mit einer Nukleationsschicht abgeschieden worden. Die Dekomposition der Schichten kann durch selektives Ätzen der ZnO-Nukleationsschicht erfolgen. Im vorliegenden Fall ist die Ablösung der GaN-Schicht mit einer speziellen Laserstrahltechnik am Walter Shottky Institut München durchgeführt worden [Kel 99].

Die Probe wird mit einem Laserstrahl ($\lambda = 355 \text{ nm}$) von der Rückseite (Saphir) mit einer Energiedichte von $0,4 \text{ J/cm}^2$ durchstrahlt. Die Laserenergie entspricht der Bandlückenenergie von Galliumnitrid bei 2 K. Wegen dieser Resonanzbedingung in der GaN-Grenzschicht wird hier der größte Anteil der eingestrahnten Energie absorbiert. Die Grenzschicht verdampft und der gesamte Galliumnitridfilm löst sich vom Substrat ab. Wegen des Laserstrahldurchmessers von 0.7 mm muß die Probe zum vollständigen Ablösen der GaN-Schicht ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) abgerastert werden. Die großen thermischen Spannungen aber führen zum Zerschneiden der etwa 50 μm dicken Schicht in millimetergroße Stücke.

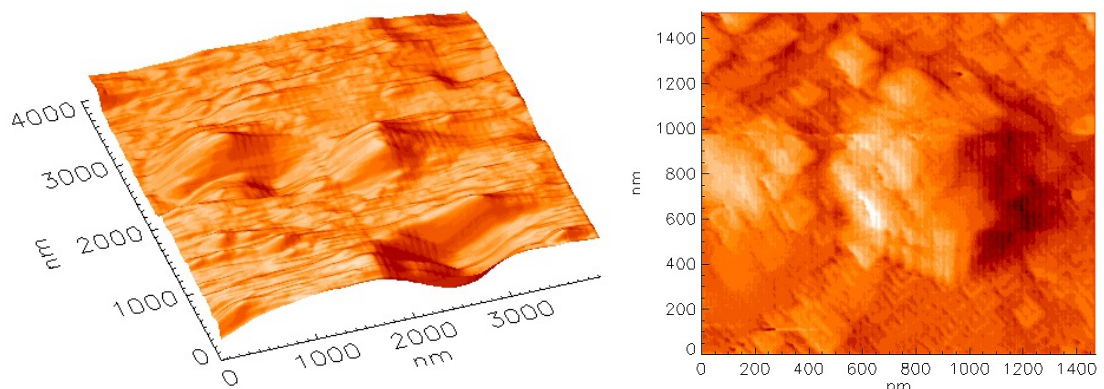


Abb. 4.25: RKM: Substratseite einer abgelösten GaN-Schicht (links) und eine Vergrößerung der Mitte (rechts) (Beleuchtungsdarstellung, Probe #S7-1, 41.3 μm dicke GaN-Schicht auf Saphir)

In der lichtmikroskopischen Betrachtung der Quasisubstrate fällt auf, daß die optische Transparenz mit der Schichtdicke stark abnimmt. Weiterhin zeigen XRD-Messungen, daß gleichzeitig die strukturelle Qualität abnimmt. Proben mit der maximalen Abscheidungszeit von vier Stunden wachsen vollständig inselartig auf. Diese Beobachtungen lassen sich im Vergleich zu den Standardparametern mit den stark erhöhten Wachstumsraten erklären. Mit dem Lichtmikroskop konnte eine sehr glatte freie Oberfläche der abgelösten Galliumnitridschicht beobachtet werden. Die Sub-

stratseite hingegen erschien in diesen Aufnahmen sehr porös. Die optischen Untersuchungen konnten weiter zeigen, daß die Ablösung der Schicht nicht vollständig homogen erfolgt, so daß einzelne GaN-Stücke aus der Schicht herausgerissen werden und auf dem Saphirsubstrat zurückbleiben. In Abbildung 4.25 ist die dem Substrat zugewandte Seite der GaN-Schicht mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht worden. Die sehr rauhe Oberfläche weist maximale topographische Unterschiede von mehr als 200 nm auf. Im rechten Bild erkennt man deutlich eine kubische Oberflächenstruktur. In den ersten Schichten des Wachstums tritt wegen der Gitterfehlanspassungen statt der energieärmeren hexagonalen Kristallform (α -Phase) vermehrt die kubische Phase (β -Phase) von Galliumnitrid auf (vgl. Kap. 4.5.1.D, Seite 103). In der vergrößerten Darstellung (vgl. Abb. 4.26) kann die Kantenlänge der rechteckigen Facetten zu 60-70 nm bestimmt werden. Die Facetten erscheinen quadratisch oder werden in etwa der halben Kantenlänge von darüberliegenden Facetten überlagert. Die dadurch entstehenden Terrassen besitzen eine Stufenhöhe von etwa 4 nm. Die Kanten flachen zur Mitte der Facette hin um etwa 2 nm ab. Im Zentrum steht eine ebenfalls 2 nm hohe Struktur. Allerdings befindet sich hier das Rasterkraftmikroskop an seiner Auflösungsgrenze.

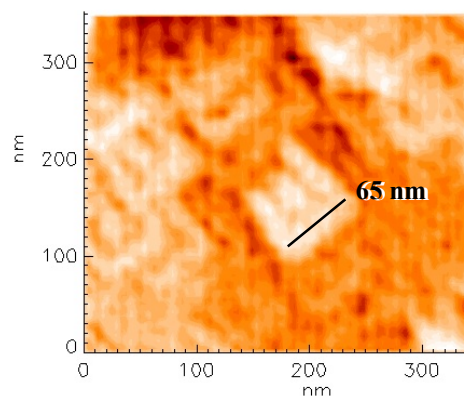


Abb. 4.26: RKM: Kubische Oberflächenmodifikation der Substratseite einer GaN-Schicht (Beleuchtungsdarstellung, Probe #S7-1, Saphirsubstrat)

Die Messungen auf der freien Oberfläche unterscheiden sich nur wenig von denen auf GaN-Schichten mit Standardwachstumsparametern. Mit dem Rasterkraftmikroskop konnten außer Staubkörnern keinerlei Strukturen festgestellt werden. Die Messungen des Rastertunnelmikroskops zeigen hingegen einige 5 - 10 nm hohe Stu-

fen ohne besondere hexagonale oder kubische Form. Wegen der beträchtlichen Oberflächenkontaminationen, verhielt sich der Tunnelkontakt sehr instabil.

C. ELOG

Neben der Homoepitaxie gibt es eine weitere Methode, flächendeckendes, zweidimensionales Frank-Van der Merwe Wachstum zu erreichen. Durch eine periodische Oberflächenmodifikation des Substrats können einzelne Bereiche der epitaktischen GaN-Schicht mit besonderer kristalliner Qualität hergestellt werden. Dieses Verfahren wird als ELOG, "Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN" bezeichnet [Kap 97] [Kat 91].

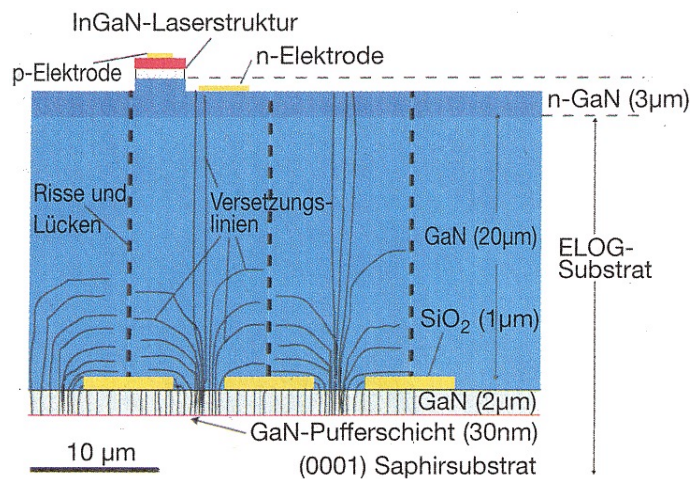


Abb. 4.1: Schema eines ELOG-Substrats [Fas 98]

Dafür wird die auf Saphir mit MOVPE aufgebrachte Nukleationsschicht (30 nm) zunächst mit einer etwa 2 µm dicken GaN-Schicht bewachsen. Darauf scheidet man einen 200 nm dicken Film aus SiO₂ ab, aus dem etwa 7 µm breite Streifen herausgeätzt werden. Die verbleibenden SiO₂-Stege besitzen eine Breite von 2 µm. Diese Komposition wird dann als Substrat in der Hydridtransport-Gasphasenepitaxie (HVPE, LPCVD) verwendet. In diesen Verfahren können wegen der speziellen Wachstumsverhältnisse zunächst nur die SiO₂-freien Zwischenräume selektiv mit GaN bedeckt werden. Nach einer gewissen Zeit füllen sich die Zwischenräume und die Siliziumstreifen werden lateral mit GaN überwachsen. Die in Richtung der Oberflächennormalen entstandenen Versetzungen aus den Zwischenräumen werden jetzt horizontal abgelenkt und stoßen etwa in der Mitte des Siliziumstreifens aufeinander. Damit lassen sich über den SiO₂-Streifen einige µm breite Be-

reiche erzeugen, deren Versetzungsdichten um ein bis zwei Größenordnungen verringert sind [Usu 97]. Diese Regionen eignen sich hervorragend zum Aufwachsen von Bauelementstrukturen.

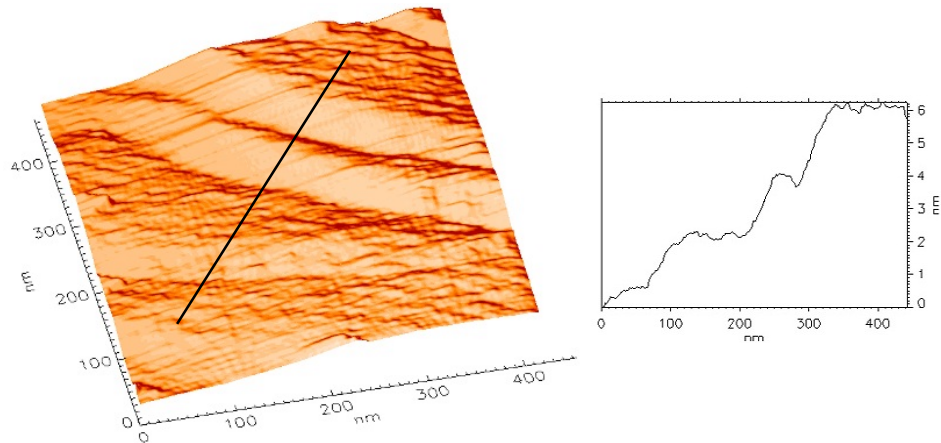


Abb. 4.27: RTM: epitaktisch überwachsenes GaN (ELOG)(Beleuchtungsdarstellung, Schnitt, $U_P = -2\text{ V}$, $I = 0.4\text{ nA}$)

Die untersuchte Probe wurde bei der Firma NEC, Japan mit HVPE hergestellt [Yam 98]. Die Dicke der Probe beträgt $43\text{ }\mu\text{m}$. In der Herstellung, gilt es die vertikalen und horizontalen Wachstumsgeschwindigkeiten so abzustimmen, daß am Ende des Prozesses eine ebene Oberfläche entstanden ist. In den vorliegenden Untersuchungen konnten generell zwei verschiedene Bereiche festgestellt werden. Zum einen beobachtet man sehr glatte Flächen mit Oberflächenrauigkeiten von maximal 1 nm ($\text{RMS-R.} = 0.2\text{ nm}$). Zum anderen können kleine Stufen mit $2 - 3\text{ nm}$ Höhe, wie sie in Abbildung 4.27 dargestellt sind, gemessen werden. Bereiche mit starken Versetzungsdichten und Oberflächenrauigkeiten, die den GaN-Schichten aus eigener Herstellung ähnlich sind, wurden nicht gefunden.

D. N-/Ga-terminierte GaN-Oberflächen

Wächst man GaN homo- oder heteroepitaktisch auf, dann hängt die Qualität und Gitterstruktur der Schichten überraschend stark von der Atomsorte der obersten Lage des Substrats ab. In verschiedenen Untersuchungen konnte diese Abhängigkeit für die Substrate Saphir und ZnO, deren Terminierung vor der Epitaxie bestimmt worden war, bewiesen werden. Die aus Ionen-"Channeling"- und Elektronenbeugungsmessungen HRTEM (**H**igh **R**esolution **T**ransmission **E**lectron **M**icroscope), CBED (**C**onvergent **B**eam **E**lectron **D**iffraction) gewonnenen Erkenntnisse sind teilweise

widersprüchlich, weshalb die eigentlichen Ursachen für den terminierungsabhängigen Wachstumseffekt unklar bleiben [Dau 96] [Ham 97]. Die homoepitaktischen Untersuchungen dieser Art sind überwiegend an Schichten vorgenommen worden, die in einem MOCVD-Prozeß gewachsen wurden.

In der vorliegenden Arbeit konnten mehrere GaN-Schichten auf Qualität und Rauigkeit untersucht werden, die in einer homoepitaktischen LPCVD am I. Physikalischen Institut entstanden sind. Die dafür verwendeten GaN-Substrate wurden am Walter Schottky Institut München in einem MBE-Verfahren auf Saphir hergestellt. Durch die Molekularstrahlepitaxie ist es möglich, die Proben beliebig mit einer Gallium- oder Stickstofflage zu terminieren.

Um die physikalischen Hintergründe dieser Besonderheit verstehen zu können, muß die atomare Struktur von Galliumnitrid genauer betrachtet werden. Galliumnitrid kristallisiert in einer tetragonalen Koordination. Unter epitaktischen Wachstumsbedingungen treten zwei Gitterstrukturen auf. Die hexagonale Wurtzitstruktur, auch α -Phase genannt, stellt die energetisch günstigste Modifikation dar. Diese Struktur läßt sich durch zwei HCP-Untergitter (**H**exagonal **C**losed **P**ackage) beschreiben. Die beiden für Ga- und N-Atome bestehenden Untergitter sind gegeneinander um $\frac{1}{4}c$ entlang der [0001]-Achse verschoben [Les 95]. Die zweite Modifikation ist die kubische Zinkblendestruktur (β -Phase). Sie kann durch zwei FCC-Untergitter (**F**ace **C**entered **C**ubic) beschrieben werden, die $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. Die Gitterkonstanten der kubischen Phase unterscheiden sich nur geringfügig von denen, der hexagonalen Struktur [Pon 97]. Die beiden Gittertypen können deshalb durch einfache Stapelfehler ineinander überwechseln (vgl. Abb. 4.28, Seite 105). In den XRD-Spektren können deshalb immer Reflexe beobachtet werden, die an kubischen Gitterstrukturen entstanden sind.

Mit dem LPCVD-Verfahren wurden am I. Physikalischen Institut Galliumnitridschichten auf 3C-SiC (= 3-fache Stapelfolge ABC und C für kubisch) gewachsen. Die kubische Gitterstruktur des Substrats sollte die epitaktische GaN-Schicht definiert in der β -Phase aufwachsen lassen. Mit XRD-Messungen konnte jedoch vorwiegend nur α -GaN nachgewiesen werden [Rös 00]. Durch die in der Hydridtransport-Gasphasenepitaxie hohen Substrattemperaturen besitzen die Atome genügend Beweglichkeit, um sich trotz kubischer Unterlage in der energieärmeren hexagonalen Gitterstruktur anzuordnen. Die Ergebnisse aus den vorliegenden Rastersondenuntersuchungen zeigen Oberflächen mit extremen Rauigkeiten bis 300 nm (vgl. Anhang,

Abb. 8, Seite 122). Mit REM-Untersuchungen können kolumnare Strukturen bis zu einigen Mikrometern Höhe beobachtet werden. Auf diesen riesigen Wachstumsinseln konnten mit dem Rastertunnelmikroskop topographische Stufen mit einer Höhe von 0.5 nm gemessen werden. Die α -GaN-Einheitszelle besitzt entlang der c-Achse eine Höhe von 0.5185 nm (vgl. Tabelle Abb. 4.21, Seite 95).

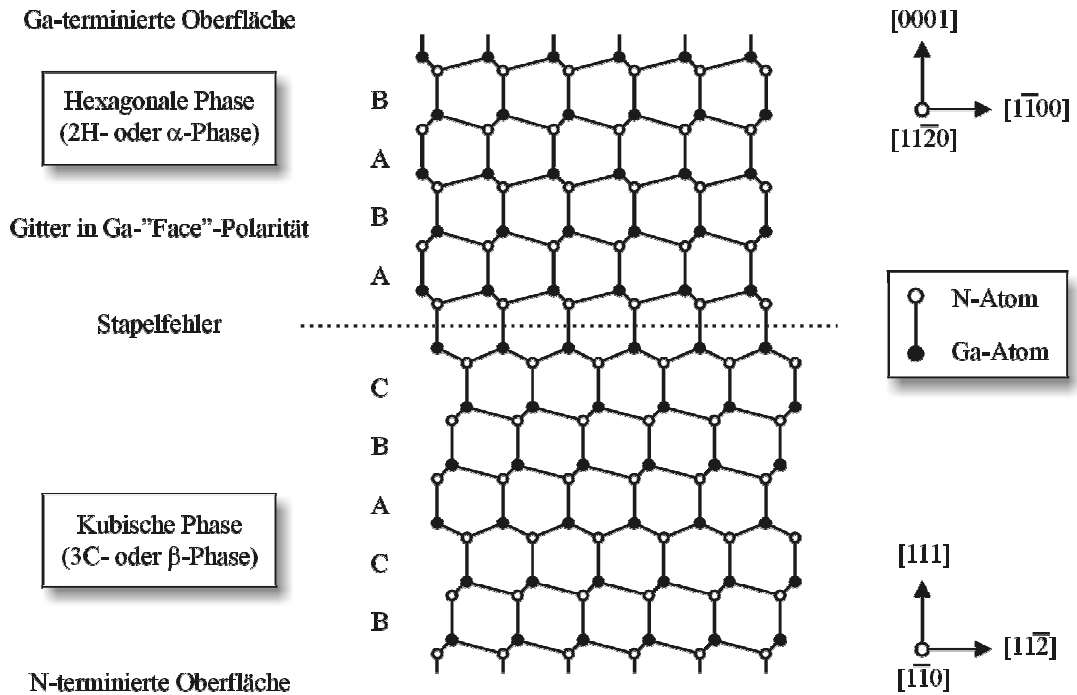


Abb. 4.28: Änderung der Gitterstruktur von GaN durch Stapelfehler (Darstellung als Projektion auf $(11\bar{2}0)$ von 2H-GaN)

In Abbildung 4.28 sind die Gitterstrukturen in $[111]$ -Richtung (β -Phase) und $[0001]$ -Richtung (α -Phase) als Projektion auf die $(11\bar{2}0)$ -Ebene dargestellt. Eine Monolage aus Gallium- und eine aus Stickstoffatomen können zu einer Doppellage zusammengefaßt werden. Jede einzelne Doppellage besitzt wegen der besonderen Stapelfolge eine bipolare Oberfläche. Die beiden Monolagen aus Gallium und Stickstoff bilden die hexagonal dichteste Raumpackung. Das kubische Gitter unterscheidet sich in der Wachstumsrichtung $[111]$ von der hexagonalen Phase erst durch die übernächsten Nachbarn (Stapelfolge: ABC). Die hexagonale Phase (2H oder α) folgt der Anordnung AB. Wegen der Eigenschaft, die (0001) -Ebene vollständig mit einer Monolage einer Atomsorte zu bedecken, besitzen GaN-Einkristalle eine N- oder Ga-Terminierung (vgl. Abb. 4.28).

Wegen der großen Elektronegativität von Stickstoff besitzen die chemischen Bindungen in GaN einen starken ionischen Charakter. Die GaN-Struktur weicht deshalb vom idealen Wurtzitgitter ab. Die Bindungslänge in Richtung der c-Achse ist im Vergleich zu den restlichen tetraedrischen Abständen etwas vergrößert. Die Dipolmomente der einzelnen Bindungsrichtungen kompensieren sich nicht vollständig. Der Kristall besitzt eine makroskopische Polarisation, die entgegengesetzt der [0001]-Richtung ausgerichtet ist. Diese Polarisation wird auch Ga-"Face"-Polarität genannt und die zugehörige (0001)-Oberfläche als A- oder auch Ga-"Face" bezeichnet. Je nach Terminierung der Substratoberfläche kann die Stapelfolge der Ga- und N-Lagen vertauscht sein. Der Kristall besitzt dann eine Struktur, die sich von der vorherigen (Ga-"Face", vgl. α -Phase, Abb. 4.28, Seite 105) durch eine 180°-Drehung unterscheidet. Die Polarisationsrichtung kehrt sich ebenfalls um. Der Kristall besitzt jetzt eine N-"Face"-Polarität. In beiden Fällen verhindern thermisch angeregte intrinsische Ladungsträger durch elektrische Neutralisation das Auftreten eines makroskopischen elektrischen Feldes im GaN-Kristall [Amb 00]. Die beiden Polaritäten können durch Stapelfehler im Wachstumsprozeß ineinander überwechseln. Weil die Galliumatome dann die Stickstoffgitterplätze einnehmen und umgekehrt, werden diese Kristallfehler auch als "Inversion Domains" bezeichnet [Pon 98].

Mit mechanischer Verspannung des Kristalls kann die Polarisation beeinflusst werden (piezoelektrischer Effekt). Die Gruppe-III-Nitride besitzen die höchsten piezoelektrischen Konstanten aller tetraedrisch koordinierten Halbleitermaterialien. Damit eignen sie sich hervorragend für Oberflächenwellen-Bauelemente und passive Hochfrequenzfilter im Mobilfunkbereich.

Die Ga-"Face"-polarisierten GaN-Schichten können mit der MBE sowohl Ga- als auch N-terminiert hergestellt werden. Die beiden Polaritäten sind nach der Herstellung durch Ionen-Rückstreu- und -Beugungsexperimente aber auch aufgrund von unterschiedlicher Löslichkeit gegenüber Kalilauge (KOH) unterscheidbar [See 97].

In den vorliegenden Untersuchungen wurden zunächst die Ga- und N-"Face"-GaN-Substrate auf ihre Rauigkeiten hin untersucht. Nach dem Aufwachsen einer GaN-Schicht mit LPCVD sind weitere topographische Messungen angestellt worden. An der galliumterminierten Ga-"Face"-Substratoberfläche konnten Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop nicht durchgeführt werden. Die abschließenden Galliumatome können eine Verbindung mit dem Luftsauerstoff eingegangen sein. Die

passivierte Oberfläche wäre dann nicht leitfähig genug, um einen stabilen Tunnelkontakt zu ermöglichen.

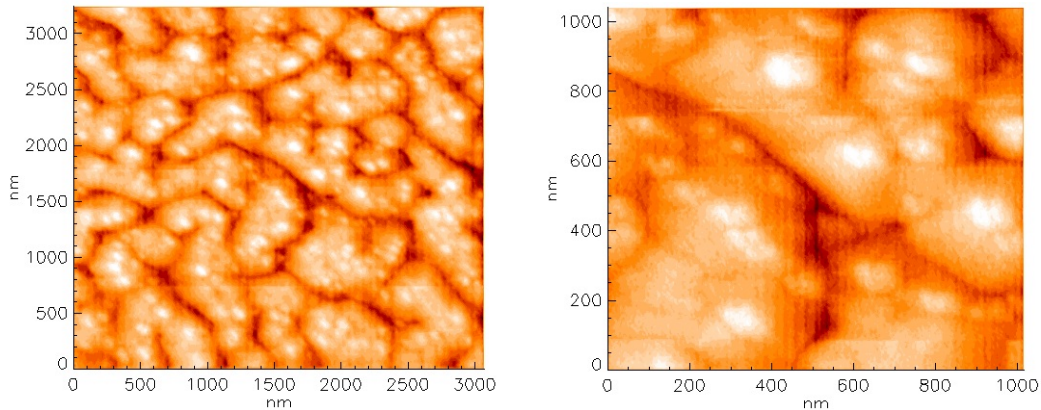


Abb. 4.29: RKM: MBE-GaN auf Saphir in N-"Face" Polarität (Beleuchtungsdarstellung, max. Höhenunterschied: 30 nm, Probe #010799, MBE)

In Abbildung 4.29 ist die $(000\bar{1})$ -GaN-Oberfläche in N-"Face"-Polarität gezeigt. Andere Autoren können für die im Schottky Institut München hergestellten Proben ähnliche Strukturen beobachten [Sch 99]. Die Oberfläche ist geschlossen mit größeren Inseln übersät, die eine Höhe von maximal 30 nm und eine laterale Ausdehnung zwischen 400 nm und 1500 nm besitzen. Darauf befinden sich in unregelmäßiger Verteilung kleinere Hügel mit einer Höhe von 15 nm und einer lateralen Ausdehnung von 60 nm. Die Rauigkeit auf $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ beträgt 9.28 nm (RMS). Die Topographie unterscheidet sich stark von der mit LPCVD hergestellten Proben. Der große strukturelle Unterschied läßt einen anderen Wachstumsprozeß als bei den CVD-Verfahren vermuten [Ang 96].

Die Optimierung der Wachstumsparameter zur Herstellung einer GaN-Schicht auf den Ga- und N-"Face"-GaN-Substraten mit dem LPCVD-Verfahren bereitete große Schwierigkeiten. Insgesamt wurden vier GaN-Schichten bei einer Substrattemperatur von 980°C und Wachstumsraten von $5 \mu\text{m/h}$ und $10 \mu\text{m/h}$ in einem 30-minütigen Prozeß abgeschieden. Für jede Wachstumsrate sind jeweils beide Substratpolaritäten verwendet worden. Betrachtet man die auf den Ga-"Face"-Substraten abgeschiedenen Schichten (#S27-1, #S31-2) mit dem Lichtmikroskop, wird kein Wachstum beobachtet. Wie vor der Abscheidung mißlang hier ebenfalls der Versuch, einen Tunnelkontakt herzustellen. Bisher ist ungeklärt warum die Abscheidungsver-

suche erfolglos blieben. In der Literatur finden sich mehrere Untersuchungen zur Kristallinität für GaN-Abscheidungen auf definiert terminierte GaN-Substraten. Die Oberflächen der auf Ga-"Face" aufgebrachtten Schichten werden als äußerst glatt und homogen beschrieben [Pon 96a] [Dau 96]. Allerdings werden in diesen Untersuchungen nur MOCVD- oder MBE-Schichten betrachtet. Über Wachstumsprobleme auf Ga-"Face"-Oberflächen wird nichts berichtet. Im Gegensatz dazu werden die Topographien von GaN-Schichten, die auf N-"Face"-polares Material abgeschieden wurden, als sehr rauh beschrieben. Hier wird ein starkes dreidimensionales Wachstum beobachtet, welches zu viel höheren Versetzungsdichten und bis zu 50 nm hohen Inseln mit hexaedrischem Grundriß führt [Dau 96]. Die Abscheidungen auf N-"Face"-GaN konnten auch im LPCVD-Reaktor des Instituts erfolgreich durchgeführt werden (#S27-2; #S31-1). Allerdings besitzen diese GaN-Schichten im Vergleich zu den Standardabscheidungen eine außerordentlich glatte Oberfläche.

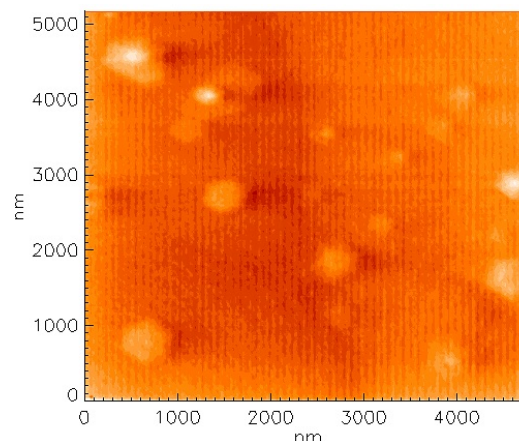


Abb. 4.30: RKM: LPCVD-GaN auf N-"Face"-GaN (MBE) (Beleuchtungsdarstellung, max. Höhe 30 nm, Probe #S31-1)

In Abbildung 4.30 ist eine Rasterkraftmikroskopmessung dieser Oberfläche mit großem Rasterbereich ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) dargestellt. Auf der glatten Oberfläche, der maximale Höhenunterschied beträgt 10 nm auf 5 μm (RMS-R = 3 nm), befinden sich vereinzelt Materialanhäufungen in Hexaederform, mit vertikalen Ausdehnungen zwischen 5 nm und 15 nm. Hier kann von einem mehrheitlich zweidimensionalen Wachstumsprozeß ausgegangen werden. Die GaN-Oberfläche unterscheidet sich damit gänzlich von denen auf Saphirsubstrat gewachsenen. Mit PL, XRD und SIMS sind weiterführende Kristallinitätsuntersuchungen an diesen Proben vorgenommen wor-

den. Diese Untersuchungsmethoden lieferten jedoch keine Unterschiede zu den Ergebnissen von GaN-Schichten auf Saphir. Die Halbwertsbreiten der Photolumineszenzlinie bei 3.4 eV betrug 90 meV und die der XRD-Rockingkurve 0.45° . Mit SIMS-Untersuchungen wurden die Kompositionsverhältnisse im Vergleich zu einer normalen LPCVD-GaN-Schicht analysiert. Es konnten leicht erhöhte Werte für organische Verunreinigungen bestimmt werden.

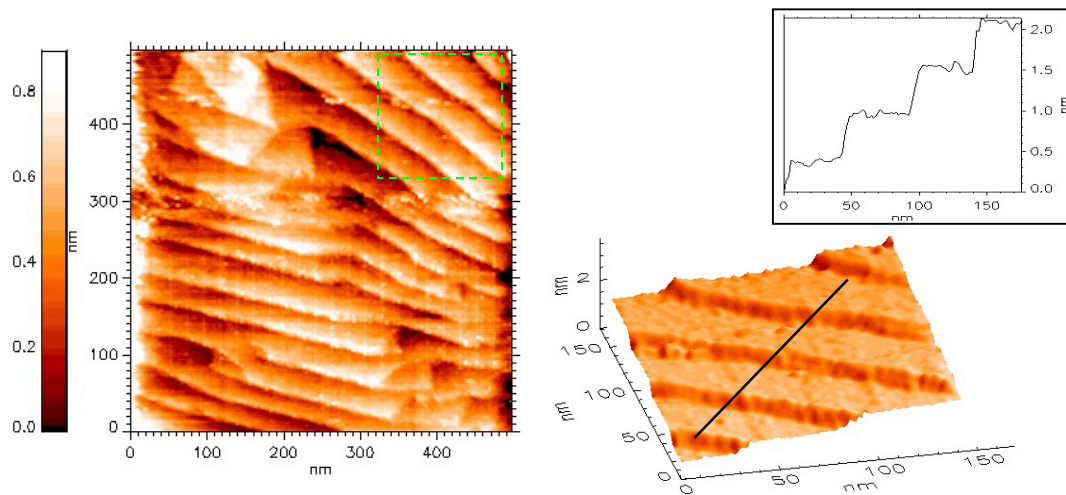


Abb. 4.31: RTM: LPCVD-GaN-Stufen auf N-"Face"-GaN (MBE) (Grauwertdarstellung, Ausschnitt in Beleuchtungsdarstellung, Schnittlinie, Probe #S31-1, $U_P = -2.05V$, $I = 0.39 nA$)

Das vorherrschende zweidimensionale Frank-Van der Merwe Wachstum wird besonders in den Rastertunnelmikroskopuntersuchungen deutlich. In Abbildung 4.31 ist ein typischer Oberflächenausschnitt dargestellt. Fast überall auf der Probe lassen sich über 500 nm lange Stufen mit einer Breite von 30 - 100 nm finden. Die Stufenhöhe stimmt mit der Gitterkonstanten $c = 0.5185 \text{ nm}$ in der $[0001]$ -Wachstumsrichtung überein (vgl. Tabelle Abb. 4.21, Seite 95). Das Schnittbild ist in der Abbildung auf der rechten Seite dargestellt. Darunter befindet sich eine Ausschnittsvergrößerung. Ähnliche topographische Strukturen konnten von Rohrer et al. auf (MOCVD) Saphir/ α -GaN ermittelt werden [Roh 96].

4.5.2 Nanopipes

Verschiedene Einflüsse in der Wachstumsphase stören die regelmäßige Anordnung von Kristallstrukturen. Durch den Einbau von Fremdatomen auf Gitter- (substi-

tutionell) oder Zwischengitterplätzen (interstitutionell), aber auch durch unbesetzte Fehlstellen können Versetzungen im Gitter verursacht werden. Die Dichte dieser Defekte ist für die Qualität der epitaktischen Schicht und das Funktionieren des Bauelements verantwortlich. An der Oberfläche äußern sich Kristallfehler durch Deformationen oder durch Stufen, deren Höhe keiner Einheitszellenausdehnung entspricht. Mit den Rastersondenmikroskopen konnten verschiedene Formen von Löchern auf den GaN-Schichten identifiziert und ihre Flächendichte ermittelt werden (vgl. Abb. 4.23, Seite 97).

Im folgenden soll eine besondere Versetzungsform, die "Nanopipe" vorgestellt werden. Als "Nanopipes" werden Schraubenversetzungen bezeichnet, die einen hohlen, röhrenartigen Kernbereich mit einem Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ besitzen. Diese spiralförmigen Röhren können sich durch die gesamte Schicht fortsetzen und die Materialeigenschaften empfindlich beeinflussen. In Hochspannungs-Halbleiterbauelementen aus SiC erreichen die "Nanopipes" Röhrendurchmesser von einigen Mikrometern und stellen den leistungsbegrenzenden Faktor dar [Hon 98]. Man versucht daher durch Änderungen der Wachstumsparameter, die Defektdichte in epitaktischen Halbleiterschichten zu reduzieren. Nur die Rastersondenmikroskope und die verschiedenen Elektronenstreu-Verfahren mit hoher Auflösung können über die Art der Defekte und deren Entstehungsmechanismen Auskunft geben.

Man unterscheidet zwischen zwei Grundtypen, den Stufen- und den Schraubenversetzungen. Während der Burgers-Vektor \mathbf{b} bei Stufenversetzungen senkrecht zur Versetzungslinie ausgerichtet ist, zeigt er im Fall von Schraubenversetzungen in Richtung der Schraubenachse (=Versetzungslinie) [Kop 93]. Gewöhnlich kommen allerdings Mischformen beider Typen vor. Cherns et al. konnten an epitaktischen Schichten von α -GaN ausschließlich Burgers-Vektoren in den Kristallrichtungen \mathbf{a} , $\mathbf{a}\pm\mathbf{c}$ und \mathbf{c} und deren Beträge messen [Che 97a]. Schon vorher zeigten Qian et al. anhand von TEM-Untersuchungen, daß "Nanopipes" immer Burgers-Vektoren von $\mathbf{b} = \pm\mathbf{c}$ besitzen [Qia 95a]. Aus Modellüberlegungen folgt, daß sich nur Versetzungen mit Burgers-Vektoren in c-Achsenrichtung bis zur Oberfläche fortsetzen und nicht überwachsen werden können [Pon 96b]. In weiterführenden Messungen konnten mit dem Rasterkraftmikroskop die kegelförmigen Öffnungen der Röhren an den Oberflächen von GaN-Schichten ausgemessen werden [Qia 95b]. Die Krater besaßen einen Durchmesser zwischen 60 nm und 100 nm und Öffnungswinkel von ca. 165° . Allerdings liegen diese Werte in den Ausdehnungsgrößenordnungen der Sensorspitze des

Rasterkraftmikroskops (vgl. Text und Abb. 3.13, Seite 59) und müssen nicht die wirkliche Kraterform wiedergeben. Die Mehrheit der beobachteten Schraubenversetzungen befanden sich exakt im Zentrum von bis zu einigen μm großen GaN-Hexagons. Mit einem Rastersondenmikroskop können Schraubenversetzungen an den spiralförmigen Türmen mit Krateröffnungen und an den für "Nanopipes" charakteristischen Stufenhöhen von $\frac{1}{2}c$ ($\approx 0.26 \text{ nm}$) identifiziert werden [Fra 51]. Die Röhrendurchmesser innerhalb der Schicht werden in fast allen Untersuchungen mit Elektronenstreuexperimenten (HREM, TEM, LACBED) an geschliffenen Bruchkanten bestimmt. Die Röhren besitzen bis vor den Öffnungskrater einen konstanten Durchmesser, der mit 3-50 nm angegeben wird [Qia 95a] [Roh 96] [Pon 98]. In TEM-Messungen erzeugen "Inversion Domains" (vgl. Seite 106), die ebenfalls parallel zur Wachstumsrichtung auftreten können, den gleichen Kontrast. Nur die LACBED-Methode (**L**arge **A**nge **C**onvergent **B**eam **E**lectron **D**iffraction) erlaubt eine eindeutige Unterscheidung zu den Schraubenversetzungen und die Bestimmung von Betrag und Richtung der Burgers-Vektoren [Che 97a]. Aus den Kontrastbedingungen der LACBED-Messungen entnimmt man $\mathbf{b} = -\mathbf{c}$ [Pon 96b]. Dies entspricht den Erkenntnissen aus TEM-Messungen anderer Autoren (s.o.). Es wurden ebenfalls horizontale (substratparallele) Schnittflächen untersucht, dabei zeigte sich, daß die Röhrenquerschnitte sowohl runde als auch hexagonale Formen besitzen [Koy 97].

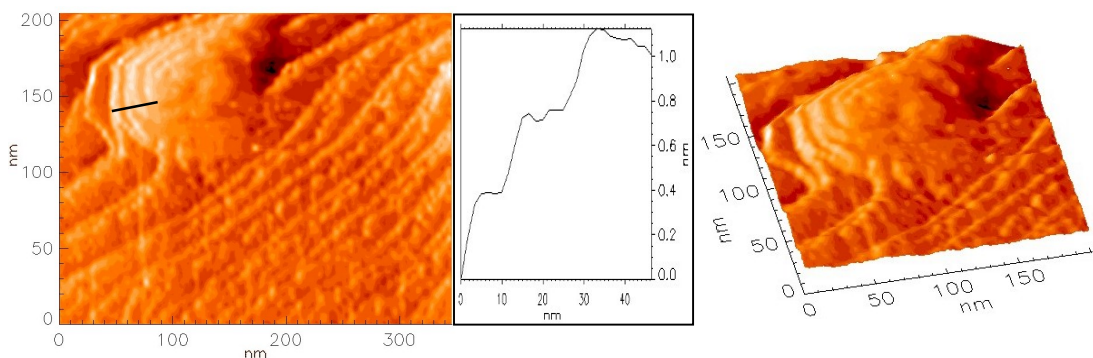


Abb. 4.32: RTM: Terrassen in GaN-Einheitszellenhöhe $c=0.5185 \text{ nm}$ und "Nanopipe"-Struktur (Beleuchtungsdarstellung, Schnittlinie, Ausschnittsvergrößerung, Probe #S31-1, $U_p=-2.05 \text{ V}$, $I=0.39 \text{ nA}$)

Wie bereits in Abbildung 4.31, Seite 109 dargestellt, kann auf den mit LPCVD auf N-"Face"-GaN-Substrat gewachsenen Schichten ein starkes zweidimensionales Frank – Van der Merwe Wachstum beobachtet werden. Auf den dafür typischen weit-

läufigen Terrassen in Einheitszellenhöhe ($c = 0.5185 \text{ nm}$) ist mit dem Rastertunnelmikroskop eine "Nanopipe" identifiziert worden. In Abbildung 4.32, Seite 111 ist eine turmförmige Erhebung mit hexagonalem Grundriß zu erkennen. In der Draufsicht ist die für Schraubenversetzungen typische spiralförmige Wachstumsfront und der zentrale Krater erkennbar. Die Krateröffnung besitzt einen Durchmesser von 30 nm. Die Stufenhöhe auf dem oberen Turmplateau beträgt etwa $\frac{1}{2}c$. Die darunterliegende Ebene besitzt ebenfalls einen Höhenunterschied von etwa 0.26 nm zur Terrasse des umgebenden Materials (vgl. Schnittlinie, Abb. 4.32, Seite 111). Die Tunnelspitze reicht wegen ihrer lateralen Ausdehnung nicht mehr als 1-2 nm in den Krater hinein, so daß der Öffnungswinkel nicht bestimmt werden konnte.

Das Besondere dieser "Nanopipe" ist die räumliche Ausrichtung der Schraubenachse. Die Flächennormale einer Terrasse stellt die Wachstumsrichtung (c -Achse) des umgebenden Materials dar. Anhand von Schnittbildern über dem gesamten Bereich erkennt man, daß die Schraubenachse der "Nanopipe" mit der c -Achse einen Winkel von 45° einschließt. In den oben erwähnten HREM- und TEM-Messungen wurde die parallele Ausrichtung der Schraubenachse zur c -Achse festgestellt. Damit ist es unwahrscheinlich, daß sich diese "Nanopipe" in der Schicht nach unten fortsetzt. Man kann vielmehr annehmen, daß die Schraubenversetzung erst durch bestimmte Oberflächendefekte zum Wachsen angeregt wurde und wegen ihrer geringen Ausdehnungen gerade ihr Entstehungsstadium durchlaufen hat.

Die genaue Ursache für die Entstehung einer "Nanopipe" ist ungeklärt [Qia 95a]. Zum einen werden die z. B. aus Gitterfehlpassungen entstehenden Materialverspannungen verantwortlich gemacht [Fra 51], zum anderen können Abhängigkeiten zwischen den Konzentrationen von organischen Verunreinigungen und der Anzahl der Schraubenversetzungen beobachtet werden [Lil 97].

Schon 1950 wurden von Frank Betrachtungen angestellt, die die Existenz von hohlen Schraubenversetzungen aus Gründen der Energiebilanz vorhersagten [Fra 51]. Voraussetzung an das Material waren eine isotrope Verteilung der elastischen Konstanten und eine Einheitszelle in der Größenordnung von 1 nm. Eine Schraubenversetzung verhält sich stabiler, wenn der Kern hohl ist, als wenn er mit verspanntem Material gefüllt ist. Die totale freie Energie dieses Systems besitzt genau dann ein Minimum, wenn für den Röhrenradius r gilt:

$$r = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\mu}{\gamma} b^2 \quad (4.2)$$

Der Quotient aus Schubmodul μ und spezifischer Oberflächenenergie γ besitzt für fast alle Materialien die Größenordnung 0.1 nm^{-1} . Mit dem Burgersvektor $b = 0.5 \text{ nm}$ und (4.2) folgt dann für den inneren Radius einer "Nanopipe" $r = 0.3 \text{ nm}$. Das widerspricht den experimentellen Ergebnissen um mindestens eine Größenordnung.

Trotz der Diskrepanz zwischen Messungen und Theorie besitzt dieses Modell das Potential, die "Nanopipe"-Entstehung zu erklären. Zumal, nach den Berechnungen von Frank, die Schraubenversetzungen bei Erreichen der freien Oberfläche in einen konischen Krater übergehen. Diese Krater wurden experimentell bestätigt [Qia 95b]. Ziel der zukünftigen Forschungen sind genauere Untersuchungen der Schubmodule. Die elastischen Konstanten der GaN-Schichten verhalten sich stark richtungsabhängig. Die Isotropie dieser Größe und damit die Voraussetzung zu Franks Modell sind nicht erfüllt.

Ponce et al. versuchen die Widersprüche in Franks Theorie durch die besonderen Verhältnisse an der Saphir-GaN-Grenzschicht zu erklären. Weil ausschließlich Burgers-Vektoren mit $b = c$ festgestellt werden und diese somit vom Röhrendurchmesser unabhängig sind, ist das Auftreten von Nanopipes nicht aus dem Gleichgewicht von Spannungen erklärbar. Vielmehr beträgt die Differenz von verschiedenen Vielfachen der Einheitszellenhöhe (in c -Richtung) von Saphir und GaN ($3c_{\text{Saphir}} - 2c_{\text{GaN}} \approx 0.5 \text{ nm}$). Damit können bestimmte Defekte in den ersten GaN-Lagen entstehen, die die Ursache für Schraubenversetzungen mit $b = c_{\text{GaN}}$ darstellen. Energetische Berechnungen zur Bestätigung des Modells werden von Ponce et al. jedoch nicht präsentiert [Pon 98] [Che 97b].

Eine weitere Möglichkeit für die Entstehung von "Nanopipes" wurde von Lilienthal et al. vorgeschlagen [Lil 97]. Die Autoren konnten mit TEM-Untersuchungen an geschliffenen Bruchkanten von GaN-Schichten (MBE, MOCVD auf Saphir, ZnO, GaN) die Zunahme der Lochdefekte vom Sauerstoffgehalt im Reaktor während des Wachstumsprozesses feststellen. Der Sauerstoff kann ebenfalls aus den chemischen Verbindungen des Substratmaterials ausdiffundieren. Viele der Lochdefekte, sogenannte "Pinholes", besitzen in den Schnittbildern eine V-förmige (60° -Winkel) Kontur. Diese Kontur konnte ebenfalls im Startpunkt von "Nanopipes" beobachtet werden [Lil 98]. Werden zwei Bereiche durch eine "Inversion Domain"

den [Lil 98]. Werden zwei Bereiche durch eine "Inversion Domain" getrennt, dann folgt aus den unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten für Galliumnitrid in Ga- und N- Polarität eine V-förmige Struktur (vgl. Abb. 4.28, Seite 105). Die Schenkeloberflächen verlaufen entlang der $\{10\bar{1}1\}$ -Ebenen, die einen Winkel von 56.1° einschließen. Die besondere Form der "Pinholes" kann damit erklärt werden. Koynov et al. konnten mit dem Rastertunnelmikroskop diese Lochdefekte auf der Oberfläche von α -GaN (LPCVD auf Saphir) nachweisen [Koy 97]. Die laterale Ausdehnung wird mit 20-250 nm angegeben. Die "Pinholes" besitzen hexagonale Grundrisse.

Aus bindungstheoretischen Betrachtungen konnte von Elsner et al. eine besondere energetische Affinität für den Einbau von Sauerstoff entlang der $\{10\bar{1}1\}$ -Ebenen berechnet werden [Els 99]. Eine erhöhte Defektdichte entlang dieser Ebenen führt zu einer Wachstumshemmung. Die "Pinholes" werden nicht wieder aufgefüllt und "Nanopipes" entstehen [Lil 97]. Dieser Ansatz wird von Kang et al. unterstützt, die mit EDS-Messungen (**E**nergy **D**ispersive **X**-**R**ay **S**pectroscopy) vergleichbar hohe Konzentrationen von Kohlenstoff und Sauerstoff innerhalb von "Nanopipes" messen konnten [Kan 98]. Allerdings werden die Schnittflächen vor den Messungen chemo-mechanisch geschliffen und mit organischen Lösungsmitteln gesäubert. Es ist nicht auszuschließen, daß Kontaminationen bei der Probenpräparation für die erhöhten C- und O-Konzentrationen verantwortlich sind. Weitere Hinweise für die Entstehung von "Nanopipes" aus "Pinholes" sind die hexagonalen Querschnitte vieler Schraubenversetzungen [Koy 97] und die Ergebnisse der vorliegenden Messungen.

In dieser Arbeit konnte erstmals mit dem Rastertunnelmikroskop eine Schraubenversetzung im Entstehungsstadium beobachtet werden. Als Ursache für die Entstehung einer "Nanopipe" ist die Existenz von sogenannten "Pinholes", wie es von Lilienthal et al. vorgeschlagen wurde, sehr wahrscheinlich.

5

Zusammenfassung

Am I. Physikalischen Institut werden die Vorgänge in Halbleiterdünnschichten in der Verwendung als optoelektronische und photonische Bauelemente oder als Glasbeschichtung erforscht. Zur Herstellung stehen Bedampfungs-, Zerstäubungs- und Epitaxieverfahren zur Verfügung. Der Herstellungsprozeß von dünnen Schichten, die auch aus lediglich einer Atomlage bestehen können, ist diffizil und entscheidend für die Funktion der Schicht. Eine umfangreiche Charakterisierung der Schichten ist daher zum Verständnis der Materialeigenschaften und zu ihrer Optimierung unerlässlich.

Mit den vorhandenen Oberflächenanalysemethoden SIMS und ESCA oder der optischen Mikroskopie können nur grobe Abschätzungen jedoch keine exakten Aussagen über die Topographien der Schichten gewonnen werden. Erst die Kenntnis der Oberfläche vervollständigt das Verständnis der Schichteigenschaften, welche gerade von den Grenzflächenphänomenen bestimmt werden.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Rastertunnelmikroskop (RTM) für UHV-Bedingungen konstruiert, das den speziellen Anforderungen einer Integration in den Apparaturenverbund von SIMS und ESCA entspricht. Bei dem neu entwickelten RTM können sowohl die Proben als auch die Tunnelspitzen ohne Belüftung des Systems gewechselt werden. Durch die besonders kompakte Bauweise kann das Mikroskop sehr einfach ausgebaut und auch an Luft betrieben werden. Sowohl die Anordnung der piezokeramischen Aktuatoren als auch der "entkoppelbare" Annäherungsmechanismus stellen innovative Neuerungen dar. Die elektronische Steuerung und Regelung besteht aus verschiedenen Bedienelementen und mehr als 30 Platinen, die speziell für dieses Gerät entwickelt wurden.

Mit diesem RTM können Oberflächen von mehreren 100 nm^2 in atomarer Auflösung gemessen werden. Das Mikroskop zeichnet sich vor allem durch seinen großen Rasterbereich von bis zu $19 \times 19 \mu\text{m}^2$ mit konstanter Auflösung aus. Das RTM erwies sich als hervorragende Ergänzung zu dem bereits vorhandenen Rasterkraftmikroskop (RKM). Mit dem RKM konnten Unterschiede zwischen zwei- und dreidi-

mensionalem Wachstumsmechanismen identifiziert werden, die speziell in der μ -Skala hervortretenden.

Erst mit diesen beiden Rastersondenmikroskopen war es möglich, verschiedene Oberflächenphänomene auf den Schichtsystemen von GaN, VO₂ und ITO aufzudecken und die physikalischen Vorgänge besser zu verstehen.

In optoelektronischen Anwendungen aus GaN-Schichten möchte man hohe Kristallhomogenität und ein flaches, zweidimensionales Frank-Van der Merve-Wachstum jeder Lage erzielen. In den vorliegenden Messungen wurden Topographieänderungen durch Variation des Substrats und der Herstellungstechnik untersucht. Neben den GaN-Quasisubstraten und den ELOG-Schichten besaßen die mit LPCVD auf N-"Face"-GaN abgeschiedenen Schichten die kleinsten Rauigkeiten. Überall auf der Oberfläche ließen sich hier in Facetten angeordnete Terrassenstrukturen feststellen, die einfache oder doppelte GaN-Einheitszellenhöhe aufwiesen ($c = 0.518$ nm). Weiterhin konnte eine besondere Defektart, die Schraubenversetzung (Nanopipe), abgebildet und analysiert werden. Nanopipes stellen die Hauptursache für das Versagen von Hochleistungs-Bauelementen aus SiC dar. Die Bedingungen für das Auftreten dieser Art Versetzung sind noch unklar. Mit den vorliegenden Messungen konnten jedoch eindeutige Hinweise geliefert werden, daß die Schraubenversetzungen in der Wachstumsphase an bestimmten Oberflächendefekten (Pinholes) entstehen, welche selbst durch Anlagerung von Sauerstoff erzeugt werden können.

Weiterhin konnten die beobachteten Defektdichten der GaN-Oberflächen auf Saphirsubstrat wegen des besseren Auflösungsvermögens des RTM gegenüber früheren RKM-Messungen um zwei Größenordnungen auf $10^{10} - 10^{11}$ cm⁻² korrigiert werden. Damit liegen die Defektdichten im Bereich der Größenordnungen, wie sie auch von anderen Autoren bestimmt werden.

Eine polykristalline VO₂-Schicht ändert durch einen temperaturabhängigen Phasenübergang ihr Reflektionsvermögen. Bereits in Untersuchungen mit dem RKM konnte eine Verbesserung der Schalteffizienz von der Zunahme der Korngröße abhängig gemacht werden. Durch die Einführung einer TiO₂-Schicht zwischen Substrat und VO₂ ließ sich die Kristallinität weiter erhöhen. Mit dem RTM wurden Texturierungen der Oberfläche beobachtet. Diese Strukturen besitzen Ausdehnungen von einigen μ m. Hensler et al. vermuten [001] orientiertes TiO₂ als Ursache der ausgerichteten Oberflächenstrukturen einer VO₂-Schicht. Erstmals konnten diese Texturierungen mit dem Rastertunnelmikroskop hochaufgelöst abgebildet werden. Hierbei

wurde eine unbekannte Substruktur festgestellt und vermessen. Diese Erkenntnisse sind entscheidend für die Verbesserung der Schichten im Hinblick auf das Schaltverhalten.

ITO-Schichten sind transparent, leitfähig und besitzen eine sehr geringe Rauigkeit (RMS) < 1 nm. Bis jetzt sind die Oberflächenstrukturen dieser Schichten mit dem RTM kaum untersucht worden. In den RTM-Abbildungen konnten sehr große Domänenstrukturen mit mehreren μm Ausdehnung beobachtet werden. Innerhalb der Domänen treten vereinzelt einige 10 - 20 nm breite und 30 - 80 nm lange Kristallite um etwa 1-2 nm aus der Oberfläche hervor. Die erstmals hochaufgelösten Messungen deuten darauf hin, daß es sich bei diesen Strukturen um Bereiche erhöhter Kristallinität handelt.

Mit dem neu entwickelten UHV-RTM wurden an den Schichtsystemen GaN, VO₂ und ITO grundlegende Erkenntnisse gewonnen, die ein tieferes Verständnis der Oberflächenstrukturen der dünnen Schichten gewähren. Die neuen Einblicke stellen eine wesentliche Voraussetzungen für die Verbesserung der Materialeigenschaften dieser Schichten dar.

Anhang

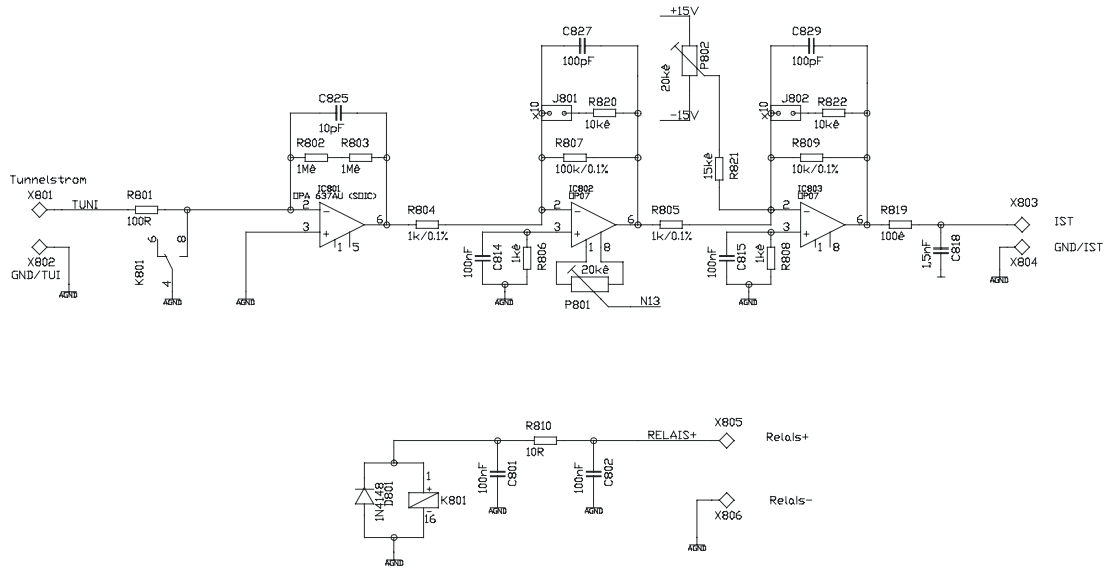


Abb. 1: Schaltplan UHV-RTM: Vorverstärker (ohne Spannungssiebung)

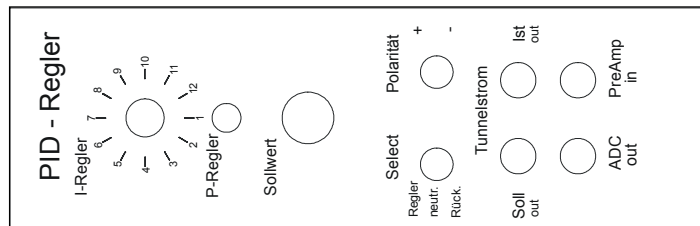


Abb. 2: Frontplatte des PID-Reglers

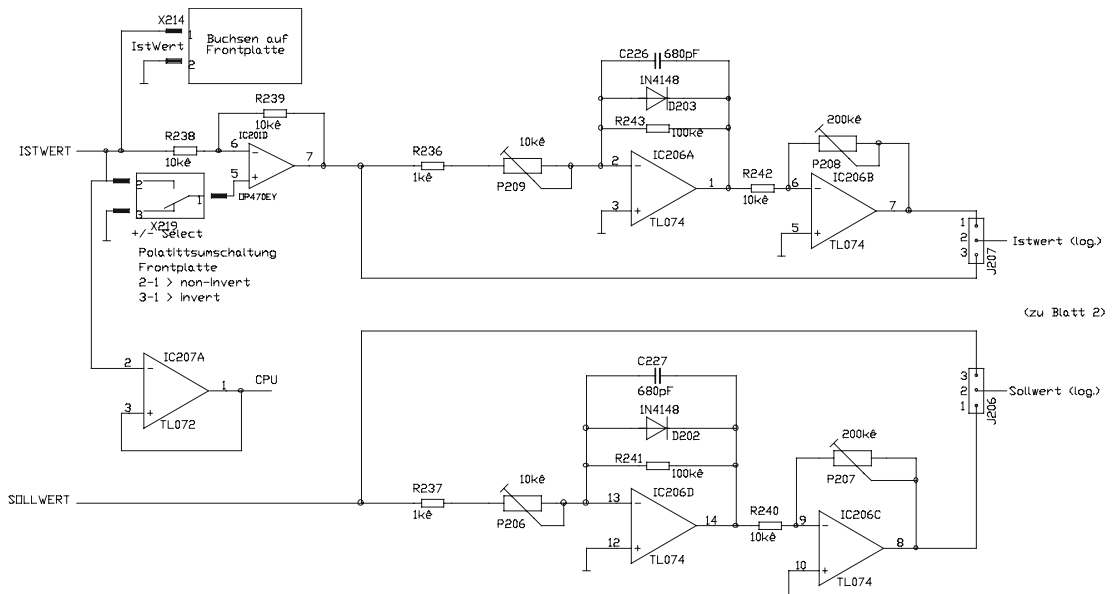


Abb. 3: Schaltplan UHV-RTM: PID-Regler (Logarithmierer)

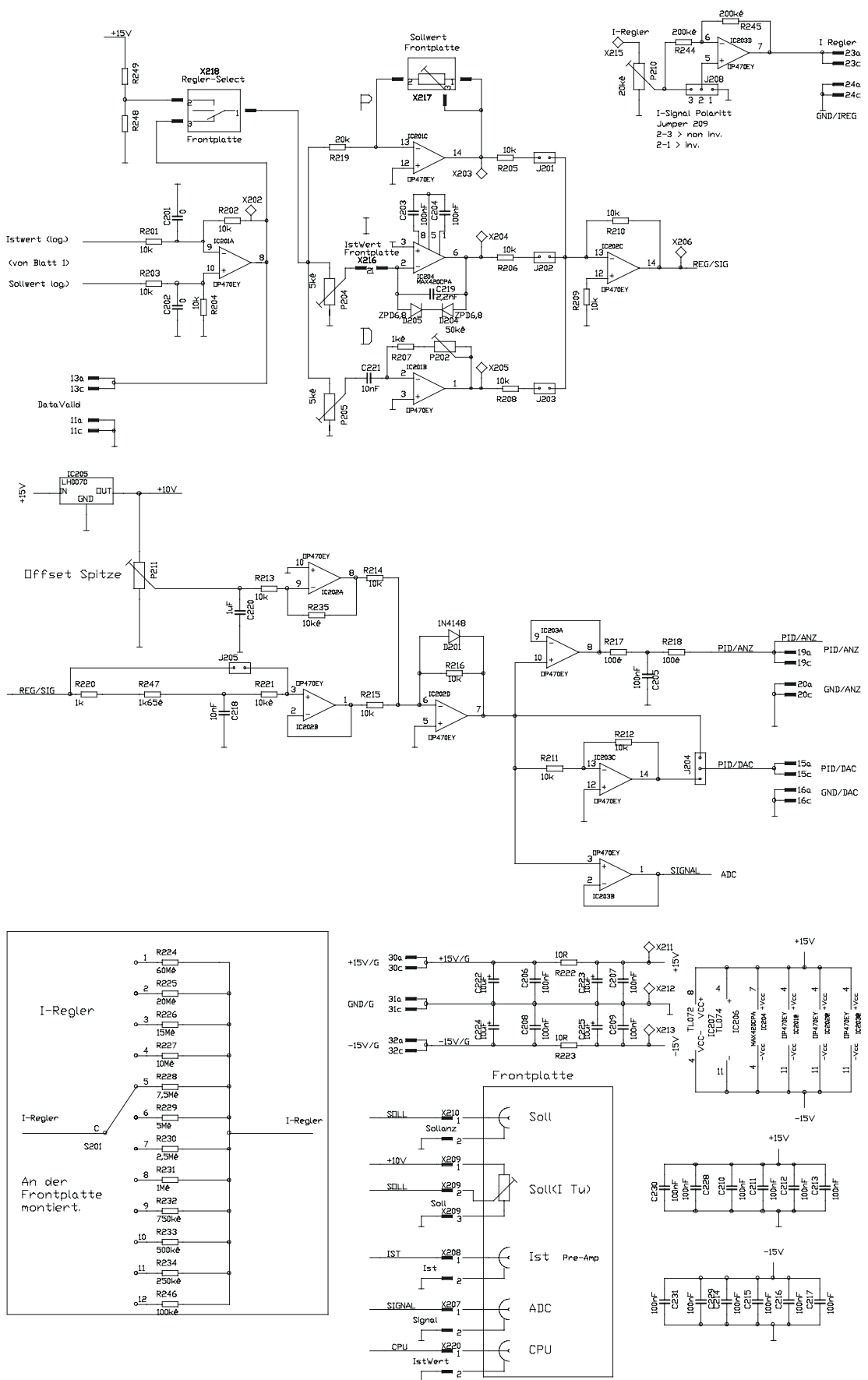


Abb. 4: Schaltplan UHV-RTM: PID-Regler

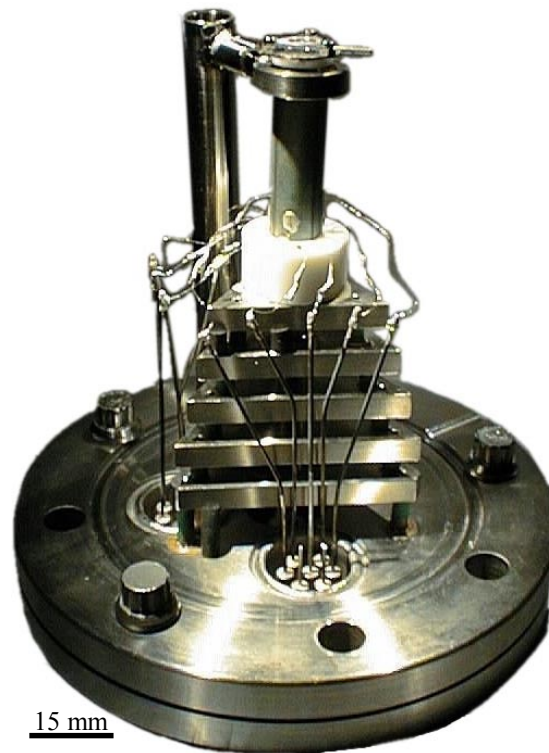


Abb. 5: UHV-RTM-Meßkopf: CF16-Flansch, Metallplatten, Röhrenaktuator, Probenträger



Abb. 6: Aufbau zur Kalibrierung des RTM-Rasteraktuator mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops

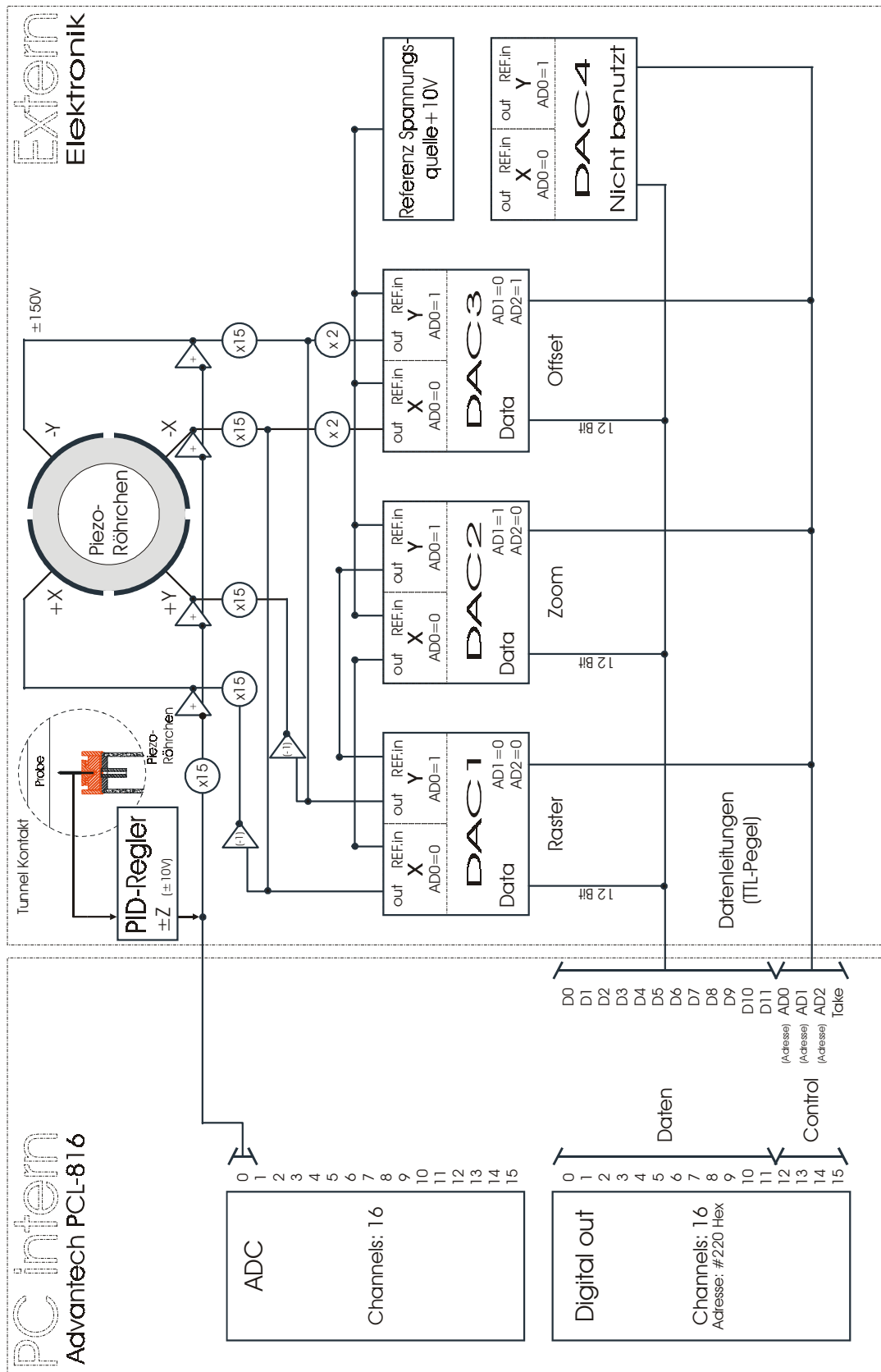


Abb. 7: Schaltplan UHV-RTM: DAC zur Rastersignalgenerierung und Mischung mit dem z-Signal (Blockschaltbild)

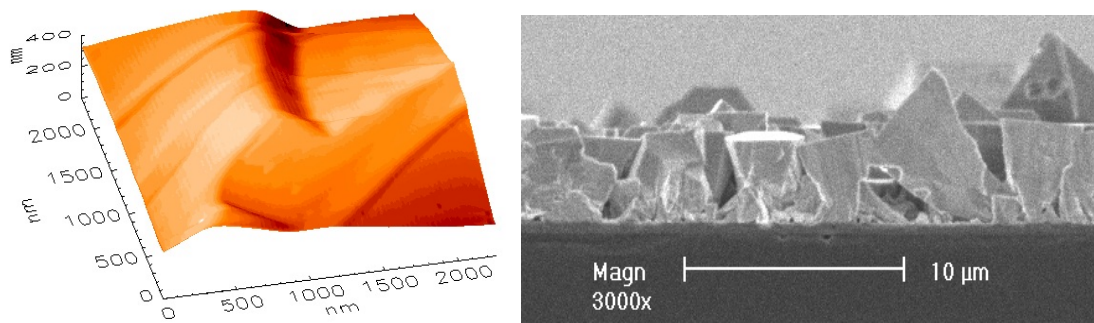


Abb. 8: RKM, REM: Oberfläche einer GaN-Schicht auf kubischem SiC (Beleuchtungsdarstellung, Querschnittsaufnahme, Probe 3C-SiC/GaN)

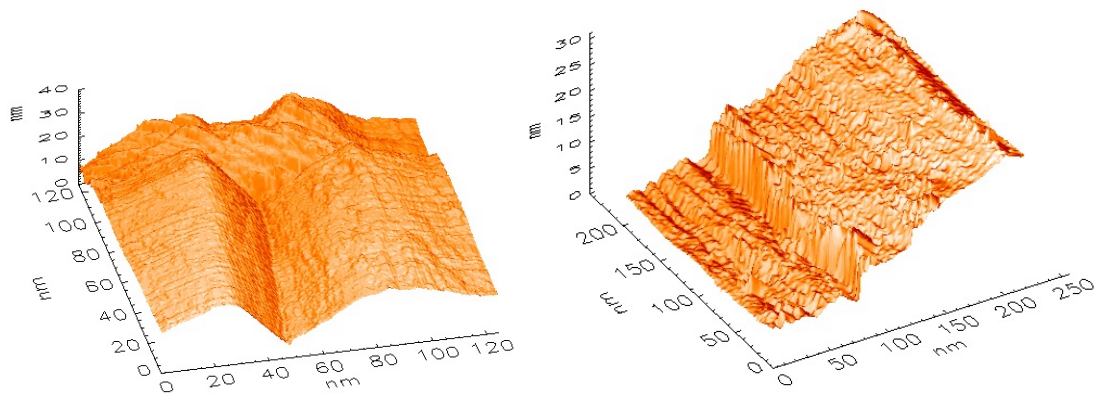


Abb. 9: RTM: Oberfläche einer GaN-Schicht auf kubischem SiC, Stufen 0.5-4 nm, Einheitszellen von hexagonalem GaN (Beleuchtungsdarstellung, Probe 3C-SiC/GaN, $U_P = -0.6 V$, $I = 0.200 nA$)

Nr.# /Name	Substrat/Schicht	Herstellung
S24-2	Saphir/GaN (8.7μm)	LPCVD
S9-2	Saphir/GaN (15.7μm)	LPCVD
S5-2	Saphir/GaN (4.9μm)	LPCVD (ohne Nukl.-Schicht)
G25-2b	Saphir/GaN (?μm, nicht meßbar!)	LPCVD
Aixtron	Saphir/GaN (1.97μm, Si dotiert)	MBE
WS 1	Saphir/GaN (1μm, Si dotiert)	MBE
ELOG	Saphir/Si/GaN	MOCVD
220699	Saphir/GaN/Ga-face	MBE
S31-2	Saphir/GaN/Ga-face/GaN	MBE/LPCVD
S27-1	Saphir/GaN/Ga-face/GaN	MBE/LPCVD
010799	GaN/N-face	MBE
S31-1	GaN/N-face/GaN	MBE/LPCVD
S27-2	GaN/N-face/GaN	MBE/LPCVD
SiC	3c-SiC/GaN	LPCVD
S7-1	Freies Gan oben (41.3 μm)	LPCVD
S7-1	Freies Gan unten (Substratseite)	LPCVD
G10-2	Saphir/GaN (0.23 μm)	LPCVD

Abb. 10: Übersicht der gemessenen GaN-Proben

Abkürzungsverzeichnis

ADC	Analog D igital C onverter
CBED	Convergent B eam E lectron D iffraction
CC-RTM	Constant C urrent-RTM
CFM-RTM	Constant F orce M ode
CHM-RKM	Constant H eight M ode
CH-RTM	Constant H eight-RTM
CM-RKM	Contact M ode
DAC	D igital A nalog C onverter
DC	D irect C urrent
EDS	E nergy D ispersive X - R ay S pectroscopy
ELOG	E pitaxial L ateral O vergrowth of GaN
ESCA	E lectron S pectrometry for C hemical A nalysis
FCC	F ace C entered C ubic
FIM	F eldionen m ikroskop
HCP	H exagonal C losed P ackage
HOPG	H ighly O rientated P orolytic G raphite
HRTEM	H igh R esolution T ransmission E lectron M icroscope
HVPE	H ydride V apor P hase E pitaxy
IDL	I nteractive D ata L anguage
LACBED	L arge A ngle C onvergent B eam E lectron D iffraction
LPCVD	L ow P ressure C hemical V apor D eposition
MBE	M olecular B eam E pitaxy
MFM	M agnetic F orce M icroscope
MOVPE	M etal O rganic V apor P hase E pitaxy
NC-RKM	N on C ontact-RKM
PL	P hoto L uminescence
RA	R elative A bbreviation (Statistik: relative Abweichung)
REM	R asterelektronen m ikroskop
RKM	R asterkraft m ikroskop
RMS	R oot M ean S quare (Statistik: mittlere quadratische Abweichung)
RTM	R astertunnel m ikroskop

SCaM	Scanning Capacitance Microscope
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SNOM	Scanning Near Field Optical Microscope
SThM	Scanning Thermal Microscope
SXM	Scanning X-Mode Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

Literaturverzeichnis

- [Abe 97] Abernathy, C.R., "Growth of Group-III Nitrides from Molecular Beam Epitaxy in Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices", *GaN and Related Materials*, Vol. 2, Ed.: S. J. Pearton, OPA, Amsterdam (1997): 11
- [Alb 88] Albrecht, T.R., Quate, C.F., "Atomic Resolution with the Atomic Force Microscope on Conductors and Nonconductors", *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988): 271-274
- [Ama 89] Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., Akasaki, I., "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)", *Jap. J. Appl. Phys.* 28 (1989): L2112-L2114
- [Amb 96] Ambacher, O., S. Brandt, M., Dimitrov, R., Metzger, T. Stutzmann, M. Fischer, R. A., Miehr, A., Bergmaier, A. Dollinger, G., "Thermal Stability and Desorption of Group III Nitrides Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition", *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996): 3532-3542
- [Amb 00] Ambacher, O., "*Piezoelektrische un spontane Polarisation in Gruppe-III-Nitriden*", Habilitationsschrift, Walter Schottky Institut München (2000)
- [Ang 96] Angerer, H., Ambacher, O., Dimitrov, R., Metzger, Th., Rieger, W., Stutzmann, M., "PEMBE-Growth of Gallium Nitride on (0001) Sapphire: A comparison to MOCVD grown GaN", *MRS, Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, Vol.1 (1996): Article 15
- [Asi 96] Asikainen, T., Ritala, M., Leskela, M., Prohaska, T., Friedbacher, G., Grasserbauer, M., "AFM and STM Studies on In₂O₃ and ITO Thin Films Deposited by Atomic Layer Epitaxy", *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996): 91-98
- [Bac 95] Bach, C., "*Untersuchung zum Einfluß von Adsorbaten auf den Reibungskontrast in der Kraftmikroskopie*". Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik Gießen (1995)
- [Bai 92] Bai, C., "*Scanning Tunneling Microscopy and its Application*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1992
- [Bar 61] Bardeen, J., "Tunneling From a Many-Particle Point of View", *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961): 57-59
- [Bar 84] Baratoff, A., "Theory of Scanning Tunneling Microscopy – Methods and Approximations", *Physica B* 127 (1984): 143-150
- [Beg 78] Begishev, A.R., Galiev, G.B., Ignat'ev, A.S., Mokerov, V.G. et al. , "Influence of deviations from the crystal lattice periodicity on the semiconductor-metal phase transition in vanadium dioxide", *Soviet Physics – Solid State* 20 (1978):951-955

- [Ben 98] Stollenwerk, "Dependence of Film and Thickness on Optical and Electrical Properties of ITO-Metal-ITO Multilayers", *Thin Solid Films* 326 (1998): 67-71
- [Bet 96] Bettner, C., "Aufbau eines Rasterkraftmikroskops zur Analyse von geätzten Kernspuren". Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut Gießen (1996)
- [Bin 82a] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., "Tunneling Through a controllable vacuum gap" *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982):178-180
- [Bin 82b] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., "Vacuum Tunneling" *Physica* 109&110B (1982): 2075-2077
- [Bin 82c] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy". *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982): 57-61
- [Bin 82d] Binnig, G., Rohrer, H. "Scanning Tunneling Microscopy". *Helv. Phys. Acta* 55 (1982): 726-735
- [Bin 83a] Binnig, G., Rohrer, H., "Scanning Tunneling Microscopy", *Surf. Sci.* 126 (1983): 236-244
- [Bin 83b] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E. "7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space". *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983): 120-123
- [Bin 84a] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E. "Real-Space Observation of the Reconstruction of Au(100)". *Surf. Sci.* 144 (1984): 321-335
- [Bin 84b] Binnig, G., Garcia, N., Rohrer, H., Soler, J.M., Flores, F., "Electron-Metal-Surface Interaction Potential with Vacuum Tunneling: Observation of The Image Force", *Phys. Rev. B* 30 (1984): 4816-4818
- [Bin 86a] Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, Ch. "Atomic Force Microscope". *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986): 930-933
- [Bin 86b] Binnig, G., Smith, D.P.E. "Single-tube three-dimensional scanner for scanning Tunnelling microscopy". *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986): 1688-1689
- [Bin 86c] Binnig, G., Fuchs, H., Gerber, Ch., Rohrer, H., Stoll, E., Tosatti, E., "Energy-Dependent State Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy", *Europhys. Lett.* 1 (1986): 31-36
- [Bin 86d] Binnig, G., Ch., Rohrer, "Scanning Tunneling Microscopy", *IBM J. Res. Dev.* 30 (1986): 355-369
- [Bin 87] Binnig, G., Gerber, Ch., Stoll, E., Albrecht, T.R., Quate, C.F., "Atomic Resolution with Atomic Force Microscope", *Europhys. Lett.* 3 (1987): 1281-1286
- [Bra 92] Brandt, S., "Datenanalyse: mit statistischen Methoden und Computerprogrammen", 3. Aufl., Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich: BI-Wiss.-Verl., 1992
- [Brä 95] Bräunel, T., "Parallele Bildverarbeitung", Bonn, Paris [u.a.]: Addison-Wesley, 1995

- [Bry 86] Bryant, A., Smith, D.P., Quate, C.F., "Imaging in Real Time with the Tunneling Microscope", *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986): 832-843
- [Bry 87] Bryant, P.J., Kim, H.S., Zheng, Y.C., Yang, R., "Technique for Shaping Scanning Tunneling Microscope Tips", *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987): 1115
- [Bur 99a] UHV-Katalog (Inchworm Motors), Fa. *Burleigh Instruments*, New York (1999)
- [Bur 99b] Burkhardt, W., "SIMS-Untersuchungen an modernen Ahlbleitern: GaN und VO₂", Dissertation, I. Physikalisches Institut Gießen (1999)
- [Che 92] Chen, C.J., "Electromechanical Deflections of Piezoelectric Tubes with Quartered Electrodes", *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992): 132-134
- [Che 96] Chen, C.J., "Unified Perturbation Theory for STM and SFM", *Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*, 2. Ausgabe, Springer Verlag (1996): 141-177
- [Che 97a] Cherns, D., Young, W.T., Ponce, F.A., "Characterisation of Dislocations, Nanopipes and Inversion Domains in GaN by Transmission Electron Microscopy", *Materials Science and Engineering B50* (1997): 76-81
- [Che 97b] Cherns, D., Young, W.T., Stedds, J.W., Ponce, F.A., Nakamura, S., "Observation of Coreless Dislocations in α -GaN", *J. Crystal Growth* 178 (1997): 201-206
- [Cho 83] Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K., "Transparent Conductors – A Status Review", *Thin Solid Films* 102 (1983): 1-46
- [Chr 99] Christmann, T. "Herstellung und Charakterisierung transparenter Metalloxide: VO₂ und ZnO", Dissertation, I. Physikalisches Institut Gießen (1999)
- [Chu 92] Chu-Nan Chang, Chuhn-Chuh Chen, Huey-Fen Liu., "The Compton profiles of vanadium oxides.", *Journal of Physics: Condensed Matter* 4 (1992):10445-10452
- [Dau 96] Daudin, B., Rouviere, Arley, M., "Polarity Determination of GaN by Ion Channeling and Convergent Beam Electron Diffraction", *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996): 2480-2482
- [Daw 87] Dawydow, A.S., "Quantenmechanik" 7. Aufl., Hrsg. Rompe, R., Schmutzer, E., Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1987
- [Dem 86] Demuth, J.E., Hamers, R.J., Tromp, R.M., Welland, M.E., "A Scanning Tunneling Microscope for Surface Science Studies", *IBM J. Res. Dev.* 30 (1986): 396-402
- [Det 92] Detchprohm, T., Amano, H., Hiramatsu, K., Akasaki, I., "Hydrid Vapour Phase Epitaxial Growth of High Quality GaN Film Using a ZnO Buffer", *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992): 2688-2690
- [Dom 98] Domke, C., "Untersuchungen der Kristallgitterdefekte und der Kompensationsmechanismen in hoch siliziumdotiertem GaAs mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie", Dissertation, IMI Forschungszentrum Jülich (1998)

- [Doy 96] Doyen, G., "The Scattering Theoretical Approach to the Scanning Tunneling Microscope", *Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*, Springer Verlag (1996): 49-76
- [Dür 86] Dürig, U., Gimzewski, J.K., Pohl, D.W., "Experimental Observation of Forces Acting during Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986): 2403-2406
- [Eas 70] Eastman, D.E., "Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals", *Phys. Rev. B* 2 (1970):1-2
- [Ele 96] Vollmer, Springer, "*Fachkunde Elektrotechnik*", 21. Aufl., Budapest: Europa-Lehrmittel Nourney, 1996
- [Els 99] Elsner, J., Haugk, M., Gutierrez, R., Frauenheim, T., "*The interaction of oxygen with threading edge and screw dislocations in GaN*", Internet-Recherche 1999 / Institut f. Theoret. Physik III, TU Chemnitz
- [Ena 94] Enachescu, M., "*Scanning Tunneling Microscopy Studies of Light-Emitting Porous Silicon and Construction of Special-Purpose Tunneling Microscope*", Dissertation, Physik-Department E16, Technische Universität München (1994)
- [Erl 88] Erlandsson, R., McClelland, G.M., Mate, C.M., Chiang, S., "Atomic Force Microscopy Using Optical Interferometry", *J. Vac. Sci. Technol.* A 6 (1988): 266-270
- [Esa 57] Esaki, L., "New Phenomenon in narrow Germanium p-n Junctions", *Phys. Rev.* 109 (1958): 603-604
- [Fas 98] Fasol, G., "Blauer GaN-Laser: Markteinführung in Sicht", *Phys. Bl.* 54 (1998): 19
- [Fee 87a] Feenstra, R.M., Stroscio, J., Fein, A.P., "Tunneling Spectroscopy of the Si(111)2 x 1 Surface", *Surf. Sci.* 181 (1987): 295-306
- [Fee 87b] Feenstra, R.M., Stroscio, J.A., Tersoff, J., Fein, A.P., "Atom-Selective Imaging of the GaAs(110) Surface", *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987): 1192-1195
- [Fee 89] Feenstra, R.M., "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Gold on the GaAs(110) Surface", *J. Vac. Sci. Technol.* B 7 (1989): 925-930
- [Fer 85] Ferrante, J., Smith, J.R., "Theory of the Bimetallic Interface", *Phys. Rev. B* 31 (1985): 3427-3434
- [Fow 28] Fowler, R.H., Nordheim, L.W., "Electron Emission in Intense Electric Fields", *Proc. R. Soc. Lond.* A119 (1928): 173-181
- [Fra 51] Frank, F.C., "Capillary Equilibria of Dislocated Crystals", *Acta Cryst.* 4 (1951): 497-501
- [Fra 99] Franke, S., "*Charakterisierung von halbleitenden Dünnschichtsystemen mit dem Rasterkraftmikroskop*", Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut Gießen (1999)

- [Fra 00] Franke, S., I. Physikalisches Institut Gießen, Persönliche Mitteilungen (2000)
- [Gar 83] Garcia, N., Ocal, C., Flores, F., "Model Theory for Scanning Tunneling Microscopy: Application to Au(110)(1x2)", *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983): 2002-2005
- [Gel 93] Gelmont, B., Kim, K., Shur, M., "Monte Carlo Simulation of Electron Transport in Gallium Nitride", *J. Appl. Phys.* 74 (1993): 1818-1821
- [Ger 86] Gerber, Ch., Binnig, G., Fuchs, H., Marti, O., Rohrer, H., "Scanning Tunnelling microscope combined with a scanning electron microscope", *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986): 221-224
- [Gia 60] Giaever, I., "Energy Gap in Superconducting Measured by Electron Tunneling", *Phys. Rev. Lett.* 5 (1960): 147-148
- [Göd 90] Göddenhenrich, T., Lemke, H., Hartmann, U., Heiden, C., "Force Microscope with Capacitive Displacement Detection", *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990): 383-387
- [Göd 94] Göddenhenrich, T., Müller, S., Heiden, C., "A Lateral Modulation Technique for Simultaneous Friction and Topography Measurements with the Atomic Force Microscope", *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994): 2870-2873
- [Gri 93] Griffith, J.E., Grigg, D.A., "Dimensional Metrology with Scanning Probe Microscopes", *J. Appl. Phys.* 74 (1993): R83-R109
- [Guc 95] Guckenberger, R., Hartmann, T., Wiegräbe, W., Baumeister, W., "The Scanning Tunneling Microscope in Biology", *Scanning Tunneling Microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques*, 2nd Edition, Springer Verlag (1995): 51-98
- [Hab 89] Haberbäcker, P., "*Digitale Bildverarbeitung: Grundlagen und Anwendungen*", 3., überarb. Aufl., München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1989
- [Ham 97] Hamdani, F., Botchkarev, A.E., Tang, H., Kim, W., Morkoc, "Effect of Buffer Layer and Substrate Surface Polarity on the Growth by molecular Beam Epitaxy of GaN on ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997): 3111-3113
- [Han 85] Hansma, P.K., "Squeezable Electron Tunneling Junctions", *Bull. Am. Phys. Soc.* 30 (1985): 251
- [Han 87] Hansma, P.K., Tersoff, J., "Scanning Tunneling Microscopy", *J. Appl. Phys.* 61 (1987): R1-R23
- [Har 86] Harootunian, A., Betzig, E., Isaacson, M., Lewis, A., "Super-Resolution Fluorescence Near-Field Scanning Optical Microscope", *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986): 674-676
- [Hei 89] Heil, J., "*Technik und Anwendung der Rastertunnelmikroskopie und Kraftmikroskopie*", Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Farnkfurt/M (1989)
- [Hie 92] Hiesgen, R., Meissner, D., "Problems of Roughness Measurements Using STM", *Ultramicroscopy* 42-44 (1992): 1403-1411

- [Hig 93] Higuchi, M., Uekusa, S., Nakano, R., Yokogawa, K., "Micrograin Structure on Electrical Characteristics of Sputtered Indium Tin Oxide Films", *J. Appl. Phys.* 74 (1993): 6710-6713
- [Hir 93] Hiramatsu, K., Detchprom, T. Akasaki, I., "Relaxation Mechanism on Thermal Stress in the Heterostructure of GaN on Sapphire by Vapour Phase Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993): 1528-1533
- [Hof 00] Hofmann, D.M., Meyer, B.K., Ekimov, A.I., Merkulov, I.A., Efros, A.L., Rosen, M., Counino, G., Gacoin, T., Boilot, J.P., "Giant Internal Magnetic Fields in Mn Doped Nanocrystal quantum dots", *Sol. St. Comm.* 114 (2000): 547-550
- [Hur 71] Hurlbut, C. S. jr., "*Dana's Manual of Mineralogy*", John Wiley & Sons Inc., 18th Edition (1971): 441
- [Iph 00] IPHT Jena, "SXM-Cantilever", <http://www.ipht-jena.de/abt32/afmcant.html> (17.2.2000)
- [Ish 93] Ishida, T., Kobayashi, H., Nakato, Y., "Structures and Properties of Electron-Beam-Evaporated Indium Tin Oxide Films as Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Work-Function Measurements", *J. Appl. Phys.* 73 (1993): 4344-4350
- [Isr 71] Israelachvili, J., "Interferometric Method for Determining Refractive Index and Thickness of Thin Films", *Nature (Phys. Sci.)* 229 (1971): 85-86
- [Isr 72] Israelachvili, J. N., Tabor, D., "Measurement of van der Waals Dispersion Forces in the Range 1.4 to 130 nm", *Nature (Phys. Sci.)* 236 (1972): 106
- [Isr 76] Israelachvili, J. N., Adams, G.E., "Direct Measurement of Long Range Forces Between Two Mica Surfaces in Aqueous KNO₃ solutions", *Nature* 262 (1976): 774-776
- [Kan 98] Kang, J., Ogawa, T., "Materials in Nanopipes of Undoped GaN", *J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 1, January (1999)
- [Kap 97] Kapolnek, D., Keller, S., Vetry, R., Underwood, R. D., Kozodoy, P., Den Baars, S. P., Mishra, U. K., "Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997): 1204-1206
- [Kas 97] Kasiviswanathan, S., Srinivas, V., Kar, A.K., Mathur, B.K., Chopra, K.L., "Observation of Deviation of Electronic Behavior of Indium Tin Oxide Film at Grain Boundary Using Scanning Tunneling Microscope", *Sol. St. Comm.* 101 (1997): 831-834
- [Kat 91] Kato, K., Kusunoki, T., Tekenaka, C., Tanahashi, T., Nakajima, K., "Reduction of Dislocations in InGaAs Layer on GaAs using Epitaxial Lateral Growth", *J. Crystal Growth* 115 (1991): 174-179
- [Kel 99] Kelly, M. K., Vaudo, R. P., M. Phanse, V., Görgens, L., Ambacher, O., Stutzmann, M., "Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999): L217 – L219

- [Kim 99] Kim, S.-S., Choi, S.-Y., Park, C.-G.; Jin, H.-W., "Transparent Conductive ITO Thin Films Through the Sol-Gel Process Using Metal Salts", *Thin Solid Films* 347 (1999):155-160
- [Klö 00] Klöppel, A., Kriegseis, W., Meyer, B.K., Scharmann, A., Daube, C., Stollenwerk, J., Trube, J., "Dependence of the Electrical and Optical Behavior of ITO-Silver-ITO Multilayers on the Silver Properties", *Thin Solid Films* 365 (2000): 139-146
- [Kop 93] Kopitzki, K., "Einführung in die Festkörperphysik", 3. Aufl., Teubner Verlag Stuttgart (1993): 55-61
- [Koy 97] Koynov, S., Topf, M., Fischer, S., Meyer, B.K., Radiojkovic, P., Hartmann, E., Liliental-Weber, Z., "Structural investigations of GaN grown by low-pressure chemical vapor deposition on 6H-SiC and Al₂O₃ from GaCl₃ and NH₃", *J. Appl. Phys.* 82 (1997): 1890-1895
- [Kuk 89] Kuk, Y., Silverman, P.J., "Scanning Tunneling microscope instrumentation", *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989): 165-185
- [Lan 85] Lang, N.D., "Vacuum Tunneling Current from an Adsorbed Atom", *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985):230-233 (E2925)
- [Lan 86b] Lang, N.D., "Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986):1164-1167
- [Lan 86c] Lang, N.D., "Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. B* 34 (1986): 5947-5950
- [Lan 96] "Electron Tunneling at Surfaces", *Landolt-Börnstein, New Series III/24d*, Springer Verlag Heidelberg, New York (1996): 342-402
- [Lat 91] Latz, R., Michael, K., Scherer, M., "High Conducting Large Area Indium Tin Oxide Electrodes for Displays Prepared by DC Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991): L149-L151
- [Lei 98] Leinhos, T., Stopka, M., Österschulze, E., "Micromachined Fabrication of Silicon Cantilevers with in the Tip Integrated Schottky Diodes", *Appl. Phys. A* 66 Part 1 Suppl. (1998): 65-69
- [Les 95] Leszczynski, M., Suski, T., Perlin, P., Teisseyre, H., Grzegory, I., Bockowski, M., Jun, J., Porowski S., Major, J., "Lattice Constants, Thermal Expansion and Compressibility of Gallium Nitride", *J. Phys. D* 28 (1995): A149-A153
- [Lil 97] Liliental-Weber, Z., Chen, Y., Ruvimov, S., Washburn, J., "Formation Mechanism of Nanotubes in GaN", *Physical Review Letters* 79 (1997): 2835-2838
- [Lil 98] Liliental-Weber, Z., Ruvimov, S., Swider, W., Kim, Y., Washburn, J., Nakamura, S., Kern, R.S., Chen, Y., Yang, J.W., "Role of Dopants and Impurities on Pinhole Formation; Defects formed at InGaN/GaN and AlGaIn/GaN Quantum Wells", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 482* (1998): 375-380
- [Mam 86] Mamin, H.J., Ganz, E., Abraham, D.W., Thomsen, R.E., Clarke, J., "Contamination-Mediated Deformation of Graphite by the Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. B* 34 (1986): 9015-9018

- [Mar 87a] Martin, Y., Williams, C.C., Wickramasinghe, H.K., "Atomic Force Microscope-Force Mapping and Profiling on a Sub 100-Å scale", *J. Appl. Phys.* 61 (1987): 4723-4729
- [Mar 87b] Martin, Y., Wickramasinghe, H.K., "Magnetic Imaging by "Force Microscopy" with 1000 Å Resolution", *Appl. Phys. Lett* 50 (1987): 1455-1457
- [Mar 88] Martin, Y., David, W.A., Wickramasinghe, H.K., "High-Resolution Capacitance Measurements and Potentiometry by Force Microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988): 1103-1105
- [Mer 63] Merwe, J. H.: „Crystal Interfaces, Part I – Semi-Infinite Crystals“, *J. Appl. Phys.* 34 (1963): 117
- [Mey 88] Meyer, G., Amer, N.M., "Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988): 1045-1047
- [Mey 89] Meyer, E., Heinzlmann, H., Grütter, P., Jung, T., Hidber, H.-R., Rudin, H., Güntherodt, H.-J., "Atomic Force Microscopy for the Study of Tribology and Adhesion", *Thin Solid Films* 181 (1998): 527-544
- [Mey 90] Meyer, G., Amer, N.M., "Optical-Beam-Deflection Atomic Force Microscopy: The NaCl (001) Surface", *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990): 2100-2101
- [Mic 99] Persönliche Mitteilung vom 14.04.99, Dipl. Ing. P.Maitrot, Fa. *Microplan, Am Holzbrunnen 4, D-66121 Saarbrücken*
- [Mor 83] Moreland, J., Alexander, S., Cox, M., Sonnenfeld, R., Hansma, P.K., "Squeezable Electron Tunneling Junctions", *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983): 387-388
- [Mor 84] Moreland, J., Hansma, P.K., "Electromagnetic Squeezer for Compressing Squeezable Electron Tunneling Junctions", *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984): 399-403
- [Mox 99] SPM Calibration Sample 300-1D, Datenblatt, Advanced Surface Microscopy, Inc., Indianapolis, USA (1999)
- [Mül 51] Müller, E. W., "Das Feldionenmikroskop", *Z. Physik* 131 (1951): 136-142
- [Nak 95] Nakamura, S., Senoh, M., Nagahama, S., Iwasa, N., Yamada, T., Matsushita, T., Kiyoku, H., Sugimoto, Y., "InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, 35 (1996): L74-L76
- [Nan 90] Naniwae, A. Itho, S., Amano, H., Itho, K., Hiramatsu, K., Akasaki, J., *J. Crystal Growth* 99 (1990): 381
- [Nan 00] NANOSENSORS GmbH, Wetzlar, "POINTPROBE®Silicon-AFM-Sensor", <http://www.nanosensors.com/gendesc.htm> (17.2.2000)
- [Nic 74] Nickl, J.J., Just, W., Bertinger, R., "Preparation of Epitaxial Galliumnitride", *Mat. Res. Bull.* 9 (1974): 1413-1417

- [Nie 00] Niessner, Wolfgang " *Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie an Gruppe-III-Nitriden und Übergangsmetall-Oxiden*", Dissertation, I. Physikalisches Institut Gießen (2000)
- [Nog 96] Noguera, C., "Spectroscopic Information in Scanning Tunneling Microscopy", *Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*, Springer Verlag (1996): 49-76
- [Nol 94] Nolting, W., "Theoretische Physik 5. – Quantenmechanik Teil 1", 2. Aufl., Ulmen: Zimmermann-Neufang, 1994
- [Oka 87] Okano, M., Kajimura, S., Wkiyama, S., Sakai, F., Mizutani, Ono, M. "Vibration Isolation for Scanning Tunneling Microscopy". *J. Vac. Sci. Technol. A*5 (1987): 3313-3320
- [Opp 28] Oppenheimer, J.R., "Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects", *Phys. Rev.* 13 (1928): 66-81
- [Osh 92] Oshio, T., Sakai, Y., Moriya, T., Ehara, S., "STM study of transition-metal oxide.", *Ultramicroscopy* 42-44 (1992):744-748
- [Oya 92] Oyama, T., Hashimoto, N., Shimizu, J., Akao, Y., Kojima, H., Aikawa, K. Suzuki, K., "Low resistance indium tin oxide films on large scale glass substrate", *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992): 1682-1686
- [Pic 99] PI Ceramic GmbH, 07589 Lederhose, Piezokeramischer Röhren-aktuator, Datenblatt Piezokeramik, 1999
- [Poh 84] Pohl, D.W., Denk, W., Lanz, M., "Optical Stethoscopy: Image Recording with Resolution $\lambda/20$ ", *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984): 651-653
- [Pon 96a] Ponce, F.A., Bour, D.P., Young, W.T., Saunders, M., Steeds, J.W., "Determination of Lattice, Polarity for Growth of GaN Bulk Single Crystals and Epitaxial Layers", *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996): 337-339
- [Pon 96b] Ponce, F. A., Cherns, D., Young, W. T., Steeds, J. W., Wills, H. H., "Characterization of Dislocations in GaN by Transmission Electron Diffraction and Mmicroscopy Technique", *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996): 770-772
- [Pon 97] Ponce, F.A., "Microstructure of Epitaxial III-V Nitride Thin Films", *GaN and Related Materials*, Vol. 2, Ed.: S. J. Pearton, OPA, Amsterdam (1997): 141-170
- [Pon 98] Ponce, F.A., "Defects and Performance of the III-V Nitrides", *Group III Nitride Semiconductor Compounds: Physics and Applications*, Ed.:B. Gill, Clarendon Press, Oxford (1998): 123-157
- [Por 94] Porowski, S., Jun, J., Perlin, P., Grzegory, I., Teisseyre, H., Suski, T., *Proc. 5th SiC and Related Materials Conf. 1993*, Inst. Phys. conf. Ser. 137 (1994): 369
- [Por 96] Porowski, S., "High Pressure Growth of GaN – New Prospects for Blue Lasers", *J. Crystal Growth* 166 (1996): 583-589
- [Qia 95a] Qian, W., Skowronski, M., Doverspike, K., Rowland, L.B., Gaskill, D.K, "Observation of Nanopipe in a(alpha)-GaN Crystals", *J. Crystal Growth* 151 (1995): 396-400

- [Qia 95b] Qian, W., Rohrer, G.S., Skowronski, M., Doverspike, K., Rowland, L.B., Gaskill, D.K., "Open-core Screw Dislocation in GaN Epilayers Observed by Scanning Force Microscopy and High-Resolution Transmission Electron Microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995): 2284-2286
- [Rau 91] Rauf, I.A., Walls, M.G., "A Comparative Study of Microstructure (in ITO Films) and Techniques (CTEM and STM)", *Ultramicroscopy* 35 (1991): 19-26
- [Rau 93] Raunau, W., "*Untersuchungen des Wachstums und der Struktur von Siliziden mittels Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie*", Dissertation, IGW, Universität Bonn (1993)
- [Rau 95] Rauf, I.A., "A Comparison of Scanning Tunneling Microscopy with Conventional and Scanning Transmission Electron Microscopy Using Tin-Doped Indium Oxide Thin Films", *Surf. Sci.* 325 (1995): L413-L419
- [Rau 98] Rauner, M., "Kraft aus dem Nichts", *Physik. Blätter* 55, Heft 2 (1998): 12
- [Ren 90] Renner, C., Niedermann, P., Kendt, A.D., Fischer, O., "A Vertical Piezoelectric Inertial Slider", *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990): 965-967
- [Roh 87] Rohe, K.-H., *Elektronik für Physiker*, 3. durchges. Aufl., Stuttgart: Teubner, 1987
- [Roh 96] Rohrer, G.S., Payne, J., Qian, W., Skowronski, M., Doverspike, K., Rowland, L.B., Gaskill, D.K., "A Microscopic Evaluation of the Surface Structure of OMVPE Deposited Alpha-GaN Epilayers", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 395 (1996): 381-387
- [Rös 00] Rösel, S. "Herstellung und Untersuchung von heteroepitaktischem Galliumnitrid", Diplomarbeit, I. Physikalische Institut Gießen (2000)
- [Rot 99] Roth, R., "*Investigations of CdSe Nanocrystals for Device Applications*", Dissertation, I. Physikalische Institut Gießen (1999)
- [Roz 68] Rozgonyi, G.A., Hensler, D.H., "Structural and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Thin Films", *The Journal of Vacuum Science and Technology* 5 (1968): 194-199
- [Rug 88] Rugar, D., Mamin, H.J., Erlandson, R., Stern, J.E., Terris, B.D., "Force Microscope Using a Fiber-Optics Displacement Sensor", *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988): 2337-2340
- [San 86] Park, Sang-IL, Quate, C.F., "Tunneling Microscopy of Graphite in Air", *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986): 112-114
- [Sca 95] Wiesendanger, R., Güntherrod, H.J. (Eds.), "Scanning Force Mikroskopy (SFM)", *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg (1995): 99-147
- [Sch 92] Schade, D., "*Entwicklung und Aufbau eines Glasfaserinterferometers zur hochauflösenden Auslenkungsdetektion in einem Rasterkraftmikroskop*", Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Technische Optik (1992)

- [Sch 99] Schwartzkopff, M., "Rastertunnelmikroskopie an II-V-Halbleitern: Nanostrukturierung und lokal angeregte Lumineszenz", Dissertation, Technische Universität München (1999)
- [See 97] Seelmann-Eggebert, M., Weyher, J.L. Obloh, H., Zimmermann, H., Rar, A., Porowski, S., "Polarity of (00.1) GaN Epilayers Grown on a (00.1) Sapphire", *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997): 2635-2637
- [Sel 85] Selloni, A., Carnevali, P., Tosatti, E., Chen, C.D., "Voltage-dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal Surface: Graphite", *Phys. Rev. B* 31 (1985): 2602-2605
- [Sen 90] Denn, H., Loosli, H.R. "Influence of Vibration on NMR-Experiments". *J. Magn. Resonance* 86 (1990): 394-399
- [Shi 90] Shin, S., Suga, S., Taniguchi, M., Fujisawa, M., "Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃", *Physical Review B* 41 (1990):4993-5009
- [Sie 95] Siegenthaler, H., "STM in Electrochemistry", *Scanning Tunneling Microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques*, 2nd Edition, Springer Verlag (1995): 7-49
- [Sim 63] Simmons, J.G., "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", *J. Appl. Phys.* 34 (1963): 1793-1803
- [Sim 64] Simmons, J.G., "Generalized Thermal J-V Characteristics for the Electric Tunnel Effect", *J. Appl. Phys.* 35 (1964): 2655-2659.
- [Sto 84] Stoll, E., "Resolution of the Scanning Tunnel Microscope", *Surf. Sci.* 143 (1984): L411-L416
- [Stu 96] Sturm, H., Stark, W., Bovtoun, V. P., Schulz, E., "Methods for simultaneous measurements of topography and local electrical properties using scanning force microscopy", *Conf. Proc. 9th Intern. Symp. on Electrets (ISE9)*, Shanghai 25.-30.9.96, Eds. X. Zhongfu and H. Zhang: 223-228
- [Tea 83] Teague, E.C., Scire, F.E., Baker, S.M., Jensen, S.W., "Three-Dimensional Stylus Profilometrie", *Wear* 83 (1982): 1-12
- [Tea 86] Teague, E.C., "Room Temperature Gold-Vacuum-Gold Tunneling Experiments", Dissertation 1978, North Texas State University, reprinted in *J. Res. NBS* 91 (1986): 171-233
- [Tek 89] Teckman, E., Ciraci, S., "Atomic Theory of Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. B* 40 (1989): 10286-10293
- [Ter 83] Tersoff, J., Hamann, D.R., "Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983): 1998-2001
- [Ter 85] Tersoff, J., Hamann, D.R., "Theory of the Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. B* 31 (1985): 805-813
- [The 00] Thermometrix Website <http://www.thermometrix.com/spmguide/> (17.2.2000)

- [Tie 93] Tietze, U., Schenk, Ch., "*Halbleiter-Schaltungstechnik*", 10. Aufl., Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer, 1993
- [Tuw 99] Institut für Allgemeine Physik, TU Wien, "The Scanning Tunneling Microscope - What it is and how it works ...", http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/stm_schematic.html (22.10.1999)
- [Top 99] Topf, M. "*Epitaktische Herstellung von Galliumnitrid mit dem Chloridtransport-Verfahren aus der Gasphase*", Dissertation, I Physikalisches Institut, Gießen (1999)
- [Usu 97] Usui, A., Sunakawa, H., Sakai, A., Yamaguchi, A. A., *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997): L899
- [Vol 26] Volmer, M., Weber, A., "Keimbildung in übersättigten Gebilden", *Z. Phys. Chem.* 119 (1926): 277-301
- [Vos 77] Vossen, J.L., "*Physics of Thin Solid Films*", Vol. 9, Hrsg. Haas / Francombe (1977): 1-71
- [Wal 86] Van de Walle, G.F.A., Van Kempen, H., Wyder, P., "Tip Structure Determination by Scanning Tunneling Microscopy", *Surf. Sci.* 167 (1986): L219-L224
- [Wel 93] Weller, H., "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül", *Angew. Chem.* 105 (1993): 43-55
- [Wil 85] Willis, R.F., Payne, M.C., Pethica, J.B., Pashley, M.D., Coombs, J.H., "Vacuum Tunneling Mikroskopie - A Status Report", *Festkörperprobleme XXV* (1985): 699-709
- [Wil 86] Williams, C.C., Wickramasinghe, H.K., "Scanning Thermal Profiler", *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986): 1587-1589
- [Yam 98] Yamaguchi, A.A., Mochizuki, J., "Determination of valence band splitting parameters in GaN", *J. Appl. Phys.* 83 (1998): 4542-4544
- [You 71] Young, R., Ward, J., Scire, F., "Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region", *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971): 922-924
- [You 72] Young, R., Ward, J., Scire, F., "The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography", *Rev. Sci. Inst.* 43 (1972): 999-1011

Danksagung

Für die Aufnahme in das I. Physikalische Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen, die Aufgabenstellung und sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. D. Sc. Dr. h.c. mult. A. Scharmann mein ganz besonderer Dank.

Bei Herrn Prof. Dr. B. K. Meyer bedanke ich mich für die neuen und maßgeblichen Impulse zur Dissertation und die Einführung in die Welt der halbleitenden Materialsysteme.

Herrn Dr. E. Pitt danke ich für die unzähligen fruchtbaren Diskussionen und das sehr gute Arbeitsklima in der Gruppe.

Mein Dank gilt ebenfalls Simon Franke, der sich geduldig meine Probleme angehört hat. Er verstand es, mit der Schilderung von noch schlimmeren Szenarien zu trösten.

Ich danke den am Bau beteiligten Werkstätten, die sich stets bemüht zeigten. Besonders bedanken möchte ich mich bei W. Kuhl, der die fragilen mechanischen Kleinteile schnell fertigen konnte und immer zu spontanen Hilfseinsätzen bereit war.

Für die Herstellung der Proben möchte ich mich bei T. Christmann und S. Rösel bedanken. E. Hartmann danke ich für die Auseinandersetzung mit meinem RTM-Konzept.

Neben den schon erwähnten Personen bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und ganz besonders bei W. Burkhardt, I. Österreicher, H. Höchsmann, W. Kriegseis, D. Meister, D. Musaeus, W. Niessner und A. Polity, die für mich den besonderen Charakter des 2. Stocks entstehen ließen.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich an meine Großmutter richten, die mich immer wieder motivierte und deren Glaube an meine Fähigkeiten unerschütterlich schien.

Und schließlich danke ich meiner Maren, die für die syntaktische und semantische "Qualitätssicherung" verantwortlich zeichnet und liebevoll Pünktchen gesetzt hat.

Literaturindex

[Abe 97]	99	[Bur 99a].....	21	[Gel 93].....	93
[Alb 88].....	23	[Bur 99b]	78, 80, 81	[Ger 86].....	21
[Ama 89]	93	[Che 92].....	66	[Gia 60].....	9, 19
[Amb 00].....	106	[Che 96].....	5	[Göd 90].....	25
[Amb 94].....	93	[Che 97a]	110, 111	[Göd 94].....	59
[Ang 96]	107	[Che 97b].....	113	[Gri 93]	64
[Asi 96]	86, 87	[Cho 83].....	84	[Guc 95]	67
[Bac 95].....	59	[Chr 99]	81	[Hab 89]	54, 55
[Bai 92].....	14, 70	[Dau 96].....	104, 108	[Ham 97].....	104
[Bar 61]	9, 11	[Daw 87].....	7	[Han 85]	67
[Bar 84]	5, 9, 15	[Dem 86].....	21	[Han 87]	14
[Beg 78].....	79	[Det 92].....	96	[Har 86].....	26
[Ben 98].....	85	[Dom 98]	68	[Hei 89].....	5, 21, 22
[Bet 96].....	19, 59	[Doy 96]	5	[Hie 92].....	86, 87
[Bin 82a].....	20	[Dür 86]	23	[Hig 93].....	88
[Bin 82b]	20	[Eas 70].....	7	[Hir 93]	99
[Bin 82c].....	20, 21, 67	[Ele 96]	44	[Hof 00].....	92
[Bin 82d]	20, 63	[Els 99]	114	[Hon 98].....	110
[Bin 83a].....	18	[Ena 94]	18	[Hur 71].....	77
[Bin 83b]	20	[Erl 88]	25	[Iph 00]	59
[Bin 84a].....	76	[Esa 57].....	19	[Ish 93].....	87
[Bin 84b]	13	[Fas 98].....	102	[Isr 71].....	22
[Bin 86a].....	22, 58	[Fee 87a].....	18	[Isr 72].....	21
[Bin 86b]	21, 37	[Fee 87b].....	68	[Isr 76].....	21
[Bin 86c].....	68	[Fee 89].....	13, 17	[Kan 98]	114
[Bin 86d]	18	[Fer 85]	69	[Kap 97]	102
[Bin 87]	23	[Fow 28]	8, 19	[Kas 97].....	86
[Bra 92]	56	[Fra 00].....	96	[Kat 91].....	102
[Brä 95]	54	[Fra 51]	111, 112	[Kel 99].....	100
[Bry 86].....	67	[Fra 99]	59, 81, 84, 97	[Kim 99].....	85, 86
[Bry 87].....	64	[Gar 83]	5, 8, 15	[Klö 00].....	85

[Kop 93]	110	[Nol 94]	11	[See 97].....	106
[Koy 97] ..	99, 111, 114	[Oka 87].....	35	[Sel 85].....	13
[Kuk 89]	17	[Opp 28]	9	[Sen 90].....	29
[Lan 85].....	14	[Osh 92].....	80	[Shi 90]	80
[Lan 86b].....	13, 14	[Oya 92].....	84	[Sie 95].....	67
[Lan 86c]	13, 18	[Pic 99]	66, 74	[Sim 63]	8
[Lat 91].....	88	[Poh 84]	26	[Sim 64]	8
[Lei 98].....	26	[Pon 96a]	108	[Sto 84]	16
[Les 95]	104	[Pon 96b]	110, 111	[Stu 96]	26, 36
[Lil 97] ..	112, 113, 114	[Pon 97]	104	[Tea 83].....	58
[Lil 98]	114	[Pon 98] ..	106, 111, 113	[Tea 86].....	21
[Mam 86].....	67	[Por 94].....	93	[Tek 89].....	68
[Mar 87a].....	24	[Por 96].....	99	[Ter 83]	9, 11, 15
[Mar 87b]	26	[Qia 95a] ..	110, 111, 112	[Ter 85]	12, 14, 15
[Mar 88]	22	[Qia 95b].....	110, 113	[The 00].....	66
[Mer 63]	95	[Rau 91].....	86	[Tie 93]	43, 44
[Mey 88].....	23	[Rau 93].....	7	[Top 99]	99
[Mey 89].....	24	[Rau 95].....	87	[Tuw 99]	27
[Mey 90].....	25	[Rau 98].....	69	[Usu 97]	103
[Mic 99].....	30	[Ren 90].....	21	[Vol 26].....	95
[Mor 83]	67	[Roh 87].....	43	[Vos 77]	85
[Mor 84]	67	[Roh 96].....	109, 111	[Wal 86]	64, 65
[Mox 99]	72	[Rös 00]	95, 99, 104	[Wel 93].....	91
[Mül 51]	42, 62	[Rot 99].....	91	[Wil 85].....	16
[Nak 95]	93	[Roz 68]	82, 83, 84	[Wil 86].....	26
[Nan 00]	59	[Rug 88].....	24	[Yam 98].....	103
[Nan 90]	95	[San 86]	67	[You 71].....	19
[Nic 74]	94	[Sca 95].....	23	[You 72].....	20
[Nie 00]	80	[Sch 92]	25, 61		
[Nog 96]	4	[Sch 99]	97, 107		